

# Napredne metode sinteze nanokristaliničnoga cerijeva (IV) oksida dopiranoga manganom

---

Ivković, Ivana Katarina

Doctoral thesis / Doktorski rad

2023

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:424835>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-10**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivana Katarina Ivković

**NAPREDNE METODE SINTEZE  
NANOKRISTALINIČNOGA CERIJEVA(IV)  
OKSIDA DOPIRANOGA MANGANOM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja Ivana Katarina Ivković

predala je dana: 2. studenoga 2023. doktorski rad izrađen pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

1. prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2. prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
3. prof. dr. sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Ivane Katarine Ivković, a Fakultetsko vijeće Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na sjednici održanoj dana 20. studenoga 2023. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 12. prosinca 2023.

D e k a n

prof. dr. sc. Ante Jukić



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND  
TECHNOLOGY

Ivana Katarina Ivković

**ADVANCED SYNTHESIS METHODS OF  
NANOCRYSTALLINE MANGANESE-DOPED  
CERIA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivana Katarina Ivković

NAPREDNE METODE SINTEZE  
NANOKRISTALINIČNOGA CERIJEVA(IV)  
OKSIDA DOPIRANOGA MANGANOM

Mentor : prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND  
TECHNOLOGY

Ivana Katarina Ivković

**ADVANCED SYNTHESIS METHODS OF  
NANOCRYSTALLINE MANGANESE-DOPED  
CERIA**

Supervisor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2023.

### **Bibliografski podaci:**

UDK: 546.655.4-31:546.711:620.3:542.973(043.3)

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva u tehnologije, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Broj stranica: 113

Broj slika: 46

Broj tablica: 7

Broj priloga: /

Broj literaturnih referenci: 175

Datum obrane: 12. prosinca 2023.

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, e-mail: [jmacan@fkit.unizg.hr](mailto:jmacan@fkit.unizg.hr)

2. Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, e-mail: [vtomas@fkit.unizg.hr](mailto:vtomas@fkit.unizg.hr)

3. Prof. dr. sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, e-mail: [brnardic@simet.unizg.hr](mailto:brnardic@simet.unizg.hr)

Zamjena: Prof. dr. sc. Gordana Matijašić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, [gmatijas@fkit.unizg.hr](mailto:gmatijas@fkit.unizg.hr)

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na 244. Redovnoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 22. ožujka 2021., te odobrena na 10. Redovnoj elektroničkoj sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu u 352. akademskoj godini (2020./2021.) održanoj 18. svibnja 2021.



## **Životopis mentora**

Stanislav Kurajica [REDACTED] Magistrirao je 1994. a doktorirao 1998. s disertacijom „Kristalizacija faza u sustavima dobivenim sol-gel postupkom“. Od 1991. godine zaposlen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. U zvanje redovitog profesora u trajnom zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana analiza i sinteza procesa te polje druge tehničke znanosti, grana materijali izabran je 2013. godine.

Bio je dekan i prodekan Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u dva mandata te član više vijeća i povjerenstava na Sveučilištu u Zagrebu. Bio je predstojnik Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u više mandata te koordinator studija Kemija i inženjerstvo materijala. Bio je, ili još uvijek jest, član brojnih povjerenstava i odbora pri Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te Sveučilišta u Zagrebu.

S. Kurajica predaje na više preddiplomskih i diplomskih studijima i jednom doktorskom studiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu te na preddiplomskom studiju Sveučilištu u Dubrovniku. Bio je mentor šest doktorskih disertacija i više od 50 završnih i diplomskih radova. Koautor je udžbenika „Uvod u nanotehnologiju“ i autor udžbenika „Rendgenska difrakcija na prahu“.

Znanstvena djelatnost S. Kurajice usmjerena je na područje znanosti i inženjerstva materijala, posebice nanomaterijala, tehničke keramike i katalizatora te reakcije u čvrstom stanju, posebice njihovu kinetiku. Bio je voditelj jednog međunarodnog i četiri domaća znanstvena projekta, suvoditelj jednog tehnološkog projekta te suradnik na mnogobrojnim projektima. Objavio je više od 130 znanstvenih radova i citiran je više od 1300 puta.

S. Kurajica autor je mnogih stručnih radova i studija za gospodarstvo i javni sektor kao i enciklopedijskih natuknica. Autor je članaka u časopisima, novinama, monografijama te urednik publikacija kojima je popularizirana struka. Dobitnik je nekoliko medalja na međunarodnim smotrama inovatora i koautor jedne patentne prijave.

Nagrađen je Državnom nagradom za znanost za područje tehničkih znanosti (2020.), nagradom „Fran Bošnjaković“ Sveučilišta u Zagrebu (2014.) i nagradom „Franjo Hanaman“ Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016.).

Ponajprije bi se htijela zahvaliti svom mentoru, profesoru Kurajici, na uloženom trudu i strpljenju koje mi je pružao tokom osmišljavanja istraživanja, eksperimentalnog rada te pisanja i pregledavanja samog doktorskog rada.

Također, htijela bi se zahvaliti svim kolegama koji su, na ovaj ili onaj način, pomogli u mom profesionalnom i privatnom razvoju tijekom godina.

Velika zahvala ide mojoj obitelji; mami, bratu, tati te bakama i dedama bez kojih bih, vjerojatno još uvijek, bila kao muha bez glave. (Evo priznajem, Tihomire)

Velika podrška na ovom mojem putu bio je Matija, moj muž koji je od samih početaka samnom tako da je jadan morao učiti i opću kemiju. Nebi to bilo sve da ne spomenem svog čmrčka koji mi je, unatoč svemu, omogućio dobar san zadnjih dviju godina tako da posao i pisanje doktorata nisu bili pretežak zadatak.

Hvala svima od srca.

## Sažetak

U ovom radu pripremljeni su uzorci cerijeva(IV) oksida,  $\text{CeO}_2$ , koristeći tri napredne metode sinteze: hidrotermalnu, sol-gel i mehanokemijsku sintezu. Pripremljeni uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom, termogravimetrijskom analizom, transmisijskom te pretražnom elektronskom mikroskopijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, adsorpcijsko desorpcijskim izotermama dušika i difuznom refleksijskom spektroskopijom.

Pokazano je da se svakom od tri istraživane metode sinteze može pripremiti nanokristalinični cerijev(IV) oksid te da su sve tri metode pogodne za pripremu nanokristaliničnog cerijevog(IV) oksida dopiranog s manganom. Sol-gel metoda omogućuje ugradnju iona mangana u strukturu cerijeva(IV) oksida bez pojave novih faza, dok se u uzorcima pripremljenim hidrotermalnom i mehanokemijskom sintezom uz  $\text{CeO}_2$  u uzorcima pojavljuje dodatna faza s manganom, birnesit. Produkte sol-gel i mehanokemijske sinteze potrebno je naknadno termički obrađivati kako bi se dobio  $\text{CeO}_2$ . Međutim, ukoliko su takvi produkti potencijalni katalizatori u procesima koji se provode pri povišenim temperaturama, potrebno ih je prethodno termički obraditi. Ulazak mangana u kristalnu strukturu  $\text{CeO}_2$  dokazan je smanjenjem parametra jedinične ćelije kubične kristalne rešetke cerijeva(IV) oksida za uzorke dobivene primjenom prethodno navedenih metoda. Zapažen je i pozitivan utjecaj mangana na termičku stabilnost  $\text{CeO}_2$  koji se očituje u manjim veličinama kristalita dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirane. Iako su hidrotermalnom sintezom dobiveni kristaliti najmanje veličine, sol-gel sinteza pokazala se kao metoda čiji kristaliti pokazuju najmanji rast. Isto tako, iako uzorci pripremljeni hidrotermalnom sintezom imaju najveće specifične površine, nakon termičke obrade najveće površine pokazali su uzorci pripremljeni sol-gel sintezom. Kao prednost mehanokemijske sinteze može se navesti dobivanje najvećih količina uzoraka jednom sintezom.

Katalitička aktivnost pripremljenih uzoraka testirana je u procesu oksidacije toluena ili smjese aromatskih spojeva (benzen, toluen, etilbenzen i ksilen, BTEX). Svi dopirani uzorci pokazali su značajno povećanje aktivnosti u odnosu na nedopirane. Za svaku od sinteza dopirani uzorci postigli su konverzije od 95 % pri nižim temperaturama u odnosu na nedopirane uzorke, međutim, čak i nedopirani uzorak pripremljen sol-gel sintezom pokazuje bolju katalitičku aktivnost od najuspješnijeg katalizatora iz serije dobivene mehanokemijskom

sintezom. Povećanje katalitičke aktivnosti svih uzoraka u kojima je dio cerija zamijenjen manganom posljedica je ulaska iona nižeg oksidacijskog stanja ( $Mn^{3+}$ ) umjesto  $Ce^{4+}$  u kristalnu strukturu  $CeO_2$ . Zbog toga dolazi do stvaranja vakancija kisika i površinskih aktivnih (nezasićenih) mjesta kojima se kompenzira negativan naboj. Također, dopirani uzorci su toplinski stabilniji te imaju manje čestice i veće specifične površine u odnosu na nedopirane.

Ključne riječi: cerijev(IV) oksid, dopiranje manganom, sol-gel sinteza, hidrotermalna sinteza, mehanokemijska sinteza, katalitička aktivnost

## Abstract

In this paper, ceria,  $\text{CeO}_2$ , samples were prepared using three advanced synthesis methods: hydrothermal, sol-gel and mechanochemical synthesis. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis, transmission and scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms and diffuse reflection spectroscopy.

It is shown that each of the three researched synthesis methods can be used to prepare nanocrystalline cerium (IV) oxide and that all three methods are suitable for the preparation of nanocrystalline cerium (IV) oxide doped with manganese. The sol-gel method enables the incorporation of manganese ions into the cerium (IV) oxide structure without presence of new phases, while in hydrothermally and mechanochemically derived samples, in addition to  $\text{CeO}_2$ , birnessite, a phase with manganese also appears. The products of sol-gel and mechanochemical synthesis need to be subsequently thermally processed to obtain  $\text{CeO}_2$ . However, if the products are intended for use in catalysis processes that occur at elevated temperatures, thermal treatment is necessary. The entry of manganese into the crystal structure of  $\text{CeO}_2$  was proven by the reduction of the unit cell parameter of the cubic crystal lattice of cerium (IV) oxide for the samples obtained by the three methods mentioned. A positive influence of manganese on the thermal stability of  $\text{CeO}_2$  was also observed, which is manifested in the smaller crystallite sizes of the doped samples compared to the non-doped ones. Although hydrothermal synthesis produced crystallites of the smallest size, sol-gel synthesis proved to be the method whose crystallites showed the smallest growth. Likewise, although the samples prepared by hydrothermal synthesis have the highest specific surfaces, after thermal treatment the samples prepared by sol-gel synthesis showed the highest surface area. One of the advantages of mechanochemical synthesis is obtaining the largest amount of product. The catalytic activity of the prepared samples was tested in the process of toluene or the aromatic (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, BTEX) gas mixture oxidation. All doped samples showed a significant increase in activity compared to non-doped ones. For each of the syntheses, doped samples achieved conversions of 95 % at a lower temperature compared to undoped samples, however, even the undoped sample prepared by sol-gel synthesis shows better catalytic activity than the most successful catalyst in the series obtained by mechanochemical synthesis. The increase in the catalytic activity of all samples in which part of the cerium is replaced by manganese is a consequence of the entry of ions of

a lower oxidation state ( $\text{Mn}^{3+}$ ) instead of  $\text{Ce}^{4+}$  into the crystalline structure of  $\text{CeO}_2$ . This results in the creation of oxygen vacancies and surface-active (unsaturated) sites that compensate for the negative charge. Also, doped samples are more thermally stable and have smaller particles and larger specific surfaces compared to non-doped ones.

Key words: ceria, sol-gel, hydrothermal synthesis, mechanochemical synthesis, toluene oxidation

1. Uvod .....	11
2. Opći dio .....	13
Nanotehnologija .....	4
Metode sinteze.....	5
1. Mehanokemijska sinteza .....	7
2. Hidrotermalna sinteza .....	11
3. Sol-gel sinteza .....	15
Cerijev(IV) oksid.....	19
1. Nanočestice cerijeva(IV) oksida .....	20
2. CeO <sub>2</sub> dopiran manganom .....	21
Birnesit .....	22
Toplinska stabilnost CeO <sub>2</sub> .....	23
Defekti u strukturi – vakancije kisika .....	25
Područje primjene nanočestica CeO <sub>2</sub> .....	26
Katalitička primjena CeO <sub>2</sub> .....	29
3. Eksperimentalni dio.....	34
Metode sinteze.....	34
1. Mehanokemijska sinteza.....	34
2. Hidrotermalna sinteza.....	36
3. Sol-gel sinteza.....	37
Metode analize .....	39
1. Rendgenska difrakcijska analiza na prahu (PXRD) .....	39
2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) .....	39
3. Mikroskop atomskih sila (AFM) .....	40
4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	40
5. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS).....	41
6. ImageJ.....	41
7. Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) .....	41
8. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) .....	42

9. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	42
10. Adsorpcijsko desorpcijske izoterme .....	43
11. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	43
12. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	43
13. Oksidacija lako hlapivih organskih spojeva .....	44
4. Rezultati i rasprava.....	44
1. Mehanokemijska sinteza .....	46
2. Hidrotermalna sinteza .....	63
3. Sol-gel sinteza .....	81
4. Usporedba sinteza .....	81
5. Zaključak.....	94
6. Literatura .....	97
7. Životopis.....	112





Cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ , tehnološki je značajan materijal od interesa za razne industrijske primjene. Zbog svojih izvrsnih oksidacijskih svojstava, mogućnosti da se na njegovu strukturu i fizikalna svojstva utječe dopiranjem te velike termičke stabilnosti,  $\text{CeO}_2$  je idealan materijal za primjenu u katalizi [1–4]. To ga čini materijalom od velike važnosti u zaštiti okoliša i ljudskog zdravlja. Povećanjem broja stanovnika raste potreba za novim tehnologijama koje ubrzavaju rast i razvoj industrije te se kao posljedica javlja sve veći broj onečišćivala i zagađivala zbog kojih se narušava zdravlje ljudi. Onečišćivala su tvari u okolišu koje u dovoljno velikim koncentracijama imaju nepoželjan utjecaj na ljude, životinje i biljke [5,6]. Osim na žive organizme, imaju utjecaj i na samu Zemlju. Značajan udio onečišćivala okoliša jesu onečišćivala zraka, a primarno se misli na lako hlapive organske spojeve te razne produkte nepotpunog izgaranja goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem. Koncentracija lako hlapivih organskih spojeva i produkata nepotpunog izgaranja smanjuje se procesima oksidacije, ponekad i redukcije, pri čemu se teži potpunoj razgradnji ovih spojeva do vode i  $\text{CO}_2$ . Radi se o relativno sporim procesima za čije je ubrzanje nužna prisutnost katalizatora.

Katalizatori mogu ubrzati reakcije oksidacije ili redukcije, ali rijetki su oni koji mogu ubrzati oba tipa reakcija, a jedan od takvih katalizatora je cerijev(IV) oksid. Naime, lak prijelaz iz oksidacijskog stanja  $\text{Ce}^{3+}$  u oksidacijsko stanje  $\text{Ce}^{4+}$  i obrnuto, omogućava pohranu i otpuštanje kisika, ovisno o uvjetima u okruženju, bez strukturnih promjena u kristalnoj rešetci [7,8]. S obzirom na to da tijekom nastanka odnosno metoda i uvjeti sinteze imaju velik utjecaj na značajke konačnog produkta, u ovom radu pripremljeni su uzorci  $\text{CeO}_2$  (nedopirani i dopirani s manganom) primjenom triju naprednih metoda sinteze te je provedena usporedba rezultata kako bi se dobio uvid u prednosti i nedostatke korištenih sinteza. Hidrotermalna metoda sinteze koristi se za dobivanje nanotvorevina različitih sastava, a pogodna je zbog reakcijskih uvjeta koji omogućavaju topivost teško topivih tvari pri relativno niskim temperaturama [9–11]. S druge strane, glavna prednost mehanokemijske sinteze je mogućnost takozvane suhe sinteze u kojoj nema potrebe za uporabom otapala koja su najčešće organska i štetna za okoliš [12,13]. Mehanokemijska sinteza smatra se zelenom metodom sinteze nanotvorevina te osim već navedene prednosti osigurava veliku količinu produkta tokom jedne sinteze [14]. Dakako, i sol-gel sinteza ima svoje prednosti budući da se ovom metodom mogu dobiti vrlo čisti, homogeni uzorci te se ovisno o procesima naknadne obrade nakon provedene sinteze mogu dobiti gelovi, tanki filmovi, prašci i sl [15–18]. Osim sinteze čistih nanočestica korištenjem triju navedenih metoda, pripremljeni su i manganom dopirani uzorci, pri čemu je dio iona cerija u kristalnoj rešetci zamijenjen s ionima mangana. Mangan se pokazao dobrim izborom najviše zahvaljujući postojanju više oksidacijskih stanja mangana, kao i kod cerija, te zbog mogućnosti sinergijskog djelovanja mangana i cerija (u  $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$  i  $\text{Ce}^{3+/4+}$  oksidacijskim stanjima) tijekom oksidacijskih i redukcijских procesa [19]. Naime spojevi mangana također su dobari katalizatori prikladnih oksidacijskih svojstava te se često koriste u heterogenoj katalizi [20]. Također, s obzirom na to da mangan u svim oksidacijskim stanjima ima manji ionski radijus od cerijevih iona, moguća je njegova ograničena ugradnja u kubičnu kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida.

Cilj istraživanja provedenih u okviru izrade ovog doktorskog rada bio je pripremiti uzorke cerijeva(IV) oksida koristeći različite metode sinteze od kojih je jedna optimizirana u

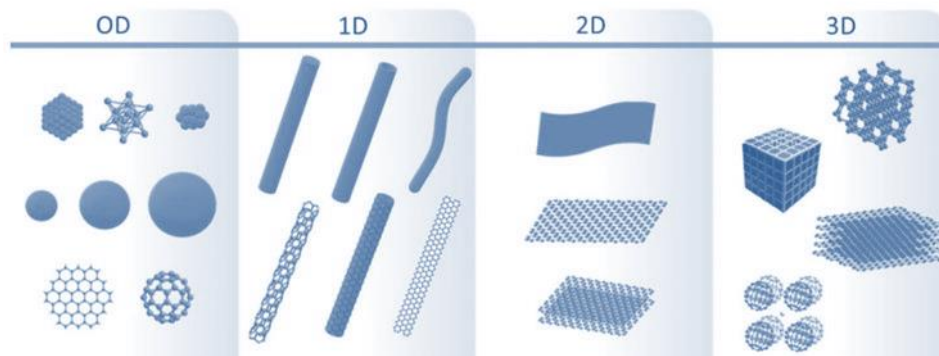
prijašnjem radu [11]. Naglasak je bio i na optimizaciji mehanokemijske i sol-gel sinteze za dobivanje nanočestica malih veličina s velikim specifičnim površinama koje bi se potencijalno koristile za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva ili produkata nepotpunog procesa izgaranja fosilnih goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem.

Nakon provedenih sinteza čistog  $\text{CeO}_2$ , pripremljeni su uzorci kod kojih je dio cerija (10 do 30 molarnih %) zamjenjen s manganom koji se, barem djelomično, ugradio u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$ . Pozornost je posvećena i značajkama nanočestica pripremljenih pojedinom metodom sinteze te promjeni značajki s dodatkom mangana. Također je provedena usporedba dobivenih rezultata zavisno o primijenjenoj sintezi. U završnom dijelu rada ispitane su primjenske značajke pripremljenih uzoraka, tj. provedeno je ispitivanje aktivnosti izučavanih uzoraka kao potencijalnih katalizatora za katalitičku oksidaciju hlapivih organskih spojeva ili smjese organskih spojeva.



## Nanotehnologija

Jedna od mogućih definicija nanotehnologije je znanost, inženjerstvo i tehnologija koji se provode na nanoskali [21,22]. Nano dimenzijom se smatra veličina od 1 do 100 nm [23]. Nanoznanost i nanotehnologija bave se istraživanjem i primjenom nanočestica, nanonaprava i nanosustava, a primjenjuju se u brojnim područjima znanosti kao što su kemija, biologija, fizika i informatika. Temelj ove tehnologije jest činjenica da se svojstva čestica materijala na nanoskali razlikuju od svojstava makro materijala. Svojstva koja su najčešće promijenjena, osim naravno mehaničkih, jesu optička i kemijska. Nanotvorevine nisu samo čestice već mogu biti i naprave ili sustavi. Nanočestice su čvrste čestice za koje se kaže da su nultodimenzijske (0D), zbog toga što su veoma malene. Čestice se mogu sastojati od jednog kristala ili jednu česticu može tvoriti više kristala što utječe na svojstva čestica. Jednodimenzijske (1D) nanostrukture su nanožice, nano štapići, nanocijevčice i nanovlakna. Podjela između navedenih 1D nanostrukture postoji zbog razlike u morfologiji, pa je tako nanoštapić kruto, nanocijevčica šuplje, a nanožica električki vodljivo nanovlakno. Nanoslojevi imaju samo jednu dimenziju na nanoskali te se smatraju dvodimenzijskim (2D) nanotvorevinama. Također postoje i trodimenzijske (3D) nanostrukture koje dolaze u različitim oblicima (nanocvijet ili nanokavez), no često ne pokazuju veliko poboljšanje svojstava u odnosu na druge nanotvorevine [24].



Slika 1. Nanoobjekti koji mogu biti različitih veličina i oblika te se dijele na četiri skupine: 0D (nanočestice, kvantne točke i sl.), 1D (nanožice, nanocijevi i sl.), 2D (tanki filmovi, slojevite nanostrukture i sl.) te 3D (nanocvijetovi, nanokavezi) [25]

U 3D kategoriju spadaju i nanokompoziti te druge kompleksnije strukture koje se bar u jednom dijelu sastoje od nanotvorevina. Nanočestice, kao i drugi oblici nanotvorevina

upotrebljavaju se u širokom spektru industrija kao što su elektronička, farmaceutska, obrambena i sl. te kao potencijalni katalizatori. Dok se dio nanotvorevina već koristi u svakodnevne svrhe (kreme za sunčanje, nanokompoziti, sustavi za pročišćavanje voda), u novijim istraživanjima naglasak je na onome što se još može unaprijediti kao što su bolji i jeftiniji ekrani, supermagneti, ciljana dostava lijekova i drugo [26].

Iako postoji mnogo metoda nanoizrade, prema uobičajenoj paradigmi klasificiraju se u dvije kategorije. Prva kategorija odnosi se na metode koje se temelje na pristupu *odozdo prema gore* (eng. *bottom up*), a druga *odozgo prema dolje* (eng. *top down*). Dok u metode *odozgo prema dolje* spadaju razne litografske metode, *odozdo prema gore* podrazumijeva različite metode kemijske sinteze te samoorganizacije i nanomanipulacije. Metode kemijske sinteze obuhvaćaju niz metoda kemijske sinteze od taloženja iz otopine do naprednih metoda sinteze. U napredne metoda sinteze spadaju sinteza sagorjevanjem, mikroemulzijska sinteza, sinteza uz primjenu ultrazvuka ili mikrovalova [27–31] te metode pripreme nanočestica korištene u ovom radu, kao što su sol-gel proces, hidrotermalna te mehanokemijska sinteza.

## Metode sinteze

Niz metoda pogodan je za pripremu nanočestica  $\text{CeO}_2$ , kao što su precipitacija, solvotermalna sinteza, piroliza i mikroemulzijska sinteza [27,32–34]. Higashi i sur. [35] proveli su sintezu  $\text{CeO}_2$  dopiranog elementima rijetkih zemalja metodom koprecipitacije kako bi dobili materijal s velikom ionskom vodljivosti budući da su zaključili da bi ovaj materijal bio prikladan za primjenu u gorivnim ćelijama s čvrstim elektrolitom (eng. *solid oxide fuel cells*, SOFC). Sinteza je provedena kapanjem nitratnih prekursora u oksalnu kiselinu. Dobiven je oksalatni talog  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  pločaste morfologije kojem veličina čestica ovisi o koncentraciji kiseline u koju se dokapavaju prekursori. Dobiven uzorak bilo je potrebno dodatno obraditi u mlinu kako bi se smanjila veličina čestica te dobila uža raspodjela veličina što je dovelo do pojave  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zbog habanja kugli korištenih pri mljevenju [35]. Precipitacijom je  $\text{CeO}_2$  dobiven i u radu Prasada i sur. [36], i u ovom slučaju korišteni su nitrati kao početne sirovine no sinteza je provedena u destiliranoj vodi kao prikladnom otapalu. Dobivene su čestice manje veličine od onih u radu Higashija i sur., no sinteriranje je rezultiralo gotovo identičnom gustoćom odnosno postotci okrupnjavanja pri istim temperaturama bili su jednaki [36]. Grupa Yao i sur. [28] provela je solvotermalnu sintezu mikrosfera  $\text{CeO}_2$  s dodatkom bakra. Sinteza je provedena u organskim otapalima (etanolu i dimetilformanidu) pri niskim temperaturama, a

rezultirajuće mikrosfere odlikovale su se velikom specifičnom površinom te malim porama [28]. Unatoč dobrim svojstvima  $\text{CeO}_2$  koja su dobivena ovom sintezom, upitno je koliko je metoda smisljena s obzirom na to da sama sinteza traje četiri do šest dana nakon čega još slijedi ispiranje, sušenje i konačno kalciniranje kako bi se dobile nanočestice. S druge strane, pirolizu odlikuju pozitivna svojstva kao što su brzina sinteze i mogućnost utjecaja na konačni produkt promjenom plina koji stvara plamen. Ovu metodu za sintezu  $\text{CeO}_2$  koristili su Oh i sur. [37] koji su pomoću nitratnih prekursora otopljenih u organskom dvokomponentnom otapalu uz pomoć gorenja mješavine metanola i zraka dobili nanočestice  $\text{CeO}_2$ . Dobivene su nanočestice vrlo malih veličina, međutim, uz nanočestice dobivene su i veće čestice nepravilnih oblika. Utvrđeno je da se oblik i veličina krajnjeg produkta definiraju tijekom elektroraspršivanja prekursora pa su tako Oh i sur. [37] zaključili da najmanje čestice nastaju isparavanjem kapi pod utjecajem topline plamena dok kapanjem u plamen nastaju veće čestice koje okrupnjavanjem gube pravilan sferični oblik [37]. Kang i sur. [38] istražili su utjecaj otapala na nastajanje nanočestica  $\text{CeO}_2$  dobivenog pirolizom. Uz korištenje vodene otopine prekursora dobivene su veće čestice sferičnog oblika, dok su iz otopine polimernog prekursora dobivene čestice nepravilnog oblika. U oba slučaja, termičkom obradom pri visokim temperaturama dolazi do očekivanog okrupnjavanja te od desetak nanometara veličina čestica raste do submikronske. Međutim, korištenje otopine polimernog prekursora dovodi do steričkih smetnji rasta. Naime polimeri oko čestice sprječavaju agregaciju nanočestica pri termičkoj obradi, stoga su kao krajnji produkt na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  dobivene čestice veličine oko 80 nm koje na SEM snimci ne pokazuju agregaciju [38]. Piroliza je pogodna i za nastanak tankih filmova koji se koriste u solarnim ćelijama ili senzorima. Tanki film  $\text{CeO}_2$  metodom pirolize dobili su Konstantinov i sur. [27] koji su nitratne prekursora raspršivali koristeći zrak kao plin nosilac. Sinteza je uspješno provedena te su dobiveni tanki filmovi  $\text{CeO}_2$  s malim veličinama čestica no i ova metoda ima svoje nedostatke. Naime, uočeno je da je tanki film vrlo osjetljiv na temperaturu obrade tankih filmova jer previsoka temperatura uzrokuje pucanje filma dok preniska temperatura pogoduje nastanku velikih kristalita [27]. Iduća metoda sinteze nanoobjekata koju vrijedi spomenuti jest mikroemulzijska metoda. Dobra strana ove metoda je mogućnost utjecaja na veličinu produkta odabirom pogodnog nemješljivog sustava koji se najčešće sastoji od vodene i uljne faze s dodatkom površinski aktivnih tvari [39]. U radu Pournajafa i sur. [40] iz 2014. godine opisana je sinteza iz nitratnog prekursora provedena u sustavu u kojem je uljna faza bila cikloheksan. Rezultat sinteze bile su čestice veličine od oko 15 nm što ukazuje na to da je mikroemulzijska metoda pogodna za dobivanje manjih nanoobjekata od konvencionalnih metoda. Još jedna

zanimljivost iz ovog istraživanja vezana je uz energiju zabranjene zone CeO<sub>2</sub> budući da je primijećeno da se povećanjem temperature termičke obrade sa 80 na 700 °C energija zabranjene zone smanjuje i to sa 3,77 eV na 3,61 eV [40]. Opći pregled metoda prikladnih za sintezu nanoobjekata dan je u članku Zhoua [41] te Rane i sur. [42] Metode sinteze korištene u ovom istraživačkom radu pobliže su objašnjene u idućim poglavljima.

## 1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemija je pojam koji se sve više uvodi u novije vrste sinteze. Iako se ova vrsta sinteze bavi kemijskim transformacijama i reakcijama u čvrstom stanju, poznata je od davnina te može biti vrlo jednostavna poput uporabe tučka i tarionika ili pak, mlinova gdje se u oba slučaja reakcija inducira mehaničkom silom. U mehanokemijskom procesu, kompresija, smicanje i trenje glavne su sile potrebne za aktivaciju reakcija. [43] Zbog težnje za smanjenjem utjecaja metoda kemijske sinteze na okoliš javlja se potreba za tzv. zelenim metodama, odnosno čistim i održivijim metodama sinteze. U ovim metodama često je osobit naglasak na smanjenoj uporabi otapala tijekom cijelog postupka sinteze počevši od razvoja metode u laboratorijima, pa do industrijske proizvodnje. U tom pogledu, mehanokemija se pokazala obećavajućom, zbog toga što omogućava brze kemijske reakcije u čvrstom stanju s velikom produktivnošću bez ili s vrlo malo otapala. [44] Može se koristiti za dobivanje nanočestica koje se primjenjuju u raznim industrijama uključujući katalizatore, biomaterijale, sredstva za poliranje, pigmente te za druge namjene u organskoj sintezi, procesnom inženjerstvu i drugo. [45–48]

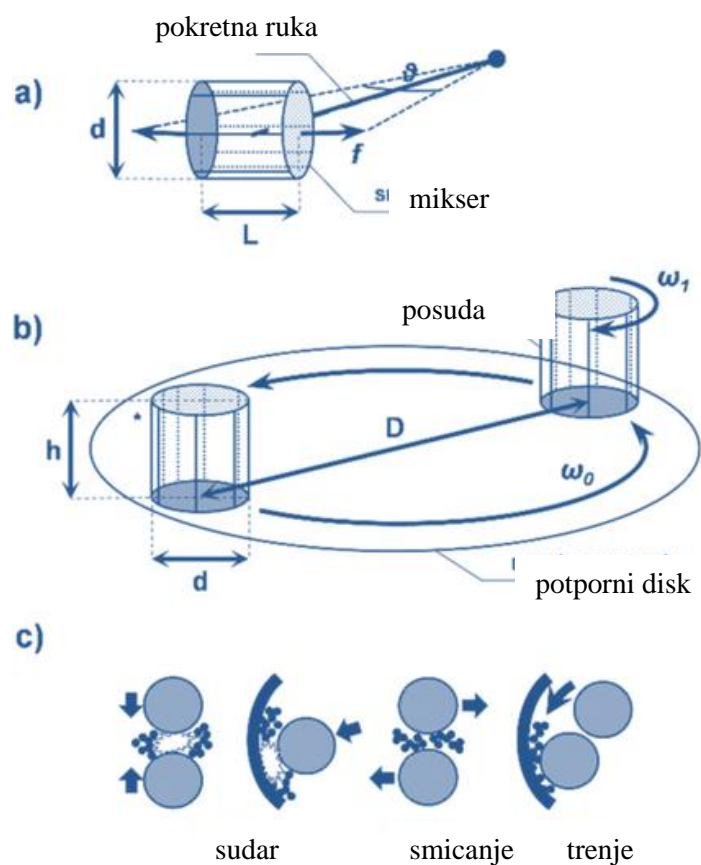
Mehanokemijska sinteza u kugličnom mlinu ukratko se može provesti u samo nekoliko koraka. Prvo se posuda za mljevenje puni medijem za mljevenje (kuglicama) i reaktantima koji se uglavnom stavljaju nakon kugli kako bi se osiguralo bolje mljevenje i onemogućilo zaostajanje materijala ispod kugli. Ponekad se dodaju i sredstva za kontrolu procesa (razrjeđivači ili površinski aktivne tvari), uglavnom kako bi se pokušalo u najboljem slučaju zaustaviti, ili barem smanjiti, stvaranje aglomerata te rast čestica. Zatim se posuda za mljevenje zatvori i učvrsti stezaljkama unutar mlina, gdje se mljevenje provodi uz zadano vrijeme sinteze i uz odabrani broj okretaja mlina. Unatoč prividnoj jednostavnosti metode, postoji više čimbenika koji mogu značajno utjecati na rezultat postupka kao što su vrsta mlina, odabir posude i kuglica odgovarajućeg materijala, broj i veličina kuglica te trajanje i intenzitet mljevenja. [49]



Trenutno su dostupni različiti tipovi kugličnih mlinova, od laboratorijskih (veličina posude u rasponu od 10-500 ml) do industrijskih razmjera (veličina posuda od nekoliko stotina litara i više). Osim u veličini posude mlina, mogu se razlikovati i u načinu provedbe mljevenja. Radi jednostavnosti, ovdje će biti opisane samo dvije vrste mlina, i to vibracijski mlin (slika 2a) te planetarni kuglični mlin (slika 2b). U vibracijskom mlinu, posuda s uzorkom i kuglicama za mljevenje obično brzo oscilira po zakrivljenoj putanji, pri čemu se kemijska reakcija inicira srazom između kugla i materijala u mlinu. Kod takvog dizajna, sile povezane s udarom proizlaze iz malih amplituda pri visokoj frekvenciji titranja. [44]

S druge strane, u planetarnom mlinu posuda je smještena na rotirajućem potpornom disku, gdje pogonski mehanizam istovremeno uzrokuje okretaje oko vlastite osi i oko podloge (slika 2b). Budući da se posuda i potporni disk okreću u suprotnim smjerovima, centrifugalne sile naizmjenično djeluju u istom i suprotnom smjeru. To uzrokuje da se kuglice za mljevenje kreću uz unutarnju stjenku posude (vršeći trenje), a zatim udaraju u suprotnu stranu. Stoga u planetarnim mlinovima do mljevenja dolazi kombinacijom trenja, smicanja i sudara, za razliku od vibracijskih mlinova gdje dominiraju sudari. Vrste sila i naprezanje do kojih dolazi pri mljevenju prikazane su na slici 2c. [49]

Odabir odgovarajućeg materijala posude i kuglica za mljevenje, također je od presudne važnosti. Posude za mljevenje obično se odabiru tako da materijal posude ima veću tvrdoću od prekursora i produkta, jer ukoliko se koriste materijali koji su nešto mekši od prekursora habanjem će doći i do kontaminacije konačnog produkta. Također je bitno da kugle i posuda za mlin budu od istog materijala kako ne bi došlo do prevelikog trošenja bilo kugla, bilo posude za mlin. Budući da se mediji za mljevenje razlikuju po svojoj gustoći i tvrdoći, oni su izravno sredstvo za kontrolu unosa energije, prema tome i reaktivnosti što nije zanemarivo. Tako, na primjer, kuglice od volframovog karbida ( $\rho = 15,6 \text{ g cm}^{-3}$ ) imaju veću kinetičku energiju tijekom procesa mljevenja od kuglica teflona ( $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$ ) istih dimenzija. Posude i kuglice za mljevenje mogu se izrađivati od različitih materijala, poput nehrđajućeg čelika, volframovog karbida, aluminijeva oksida, cirkonijeva oksida, teflona i sličnih materijala. Još jedan bitan čimbenik sinteze, kako je navedeno ranije, jest broj i veličina kugli odnosno omjer kugli i reaktanata korištenih tokom sinteze.



Slika 2. Shematski prikaz odabranih tipova kugličnih mlinova (izgled i način djelovanja): (a) vibracijski mlin (b) planetarni kuglični mlin (c) sile i naprezanja do kojih dolazi u mlinovima planetarnog tipa [49]

Omjer kuglica i reaktanata definira se kao ukupna masa kuglica podijeljena s ukupnom masom reaktanata u reakciji. To je eksperimentalni parametar za koji se pokazalo da najviše utječe na kinetiku reakcije, a može se mijenjati kako bi se podesila i optimizirala mehanokemijska reakcija. [44] Obično se preferiraju visoki omjeri mase kuglice i praha (~ 10:1), jer se broj sudara u jedinici vremena na taj način povećava i više energije prenosi na čestice praha, pod uvjetom da opseg punjenja posude za mljevenje ne ograničava slobodno kretanje kuglica. [50] Također je poznato da će velika količina (i velika gustoća) medija za mljevenje pridonijeti energetskim sudarima dok će manje (i lakše) kuglice stvarati intenzivno trenje. Važna je i veličina posude za mlin i promjer kuglica te postoji teorija po kojoj bi bilo idealno koristiti kombinaciju većih i manjih kugli kako bi se potaklo nasumično kretanje i zajamčila ravnotežna obrada praha. Kao i svaka druga metoda, mehanokemijska sinteza omogućava brojne varijacije parametara, zbog čega dolazi do neslaganja rezultata i

neponovljivosti uvjeta sinteze. Optimalnu kombinaciju eksperimentalnih uvjeta teško je definirati jer se mehanokemijska transformacija ne sastoji samo od usitnjavanja i miješanja već ova metoda sinteze podrazumijeva složenu interakciju (fizikalnu i kemijsku) između krutih reaktanata. Tijekom procesa dolazi i do stvaranja toplinske energije što se često zanemaruje. Vrijeme i intenzitet mljevenja bitno utječu na konačni produkt s obzirom da je primijećeno da produljenje sinteze pogoduje stvaranju novih, neželjenih, faza u sustavu i aglomeraciji. Zbog toga je važno napraviti opsežan pregled literature i odrediti zadovoljavajuće početne parametre.

U radu Morozove i sur. [13] opisana je mehanokemijska sinteza čvrstih otopina  $ZrO_2$ - $CeO_2$ . Naglasak se stavlja na korištenje nitrata hidrata kao prekursora zbog veće mekoće u odnosu na prekursore u obliku anhidrida koji bi mogli uzrokovati veće trošenje mlina. Sintaza se provodila u planetarnom mlinu u korundnoj posudi s korundnim kuglama nepoznatih dimenzija. Dvije smjese čvrstih otopina dobivene su mljevenjem tijekom vremena od 4 sata pri nepoznatom broju okretaja mlina: A)  $ZrO_2$ - $CeO_2$  bez dodataka te B)  $ZrO_2$ - $CeO_2$  u polivinil alkoholu ili vodi. Na žalost, u oba slučaja, došlo je do kontaminacije produkta materijalom mlina u relativno malom postotku (0,8 mol %). Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da mehanokemijskom sintezom nastaje amorfan produkt. Iako je TGA analiza pokazala da cerijev(IV) oksid nastaje već pri  $240^\circ C$ , zbog druge faze ( $ZrO_2$ ), termička obrada uzoraka provodila se pri temperaturama višim od  $600^\circ C$ . U ovom radu ne spominju se veličine kristalita ili čestica, dokazano je tek da se uporabom dodatnog medija tijekom mljevenja (slučaj B) povećava tvrdoća produkta nakon naknadne termičke obrade (sinteriranja) [13].

Tsuzuki i sur. [12,51] u više su navrata proveli istraživanje sinteze cerijeva(IV) oksida u kojem se uz pomoć dodatka čvrste faze, natrijevog klorida, pokušao zaustaviti nepoželjan rast čestica tijekom mehanokemijske sinteze. Sintaza je rađena u čeličnom mlinu nepoznatog volumena s kuglicama istog materijala promjera 6,4 mm. Cerijev(IV) oksid dobiven je sintezom u trajanju od 4 sata, pri nepoznatom broju okretaja, iz kloridnih prekursora s dodatkom natrijeva hidroksida. U reakciji  $CeCl_3 + 3NaOH + 12NaCl \rightarrow Ce(OH)_3 + 15NaCl$ , nastaje cerijev hidroksid iz kojeg se termičkom obradom, u ovom radu pri  $500^\circ C$ , dobije cerijev(IV) oksid. U opisanoj reakciji, NaCl koji se dodaje u smjesu prekursora a istovremeno i nastaje tijekom reakcije, služi kao razrjeđivač te sprječava prekomjeran rast čestica. Sintezom u ovim uvjetima dobiven je čisti cerijev(IV) oksid s veličinom kristalita od oko 10,2 nm [12,51].

Istraživanje Macaa i sur. [52] dovelo je do novih spoznaja u mehanokemijskoj sintezi jer se istraživanje bavilo različitim medijima raspršenja čestica te kako ona utječu na krajnji produkt. Prekursor u ovom istraživanju bio je komercijalni cerijev(IV) oksid s velikim kristalinitima (3  $\mu\text{m}$ ) koje se mehanokemijskim putem pokušalo smanjiti na manje veličine čestica. Najveći utjecaj na taj parametar imalo je vrijeme provedeno u mlinu, pa su se tako dugim mljevenjem dobivale poželjne vrijednosti. U uzorku mljevenom 3 sata vrijednost veličine kristalita bila je 363 nm, dok je istom uzorku mljevenom 24 sata ona iznosila 53 nm. Eksperimentalno je također utvrđeno da različiti mediji koji služe za razrjeđivanje imaju velik utjecaj na konačni produkt. U istraživanju su korištena četiri različita medija za razrjeđenje. Polarna otapala bila su voda te vodene otopine propionske kiseline (pH 3) i amonijaka (pH 10), dok je nepolarno otapalo bila smjesa ksilena sa stearinskom kiselinom. Rezultati su pokazali da različiti mediji za razrjeđenje nemaju tako velik utjecaj na veličinu kristalita kao što to ima vrijeme same sinteze no, imaju prilično velik utjecaj na aglomeraciju čestica. Tako čestice u polarnim otapalima pokazuju veću sklonost aglomeraciji, dok je ona u slučaju s nepolarnim otapalom bitno manja. To se može vidjeti i u rezultatima veličine čestica dobivene računski iz vrijednosti specifične površine koje su jednake za uzorak mljeven 6 sati u vodenom mediju i 3 sata u nepolarnom mediju. Loša homogenizacija uzoraka u vodenom mediju može imati veoma loš utjecaj na čvrstoće krajnjih produkata dobivenih sinteriranjem [52].

## 2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je metoda sinteze heterogenim reakcijama u vodenom otapalu uz povišenu temperaturu i tlak [53,54]. Zbiva se i u prirodi te se na taj način stvaraju minerali poput sfalerita, fluorita i kasiterita [55]. Veoma je rasprostranjena metoda sinteze u nanotehnologiji zbog mogućnosti otapanja većine materijala uz relativno blage uvjete. Temperatura može biti od 100 do 1000°C ovisno o korištenim reaktantima i ciljanim produktima dok se vrijednosti tlakova kreću između 1 i 10000 bara, što ovisi o temperaturi i ispunjenosti autoklava. Ukoliko se umjesto vode koristi neko organsko otapalo, ili kombinacija vode i organskog otapala, proces se naziva solvotermalnim [56]. Aparatura koja se koristi pri ovom procesu sastoji se od čeličnog autoklava, prikazanog na slici 3, u koji se stavlja hermetički zatvorena posuda od materijala koji podnosi odabrane reakcijske temperature i tlakove bez da kemijski reagira s otopinom. Najčešće se radi o teflonu, kojeg odlikuju dobra kemijska svojstva kao što su otpornost na sve kemijske spojeve osim

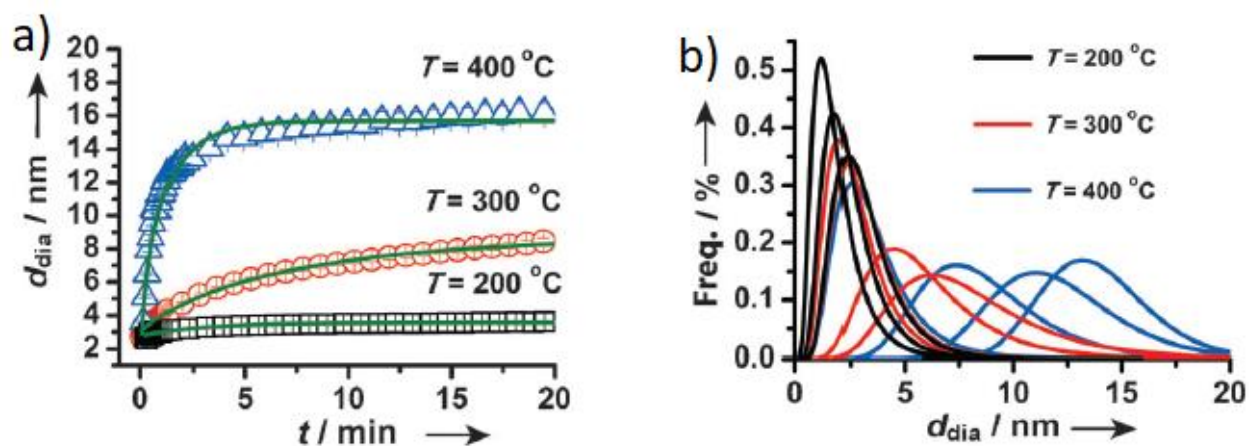
alkalijskih metala, hidrofobnost te dobra temperaturna stabilnost do 300 °C [57]. Prednost ove metode je mogućnost raščinavanja gotovo svih anorganskih tvari u otopini pod utjecajem temperature i tlaka. U ovoj metodi najvažniji parametar je temperatura sinteze, s obzirom na to da se promjenom temperature mijenja tlak u hermetički zatvorenoj posudi. Nakon otapanja odnosno raščinavanja tvari, započinje kristalizacija nove faze. Iako se ovom metodom mogu dobiti razni oblici nanotvorevina, najčešće se radi o nanočesticama, a njihova veličina najviše ovisi o trajanju sinteze [11]. Ostala svojstva dobivenog produkta ovise o kinetici procesa koju definiraju različiti parametri kao što su koncentracija prekursora, temperatura i tlak procesa te vrijeme sinteze. Kontrolom kinetike reakcije i koncentracije reagensa mogu se pripremiti različite nanotvorevine od jednodimenzionalnih do trodimenzionalnih. Ovom vrstom sinteze mogu se dobiti jednostavni metalni oksidi ili pak metalni oksidi kompleksnije građe ili kemijske strukture ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , itd) [58,59].



Slika 3. Čelične posude za hidrotermalnu sintezu (autoklavi) i teflonske posude u koje se stavljaju prekursori (bijeke posude i poklopci)

Ovom metodom mogu se dobiti homogeni produkti visoke čistoće s uskom raspodjelom veličina čestica što su glavne prednosti ove metode. Dok problem stvara nemogućnost praćenja napretka procesa bez specijalne aparature, daleko najveći nedostatak ove metode je veličina reakcijske posude (autoklava) koji ograničava količinu produkta, a time i onemogućuje masovnu proizvodnju. Prenošenje procesa u veće mjerilo (eng. *scale up*) nije jednostavno provesti budući da se uporabom većih posuda dobivaju produkti drugačijih karakteristika. Materijali koji se najčešće koriste u sintezi jesu razne metalne soli kao što su nitrati, sulfati i kloridi. Voda je pogodno otapalo za ovu vrstu sinteze, jer joj svojstva pri visokim temperaturama i tlakovima pokazuju odstupanje u odnosu na svojstva pri sobnim uvjetima. Svojstva vode u superkritičnim uvjetima opisao je Franck još 1978. godine, ukazujući na veliku promjenu viskoznosti i dielektrične konstante [60]. Bitno je napomenuti da se ova metoda može koristiti uz neku drugu metodu te je tako moguće doći do još boljih rezultata. Neke od hibridnih hidrotermalnih metoda jesu: mikrovalna-hidrotermalna, elektrokemijska-hidrotermalna, ultrazvučno-hidrotermalna sinteza i druge [61].

Tyrsted i sur.[62] proveli su temeljito istraživanje nukleacije i rasta nanočestica  $\text{CeO}_2$  tijekom hidrotermalne sinteze kako bi objasnili koji procesi se događaju u sustavu te kako određeni parametri utječu na razvoj sustava. Uočeno je da se najveći rast odvija u prvih 5 minuta te u tom vremenu postoji trend eksponencijalnog rasta čestica dok se nakon toga rast nastavlja puno sporije (slika 4a)). Također, računanjem veličina kristalita uočeno je da je raspodjela veličina kristalita usko povezana s temperaturom na kojoj se provodi sinteza, što je prikazano na slici 4b). Više temperature sinteze rezultirat će uzorkom s većom prosječnom veličinom kristalita uz široku raspodjelu veličina kristalita, dok će niže temperature sinteze rezultirati, ne samo manjom prosječnom veličinom, već i vrlo uskom raspodjelom veličina kristalita [62]. S obzirom na to da temperature obrade veće od  $200\text{ }^\circ\text{C}$  uzrokuju veliki rast čestica, poželjno je naći bolje uvjete sinteze koja bi rezultirala manjom veličinom i užom raspodjelom čestica pri višim temperaturama. Koji bi bili idealni uvjeti hidrotermalne sinteze  $\text{CeO}_2$  istražili su Kurajica i sur. [11] u svom radu iz 2016. godine korištenjem Taguchi metode. Taguchi metoda koristi se u svrhu optimizacije planiranja eksperimentalnih procesa te daje pregled povezanih parametara koje je potrebno varirati da se smanji ukupni broj potrebnih eksperimenata. Ova metoda omogućava potpuni faktorski dizajn varijacijom svih parametara vezanih uz eksperiment. Parametri sustava koji su se mijenjali bili su koncentracija prekursora i otapala, temperatura te vrijeme sinteze.



Slika 4. A) prosječna veličina kristalita dobivena hidrotermalnom sintezom pri različitim temperaturama B) raspodjela veličina kristalita ovisna o temperaturi i vremenu sinteze uzoraka (crna linija – 20 s, 1 min, 20 min; crvena linija – 10 s, 20 s, 5 min, 20 min; plava linija – 10 s, 20 s, 5 min, 20 min) [62]

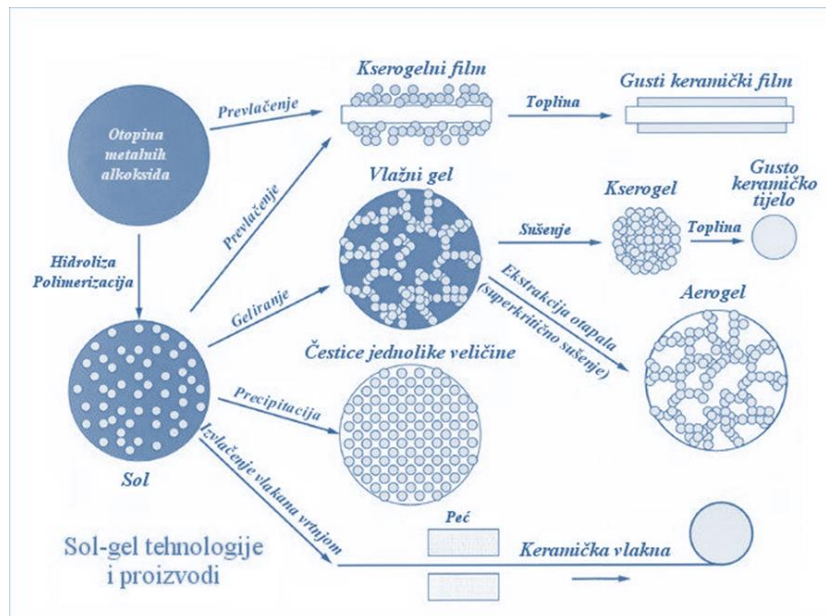
Prvo što se može uočiti je veliko povećanje kristalita kada se sinteza provodi pri višoj temperaturi. Također, odabir više temperature rezultirao je s promjenom u morfologiji te se osim aglomerata nanočestica u uzorku nalaze i 1D nanoobjekti. Iako promjene u koncentracijama prekursora nemaju tako velik utjecaj kao temperatura ili vrijeme sinteze, primjetan je trend prema kojem uzorak s manjom količinom otapala uz veću koncentraciju prekursora rezultira nešto manjom veličinom čestica u odnosu na obrnuti sustav [11]. Iz svega navedenog, jasno je da je odabir prave temperature ključan parametar ove sinteze, s obzirom na to da više temperature pogoduju rastu, dok niže pogoduju nukleaciji.

Također, osim nanočestica, hidrotermalnom metodom mogu se proizvesti i razni drugi oblici nanoobjekata kao što su nanoštapići. To je pošlo za rukom Gaou i sur. koji su nanoštapiće promjera 7,5 nm dobili promjenom prekursora i količine otapala u istom reaktoru u kojem su pripravili i nanočestice. U ovome leži posebnost ove metode kod koje male promjene u sustavu rezultiraju velikim promjenama produkta. Zanimljivost ovog rada je zapažanje da se konačni produkt da naslutiti već po boji uzorka nakon sinteze, s obzirom na to da je uzorak s nanoštapićima promjera do 4 nm smeđe boje, dok je uzorak s nanoštapićima većeg promjera svjetlo žute boje sve dok uzorak ne poprimi boju bjelokosti, što je indicacija veličina promjera nanoštapića iznad 20 nm [63].

Za hidrotermalnu metodu dobivanja  $\text{CeO}_2$  koristi se širok spektar otapala pa tako Masui i sur. [64] koriste otopinu limunske kiseline, Kurajica i sur. [11] otopinu NaOH, Chavhan i sur. [65] otopinu ureje, dok Gao i sur. [63] u svom radu koriste sve od navedenog.

### 3. Sol-gel sinteza

Sol-gel sinteza spada u napredne metode dobivanja nanotvorenina, uglavnom zbog dobre kontrole uvjeta tokom sinteze. Radi se o tzv. mokrom kemijskom procesu u kojem se u tekućoj fazi kompleksnim procesom dobiva nova faza koja se zatim suši kako bi se dobio konačni produkt. Svaki sol-gel proces sastoji se od sol faze koja označava stabilnu homogenu suspenziju čvrste faze (prekursora) u kapljevitost, koja zatim prelazi u čvrstu poroznu fazu, gela, u kojoj je dispergirana kapljevitost. Idući korak je sušenje gela, što se može raditi na različite načine, pa se tako može dobiti konačni produkt hidrogel, kserogel ili aerogel. Hidrogel je gel koji sadrži značajnu količinu vode, kserogel se dobiva isparavanjem vode, najčešće pri povišenoj temperaturi, a aerogel nastaje sušenjem u superkričnim uvjetima kao što je prikazano na slici 5. Kserogelovi gube 3D strukturu tokom sušenja, a nastali prašak ima veliku termičku stabilnost. Aerogelove odlikuje vrlo velika poroznost (poroznost od 50 do 99 %) i mala težina, zbog čega su odličan toplinski izolator, no mehanička svojstva im nisu najbolja, krhki su te lako pucaju [66].



Slika 5. Shema sol-gel procesa od početnih otopina do krajnjih produkata



Također, na slici 5 prikazani su postupci kojima se sol-gel procesom mogu dobiti različiti keramički materijali velike čistoće i homogenosti u različitim oblicima: nanoprašci, keramička vlakna, tanki filmovi, membrane, monolitna keramika i drugo. S obzirom na to da se ovim procesom mogu pripremiti materijali ciljanih svojstava poput, primjerice, visoke tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti, otpornosti na visoke temperature, itd., dobiveni produkti koriste se u raznim industrijama kao što su optička, elektronička, farmaceutska i druge [67]. S obzirom da nije previše zahtjevna, a rezultira homogenim produktima, te se koriste relativno niske temperature do 300 °C, metoda bi bila idealna za korištenje i na industrijskoj razini. Problemi s ponovljivošću i moguća aglomeracija tokom sinteze na industrijskoj razini velik su problem ove metode [68]. Anorganske metalne soli i organometalni spojevi najčešće su početne sirovine za ovu vrstu sinteze. To je tako zbog lakoće hidrolize ovih spojeva koja utječe na brzinu samog procesa [23]. Osim soli, potrebno je i pogodno otapalo, uglavnom neka vrsta alkohola i voda koja omogućava proces hidrolize. Za sintezu metal-oksidnih nanočestica najčešće se koriste alkoksidi, no uporabom tih prekursora može doći do nepoželjne reakcije precipitacije u otopini [68,69]. Kako bi se spriječila precipitacija često se koriste prikladni ligandi kako bi se stvorio nešto stabilniji kompleks.

Kemijske reakcije na kojima se zasniva sol-gel sinteza su hidroliza i kondenzacija. Hidroliza se odnosi na reakcije prekursora s vodom u kojima nastaje trodimenzijska mreža metalnog hidroksida (jednadžba 1 – primjer za silicij). Hidrolizom se stvaraju uvjeti za kondenzaciju u kojoj, ovisno o prekursoru, nastaju voda (jednadžba 2) ili alkohol (jednadžba 3), a kondenzacijom se stvara čista mreža metalnog oksida [70].



Sve navedene reakcije odvijaju se usporedno do nastanka mreže kroz cijeli volumen otopine. Tako nastali gel odmah se počinje sušiti te počinje starenje tijekom kojeg dolazi do dodatnog umrežavanja. Promjena u mehaničkim svojstvima gela je najizraženija tijekom procesa sušenja i starenja [71]. Zbog toga se svojstva gela poput modula elastičnosti nastavljaju mijenjati dugo nakon nastanka gela. Ovi procesi često rezultiraju ukrućivanjem mreže zbog formiranja dodatnih poprečnih veza [71,72]. Anorganski gelovi su viskoelastični

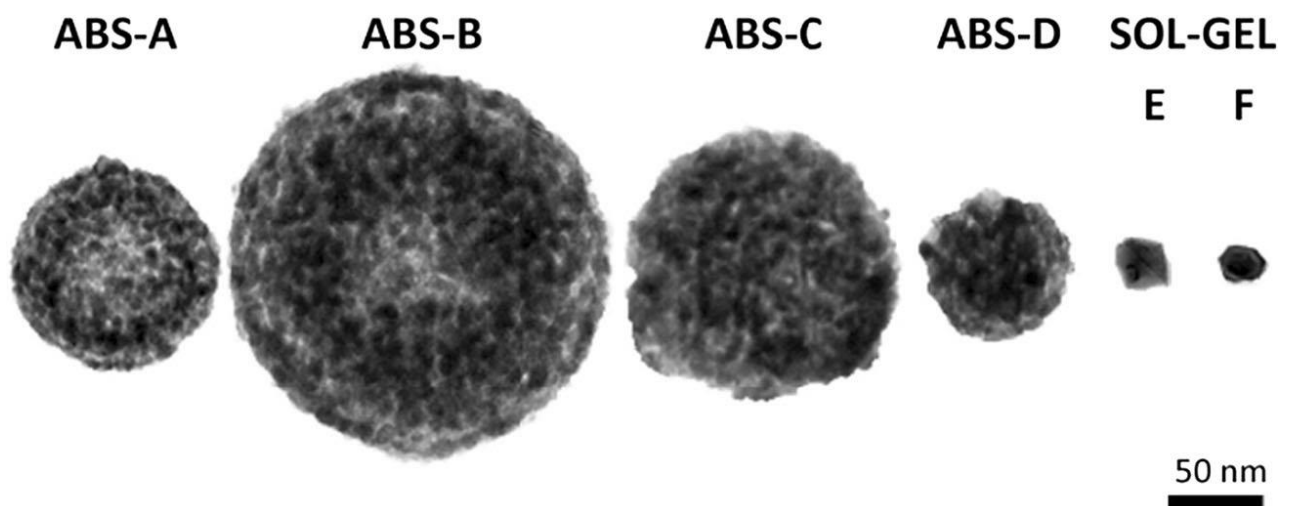
materijali koji na opterećenje reagiraju elastičnim istežanjem i trajnom viskoznom deformacijom. S obzirom na to da kondenzacijom nastaju dodatne veze, gel postaje sve krući, a viskoznost i elastični modul rastu skupa s čvrstoćom. Dobar uvid u procese geliranja i starenja bitan je kako bi se izbjeglo pucanje mreže ili tankog filma. Starenje podrazumijeva procese kao što su polimerizacija, sinereza, okrupnjavanje te segregacija [71]. Čimbenici koji imaju velik utjecaj na sol-gel sintezu jesu temperatura, količina vode te kiselost/bazičnost sustava [70]. Građa gela najviše je ovisna o kiselosti odnosno bazičnosti sustava. Međutim, ovdje se ne govori o pH vrijednosti vodenog medija s obzirom na to da se reakcije odvijaju u alkoholnom mediju već o dodatku kiseline ili baze u reakciju. Pa tako u kiseloj sredini nastaje manje razgranata (lančana) struktura dok se u lužnatoj sredini jednako brzo odvijaju reakcije hidrolize i kondenzacije te istovremeno nastaju i lanci i grane te se dobije 3D mreža. Viša temperatura sustava uglavnom dovodi do bržih reakcija hidrolize te većeg rasta čestica, suvišak vode također favorizira hidrolizu. Prednosti ove metode su homogenost produkta, mogućnost kontrole oblika i poroznosti produkta kontrolom uvjeta sinteze te čistoća produkta. Naravno, kao i svaka druga sinteza, i ova ima mane, a bitne za naglasiti su: relativno dug proces sinteze (sinteza + sušenje = 2-5 dana, često i duže), korištenje štetnih otapala i osjetljivost sinteze već na blage promjene uvjeta sinteze. Također, problem ove metode može predstavljati mala količina produkta koja se dobije sintezom. Najčešće se radi o sintezama koje se provode u nekoliko stotina mililitara otapala, sinteze traju po 24 sata, a kao rezultat se dobije nekoliko grama uzorka. [69,73–75]

S obzirom na to ga je sol-gel sinteza jako osjetljiva na uvijete u kojima se provodi te na promjene u sustavu tokom sinteze, neke istraživačke skupine posvetile su se traženju dodatka sintezi koji bi djelovao kao tvar koja ograničava rast zrna. Ferreira i sur. [76] su, nakon opsežnog istraživanja, predložili uporabu škroba biljke manioke (eng. *cassava starch*), što ovu metodu čini prihvatljivijom za okoliš. Iako rezultati pokazuju zadovoljavajuće male veličine kristalita, nije moguće potvrditi da li je škrob zaista pridonio usporavanju rasta s obzirom na to da nisu napravljene probe bez škroba. U radu je također vidljivo da povećanje temperature obrade za posljedicu ima povećanje veličine kristalita, što nije čudno s obzirom na to da su reakcije brže, a agregacija i okrupnjavanje dominantni procesi pri kojima dolazi do raspada škroba [76].

S druge strane Fudala i sur. [77] proučavali su sol-gel sintezu  $\text{CeO}_2$  pokušavajući odgovoriti na pitanje kako promjena koncentracije prekursora utječe na krajnji produkt. Njihov pristup odnosio se na istraživanje utjecaja koncentracije cerijeva(III) nitrata heksahidrata na veličinu čestica. Iako je promjena količine prekursora bila velika (0,2 – 1 M)

te postoji trend smanjenja veličine povećanjem koncentracije prekursora, razlika u veličini čestica krajnjeg produkta nije bila velika (14,6 – 13,5 nm) [77].

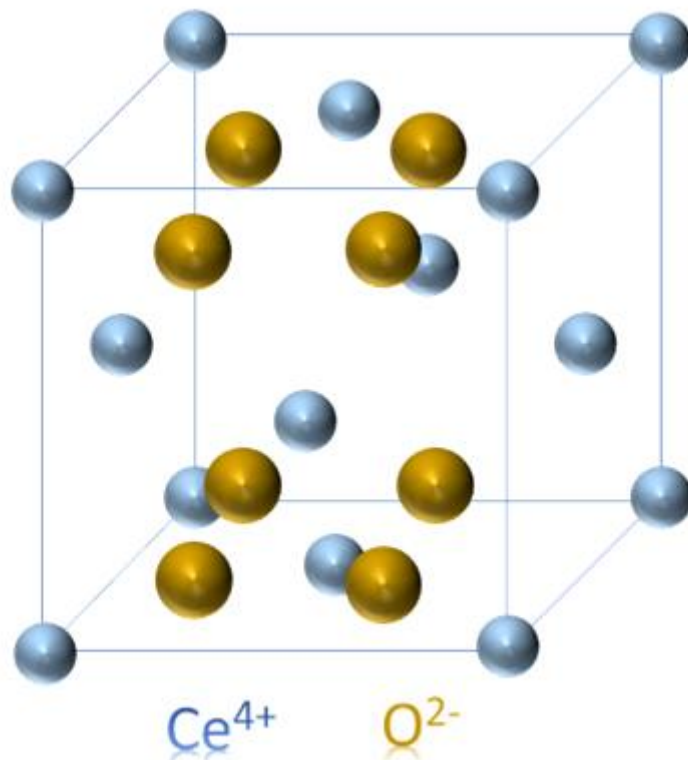
Kastrinaki i sur. [78] uspoređivali su dobivanje cerijeva(IV) oksida sol-gel metodom s metodom na bazi aerosola (eng. *aerosol-based synthesis*, ABS). Najveća razlika vidi se u stupnju aglomeracije koja je kod ABS metode očigledna (slika 6). Zbog toga su veličine čestica kod ABS metode između 77 i 172 nm, dok je stupanj aglomeracije uzorka dobiven sol-gel metodom mnogo manji, pa se kod tih uzoraka veličina kristalita praktički preklapa s veličinom čestice (29 – 30 nm; 18 – 21 nm) [78]. Iako se uzorci dobiveni sol gel metodom odlikuju manjim veličinama čestica, ABS dobiveni uzorci pokazuju puno veću specifičnu površinu do čak šest puta, što je vrlo zanimljivo. U radu je CeO<sub>2</sub> korišten kao katalizator za proces oksidacije čađe, za koju se specifična površina iskazala kao dominantan faktor s obzirom na to da je uzorak s najvećom specifičnom površinom pokazao najveću katalitičku aktivnost [78].



Slika 6. TEM mikrografije čestica dobivenih u ABS i sol-gel sintezi iz rada Kastrinake i sur [78]

## Cerijev(IV) oksid

Cerij je jedan od najzastupljenijih kemijskih elemenata rijetkih zemalja u Zemljinoj kori. Elektronska konfiguracija mu je  $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$ , te se u prirodi javlja u dva oksidacijska stanja – cerij (III) i cerij (IV). Cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ , ima kubičnu strukturu s  $F\bar{m}3m$  prostornom skupinom i parametrom jedinične ćelije od 5,41 Å. Jedinična ćelija  $\text{CeO}_2$  u kojoj je svaki atom cerija koordiniran s osam atoma kisika (zlatne kugle), odnosno svaki atom kisika koordiniran s četiri atoma cerija (plave kugle) pripada plošno centriranoj kubičnoj rešetci, koja je prikazana na slici 7.



Slika 7. Plošno centrirana kubična ćelija (FCC)  $\text{CeO}_2$

Brza i laka promjena oksidacijskog stanja cerija između  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$  tijekom koje ne dolazi do narušavanja fluoritne strukture glavna je značajka  $\text{CeO}_2$ . Tom promjenom omogućeno je vezanje i pohrana kisika u strukturu te je pospješena mobilnost kisika u strukturi.  $\text{CeO}_2$  tvori intermedijarna stanja kao odgovor na promjene u okolini kao što su temperatura, tlak i električno polje bez strukturne promjene. [79] Pri povišenim temperaturama i u redukcijskim uvjetima  $\text{CeO}_2$  formira niz nestehiometrijskih oksida s manjkom kisika  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ).

Čak i nakon gubitka značajnih količina kisika iz rešetke i formiranja velikog broja vakancija kisika,  $\text{CeO}_{2-x}$  zadržava svoju fluoritnu kristalnu strukturu i u oksidirajućoj sredini se ponovo oksidira u  $\text{CeO}_2$ . Primjena mu se temelji upravo na pohrani i otpuštanju kisika iz kristalne rešetke. Prema radu Yaoa i sur. [80] postoje tri vrste kisika u  $\text{CeO}_2$ : površinski, adsorbirani i kisik u unutrašnjost strukture. Površina  $\text{CeO}_2$  aktivno je mjesto za proces oksidacije obzirom na slabo vezane površinske atome kisika pri temperaturama ispod  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Cerijev(IV) oksid izuzetno je svestran materijal koji ima raznolike primjene, npr. kao mehaničko sredstvo za poliranje, aditiv u keramici te kruti elektrolit u gorivnim člancima s čvrstim oksidima.  $\text{CeO}_2$  koristi se i u zaštiti okoliša kao katalizator s oksidirajućim svojstvima za velik broj spojeva, kao što su sumpor, čađa, ugljikov monoksid, fenol i drugi. Veličina čestica veoma je važna zbog korelacije sa specifičnom površinom. Što je veća specifična površina cerijeva(IV) oksida, to materijal pokazuje bolja katalitička svojstva. Razlog tomu je veća količina atoma kisika na površini te je mogućnost izmjene i vezanja kisika s materijalom koji sudjeluje u katalitičkoj reakciji veća [81,82].

## **1. Nanočestice cerijeva(IV) oksida**

Poznato je da je reaktivnost materijala usko vezana uz veličinu čestice stoga ne čudi što se smanjenjem veličine čestice može se utjecati na svojstva materijala. Svojstva na nanoskali uključuju stvaranje više vakancija kisika, poboljšanu sposobnost čuvanja i otpuštanja kisika iz strukture te pospješuju katalitičku aktivnost. Velika specifična površina nanočesticama omogućava brže reakcije u odnosu na makro čestice, što u slučaju katalitičkog djelovanja rezultira bržom konverzijom. Nanočestice, kao i drugi oblici nano  $\text{CeO}_2$  svestran su materijal od komercijalne važnosti. Na njihova se katalitička, optička i elektronička svojstva može utjecati odabirom odgovarajuće sinteze, dopiranjem, modifikacijom površine te veličinom i oblikom čestica [83]. Osim u katalizi, koristi se u razne druge svrhe kao što su poliranje, u membranama za pročišćavanje otpadnih voda, gorivnim člancima i drugo [84–86]. Smanjenjem veličine čestica sa nekoliko mikrometara na ispod  $100\text{ nm}$  također utječe na optička svojstva materijala, što se uglavnom očituje u promjeni boje i energije zabranjene zone cerijeva(IV) oksida. Smanjenje čestica uglavnom uzrokuje povećanje energije zabranjene zone, što može imati negativan utjecaj na pojedina područja primjene [87]. S druge strane, dopiranje može smanjiti energiju zabranjene zone te ovisno o iznosu smanjenja, može omogućiti fotoaktivnost materijala pri nižim energijama, odnosno pri vidljivoj svjetlosti. Što se katalitičkih svojstava tiče, poznato je da su vakancije kisika unutar kristalne rešetke razlog poboljšanja katalitičke aktivnosti ovog nanomaterijala. Jedan od značajnijih

načina utjecanja na koncentraciju vakancija kisika u  $\text{CeO}_2$ , a samim time i njegovu reaktivnost, jest dopiranje stranih atoma metala u kristalnu rešetku. Osobito ako se atomi cerija u kristalnoj rešetci zamijene aliovalentnim elementima, primjerice s dvo- ili trovalentnim ionima prijelaznih metala ili trovalentnim lantanoidima koji potiču stvaranje vakancija kisika i veću ionsku vodljivost. Dodatkom metalnih atoma kao što su bakar, kobalt, nikal i mangan u fluoritnu rešetku  $\text{CeO}_2$  dokazano se povećava kapacitet skladištenja kisika i unaprjeđuju katalitička svojstva u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$  [88–92].

## 2. $\text{CeO}_2$ dopiran manganom

Dopiranje  $\text{CeO}_2$  metalnim oksidima s više mogućih oksidacijskih stanja, poput manganovih oksida, prikladni su za razne primjene. Čvrste otopine  $\text{CeO}_2$  i različitih manganovih oksida ( $\text{MnO}_x$ ) predstavljaju interesantan materijal za napredne katalitičke namjene zbog niske cijene i velikog specifičnog kapaciteta pohrane kisika. Ovakvi materijali uglavnom se primjenjuju kao heterogeni katalizatori za reakcije katalitičke redukcije  $\text{NO}_x$ , oksidacije čađe i akrilne kiseline ili lakohlapivih organskih spojeva. Te reakcije zahtijevaju veću katalitičku aktivnost od one koju posjeduju čisti heterogeni katalizatori  $\text{CeO}_2$  ili  $\text{MnO}_x$  [93]. Brojni radovi, baš su zbog toga, fokusirani na proučavanje sinergijskog učinka  $\text{CeO}_2$  i  $\text{MnO}_x$ . Sinergijski učinak dokazali su Delimaris i sur. [94] na oksidaciji toluena u prisutnosti čvrste otopine  $\text{MnO}_x$  i  $\text{CeO}_2$  gdje se potpuna konverzija postiže pri temperaturi do  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Pokazalo se i da je manganom dopiran cerijev(IV) oksid izuzetno aktivan pri niskotemperaturnoj katalitičkoj redukciji  $\text{NO}$  s amonijakom u suvišku kisika. Velike količine reaktivnih kisikovih vrsta ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  itd.) koje se formiraju na površini manganom dopiranog  $\text{CeO}_2$  zaslužne su za veliku katalitičku aktivnost [95–97]. Venkataswamy i sur. [93] utvrdili su veću aktivnost za reakciju oksidacije ugljikovog monoksida pri niskim temperaturama s čvrstom otopinom u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$ . Čvrsta otopina  $\text{MnO}_x$  i  $\text{CeO}_2$  također pokazuje povećanje formiranja površinskih vakancija čime se povećava dostupnost kisika potrebnog za oksidaciju raznih spojeva. Vrijeme potrebno za prijelaz iz  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$  u kristalnoj rešetci  $\text{CeO}_2$  izuzetno je zanimljivo svojstvo koje se može iskoristiti za pohranu i otpuštanje kisika kako u oksidacijskoj tako i u redukcijskoj atmosferi. Zahvaljujući dobroj katalitičkoj aktivnosti ovaj materijal može poslužiti kao djelomična zamjena za katalizatore s plemenitim metalima koji postižu dobru konverziju no brzo dolazi do trovanja te su daleko skuplji [93]. Nadalje, cerijev(IV) oksid dopiran manganom koristi se i za mnoge druge primjene od kojih je jedna čvrsti oksid koji osigurava selektivnu migraciju iona kisika kroz sustav te omogućava elektrokemijsku oksidaciju različitih goriva u svrhu dobivanja električne

energije u gorivnim ćelijama [98]. Unazad desetak godina proučava se primjena nanočestica  $\text{CeO}_2$  i u biomedicini. Svojstva koja su bitna za ovu primjenu jesu niska razina toksičnosti, koja se doduše još proučava, stabilnost nanoobjekta te antioksidacijska svojstva [99]. Problem dopiranja cerijeva(IV) oksida manganom uzrokuje česta pojava dodatne faze koju tvori mangan, birnesita.

## Birnesit

Birnesit je mineral crne ili tamno smeđe boje koji se lako kala, a pripada u skupinu filomanganata (manganovi oksidi slojevite strukture). Poznat je po veoma maloj tvrdoći (1.5 po Mohsovoj skali) te slaboj refleksiji svjetlosti. Može biti monoklinske, rombske ili triklinske kristalne strukture, a sastoji se od paralelnih ploča manganovih oktaedara spojenih preko rubova između kojih se nalaze različite primjese odnosno nečistoće [100]. Manganovi oksidi mogu postojati u više struktura, od kojih se najčešće dijele na slojevite (filomanganate), tunelske (tektomanganati) i lančane skupine [101]. Manganovi oktaedri najčešće se sastoje od  $\text{Mn}^{4+}$  iona, no mogu ih supstituirati  $\text{Mn}^{3+}$  ili rjeđe  $\text{Mn}^{2+}$  ioni zbog čega se, za neutralizaciju naboja, između slojeva oktaedara vežu voda i određeni elementi [102]. Kada je riječ o primjesama u strukturi najčešće se radi o kationima natrija, kalcija ili magnezija uz molekule vode koje su slabo vezane u strukturi. Iako je poznat velik broj kationa koji se mogu ugraditi u strukturu, bez obzira na kemijsku formulu minerala svaki će se naći pod imenom birnesit. Opće formula birnesita može se pisati kao  $\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z \cdot x\text{qH}_2\text{O}$  u kojoj je A metalni ion (ili ioni) između slojeva manganovih oktaedara. Bitna razlika između strukture birnesita te ostalih slojevitih struktura manganovih oksida je u razmaku između slojeva koji kod ovog materijala iznosi 7 Å, dok je kod, na primjer, buserita taj razmak 10 Å. Također je bitno za spomenuti da je moguća relativno lagana zamjena ili izbacivanje vode iz strukture ovog materijala zbog slabih privlačnih sila između molekula vode i slojeva oktaedara. Veliku ulogu u razumijevanju reaktivnosti i vezanju kationa u strukturu birnesita ima Jahn-Tellerov efekt. Radi se o redukciji simetrije Mn oktaedara kada dođe do odstupanja od degeneriranosti d elektrona. Kationi koje se smještaju između slojeva oktaedara u birnesitu induciraju naboj u slojevima te dolazi do parcijalne redukcije  $\text{Mn}^{4+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$  ion. U oktaedrima u čijem su centru  $\text{Mn}^{3+}$  kationi dolazi do produljenja veza između  $\text{Mn}^{3+}$  kationa i kisikovih aniona po jednoj ravnini te skraćivanju veza po druge dvije prostorne ravnine, odnosno do distorzije oktaedara. Zahvaljujući Jahn-Tellerovom efektu se struktura birnesita može održati gotovo nepromijenjena, dok bi bez ovog efekta došlo do povećanja razmaka između slojeva.

Termodinamički gledano, nastajanje birnesita i drugih kompleksnijih manganitnih struktura kao što je kriptomelan (tunelska struktura) povoljnije je od nastajanja nekih dvokomponentnih manganitnih oksida kao što su husmanit i pirolusit [103]. Zbog više oksidacijskih stanja mangana u birnesitu te njegove katalitičke aktivnosti, birnesit se može koristiti kao katalizator za razne reakcije oksidacije, primjerice oksidacije čađe ili metilenskog plavila [104,105].

## Rast zrna CeO<sub>2</sub>

Jedno od poznatijih fizikalnih svojstava koje ovaj materijal čine pogodnim za razne svrhe jest njegova toplinska stabilnost. Toplinska stabilnost je vrlo bitan parametar zbog toga što omogućava upotrebu čestica bez promjena u veličini i pri višim temperaturama od sobne. Male čestice poželjne su zbog njihove velike specifične površine. Stabilnost čestice smanjuje se povećanjem broja površinskih atoma s nezadovoljenim vezama. Težnja smanjenju ukupne energije čestice pokretačka je sila procesa okrupnjavanja i agregacije. Okrupnjavanje podrazumijeva rast čestice na račun drugih čestica, dok se agregacija može opisati kao povezivanje čestica fizikalnim silama. Rast većih čestica na račun manjih podrazumijeva čestice kojima su granice zrna u kontaktu, pri zagrijavanju tih čestica dolazi do pomicanja granice zrna te se manje čestice „pripajaju“ većima. Kao rezultat okrupnjavanja dobije se uzorak s manjim brojem zrna i prosječne veličine čestica veće od početne. Brzina procesa okrupnjavanja odnosno rasta čestica opisana je Lifshits-Slyozov-Wagner (LSW) teorijom, a može se matematički prikazati jednačinom 4 [106,107]:

$$\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n = k t \quad (4)$$

$\overline{R}_t$  je prosječna veličina čestica u vremenu  $t$ ,  $\overline{R}_0$  je prosječna početna veličina čestica u vremenu  $t = 0$ , a  $k$  je konstanta brzine. Mehanizam rasta odnosno najsporiji stupanj procesa određuje iznos eksponenta  $n$  [108]. Ista jednačina koristi se i u slučaju rasta zrna. Eksperimentalni postupak obuhvaća toplinsku obradu uzoraka pri različitim temperaturama, s variranim vremenom zadržavanja te određivanje veličine i analizu.

Matematički, vidljivo je da viša vrijednost eksponenta  $n$  ukazuje na spori rast zrna uobičajen za obrade pri niskim temperaturama, dok je pri visokim temperaturama karakterističan niži  $n$ . [109] No, ova jednačina ne koristi se samo za određivanje rasta zrna, već i za drugačije fizikalne pojave povezane s okrupnjavanjem. Dakako, tu se onda pojavila dvojba oko samog imenovanja procesa, te dok neki istraživači ne prave razliku između rasta zrna i okrupnjavanja, drugi se ne slažu s tom premisom. Za Ostwaldovo zrenje, povezano s



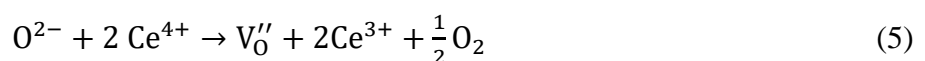
okrupnjavanjem vrijednosti eksponenta  $n$  mogu iznositi između 2 i 5, dok je za rast zrna neko vrijeme korištena isključivo vrijednost 2 [108,110–112]. Dakako, povećanjem broja istraživanja došlo je do napredaka, pa se tako već neko vrijeme za opisivanje kinetike rasta zrna također koristi više vrijednosti eksponenta  $n$  te on može iznositi od 2 do 10.

Ukratko, brzina rasta zrna ili kinetika rasta zrna određena je strukturom i mikrostrukturom na koje utječu prekursori te metoda sinteze. Zbog toga, na rast je zrna moguće utjecati i dopiranjem. Vrijedi napomenuti da su Ivanov i sur. [113] rast zrna  $\text{CeO}_2$  pripisali difuzijskim procesima koji se ostvaruju na paralelnim granicama zrna koje se pri višim težim ostvaruju zbog postojanja više zrna čije granice zrna nisu paralelne. Opisani proces inhibiraju površinski defekti, dodir s drugim česticama kao i poroznost čiji se utjecaj smanjuje pri višim temperaturama [109,113].

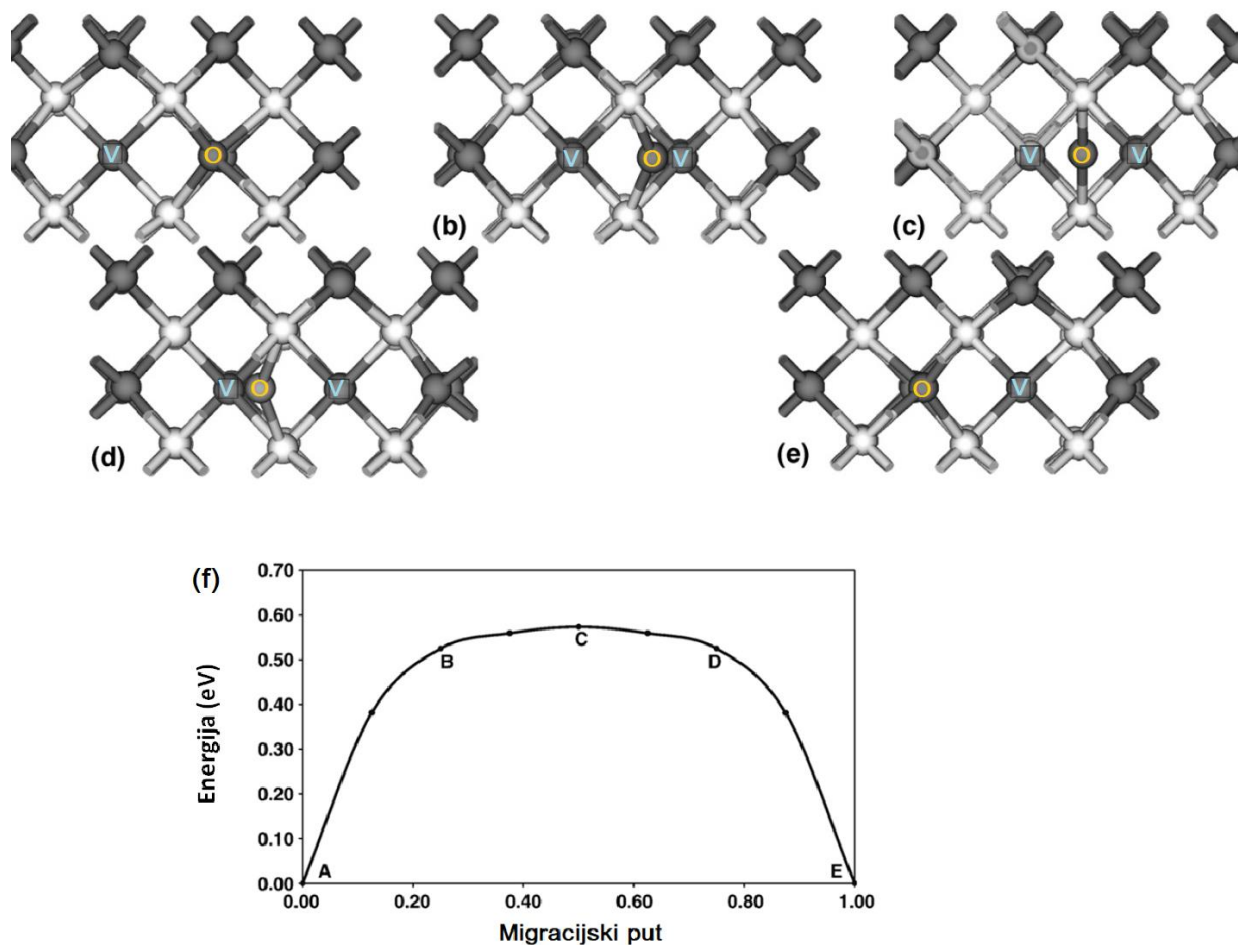
U svim radovima koji se bave kinetikom rasta zrna ili okrupnjavanjem  $\text{CeO}_2$  početne veličine kristalita (određene preko Scherrerove jednadžbe) manje su od 10 nm. Međutim, termičkom obradom one lako mogu narasti i do više desetaka nanometara. Kako bi se spriječio odnosno umanjio utjecaj topline na rast često se koristi metoda dopiranja  $\text{CeO}_2$ , u ovom slučaju, prijelaznim metalima. Dopanti se dodaju u većim koncentracijama, najčešće do nekoliko desetaka posto, a njihova uloga je inhibicija rasta zrna. Smatra se da dopanti ulaze u kristalnu strukturu cerijeva(IV) oksida, za što većina autora daje i dokaz. Uzorci se termički obrađuju pri temperaturama nižim od 1000 °C, a veličina kristalita se najčešće određuje pomoću rendgenske difrakcijske analize, tj. Scherrerovom metodom, iz Williamson-Hallovog grafičkog prikaza ili Rietveldovom analizom. Veličina čestice se ponekad potvrđuje komplementarnim metodama, kao što su adsorpcijsko/desorpcijske izoterme, koje omogućuju određivanje veličine čestice iz specifične površine, ili TEM analizom, odnosno analizom mikrografija [109,114–116]. U nanotehnologiji nije rijetkost da se uspoređuju veličina kristalita i veličina čestice zbog toga što su veličine čestice često ispod 4 nm, što se smatra malim. No, da bi to bilo usporedivo, potrebno je prvotno dokazati vrijednosti za jednu i drugu veličinu različitim metodama. Također, i u slučaju da se pri određenoj temperaturi veličina kristalita i veličina čestice preklapaju dovoljno da se može naslutiti da se jedna čestica sastoji od jednog kristalita, to ne mora značiti da će se takav trend nastaviti pri većim temperaturama, stoga je za praćenje rasta zrna te sukladno tome, toplinske stabilnosti, poželjno uzeti jedan od ovih parametara.

## Defekti u strukturi – vakancije kisika

Kretanje kisika u strukturi svih metalnih oksida bitna je značajka za razumijevanje njihovih svojstava. Nastajanje strukturnih defekata kao što su vakancije kisika mogu uzrokovati velike promjene u kristalnoj strukturi i svojstvima materijala. Defekti u strukturi su sve promjene u kristalnoj rešetci koje za posljedicu imaju odstupanje od idealnog rasporeda atoma. Defekti se mogu javljati kao odziv na djelovanje energije na materijal te su kao takvi dinamički, odnosno traju određeno vrijeme i nisu permanentni. Također postoje i stacionarni defekti koji ne ovise o vremenu i očituju se u geometrijskim promjenama u rešetci. Oni se dijele ovisno o prostornoj dimenziji koji zauzimaju, pa tako postoje, 0D odnosno točkasti, 1D linijski te 2D i 3D, to jest volumni defekti [117]. U ionskim kristalima točkasti defekti pojavljuju se u vidu Schottkyevog ili Frenkelovog defekta. Schottkyev defekt je kombinacija kationske i anionske vakancije, dok se Frenkelov defekt odnosi na pomak kationa u intersticijski položaj. Oba defekta u stanju su migrirati kroz kristalnu rešetku. U slučaju metalnih oksida, vakancije kisika koje nastaju u strukturi omogućavaju migraciju kisika kroz kristal te tako dovode do povećanje reaktivnosti samog materijala [96]. Također, vakancije mogu izazvati promjene dimenzija jedinične ćelije mijenjajući energiju zabranjene zone i optička svojstva [118]. Postoji više načina kvantitativnog određivanja nastalih vakancija u uzorcima, no te metode se uglavnom svode na kompjutorske simulacije u određenim programima. Neki od češće korištenih teorija su istraživanje interatomskih potencijala (IP), teorija funkcionala gustoće (DFT) te DFT s korekcijom za Coulumbove interakcije (DFT +  $U$ ) [119]. Nastajanje vakancije kisika na površini cerijeva(IV) oksida može se prikazati i jednadžbom 5:



Korak koji koči proces migracije jest pomicanje vakancije iz ravnotežnog položaja u položaj između dva ravnotežna položaja. Taj proces zahtjeva najveći utrošak energije, no jednom kada se svlada, daljnji put ne zahtjeva gotovo ništa energije. Energija koja je potrebna za migraciju vakancije prikazana je na slici 8f. Kompjutorskim simulacijama pokazano je da je pravocrtno kretanje vakancije između dva mjesta kisika energetski najpovoljnije te je takva migracija prikazana na slikama 8 a - e [96].



Slika 8. Putanja i energija tokom migracijskog puta kisika između dvije vakancije [96]

## Područje primjene nanočestica $\text{CeO}_2$

S obzirom na to da cerijev(IV) oksid ima dobra oksidacijska svojstva, sposobnost pohrane kisika, veliku ionsku vodljivost, mogućnost stvaranja vakancija kisika te niz nestehiometrijskih sastava ovisno o omjeru  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ , proučava se za primjenu u mnogo svrha. Između ostalih, unazad pedesetak godina istražuje se mogućnost primjene u gorivnim ćelijama s čvrstim oksidom kao elektrolitom.  $\text{CeO}_2$  pokazuje visoku ionsku vodljivost na visokim temperaturama, što ga čini atraktivnim kandidatom za upotrebu kao elektrolitski materijal u SOFC-ovima. Osim toga, pokazalo se da zahvaljujući visokom kapacitetu skladištenja kisika i redoks aktivnosti poboljšava učinkovitost i trajnost SOFC katoda. Dodavanje malih količina  $\text{CeO}_2$  materijalima elektoda može pospješiti elektrokatalitičku aktivnost elektroda, što dovodi do poboljšane izlazne snage i stabilnosti [120,121]. Smanjenje otpora i polarizacije opisano je u radu Caia i sur. [98] koji su postigli poboljšanje svojstava dopirajući skandij-cirkonij-cerij oksidni kompozit manganom. Pripremljeni kompoziti testirani

su u procesima oksidacije vodika i metana. SEM snimke pokazale su bolje prijanjanje između elektrolita i elektroda u sustavu u kojem je korišten dopirani  $\text{CeO}_2$ . Također, dokazana je veća snaga po jedinici površine za oba testirana goriva u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$  [98]. Važan parametar kod uporabe gorivnih ćelija jest gustoća materijala koja se dobiva sinteriranjem. Za korištenje u SOFC poželjno je da je gustoća što veća i često se odnosi na vrijednosti iznad 96 % gustoće materijala. Da bi se to postiglo, uglavnom su potrebne visoke temperature, pa se dio istraživačkih skupina bavi pronalaskom dopanata koji bi omogućili nižu temperaturu obrade za dostizanje iste gustoće.

Zanimljivo područje primjene otvorilo se kada su se ukazala potreba za staklima vrlo glatke površine. Tada je počela potraga za abrazivnim sredstvima koja su istovremeno mogla i mehanički i kemijski reagirati s površinom, a kao jedan od takvih pokazao se cerijev(IV) oksid.  $\text{CeO}_2$  koristi se za finalno poliranje materijala koji imaju otprilike istu tvrdoću kao i on odnosno između 7 i 8 po Mohsovoj skali. Idealan je materijal za fino poliranje jer nije toliko grub i agresivan kao neki prije korišteni materijali ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Kod korištenja cerijeva(IV) oksida bitna je primjena vode koja omogućava dobro uklanjanje s površine zbog nastajanja hidriranog površinskog sloja  $\text{CeO}_2$ . Uz korištenje guste suspenzije (eng. *slurry*) čvrstih čestica u vodenom mediju, sve tri vrste interakcija (mehanička, kemijska te mehanokemijska) doprinose poliranju. U radu je utvrđeno da dok mehanička komponenta ima najviše utjecaja na završnu finoću površine, mehanokemijske interakcije imaju utjecaj na korozijsku postojanost koja ovisi o udjelu primjesa (elementi rijetkih zemalja) u prahu za poliranje [122]. Osim vodenog medija, mogu se koristiti i drugi mediji koji su često polimeri (polivinilni alkoholi, akrilni polimeri i drugi) kako bi se dostigla bolja disperzija čestica cerijeva(IV) oksida u otopini. U patentu Yoshida i sur. [86] pripravljeno je nekoliko različitih prašaka koji su sadržavali  $\text{CeO}_2$  nanočestice s medijanom veličina čestica između 30 i 250 nm [86]. U radu je pokazano da uslijed mehaničke obrade površine dolazi do grebanja ako je veličina čestica veća od 600 nm. Isto tako, ukoliko je veličina čestica manja od 10 nm, dolazi do neadekvatne mehaničke obrade pa su takve čestice također nepoželjne za ovu primjenu [86]. S obzirom na to da je varijacijama u sustavu moguće mijenjati interakcije s površinom te intenzitet poliranja površine,  $\text{CeO}_2$  prašci mogu se koristiti na raznim materijalima kao što su  $\text{SiO}_2$  stakla i filmovi, raznim anorganskim tankim filmovima npr. ITO (eng. *indium tin oxide*, ITO), optičkim vlaknima, poluvodičkim monokristalima te čak LED (eng. *light-emitting diode*) diodama.

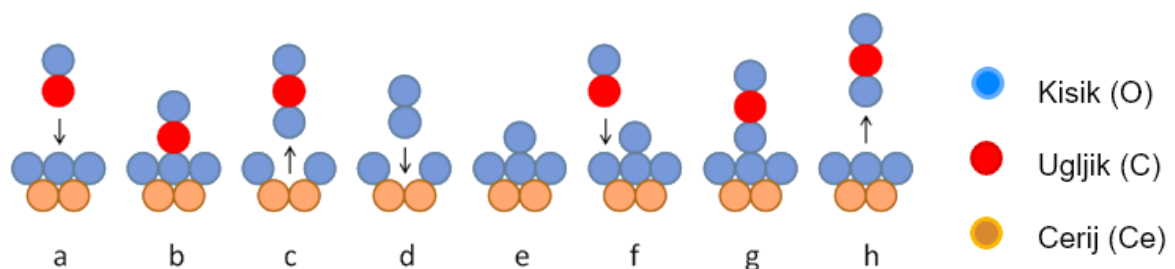
Cerijev(IV) oksid koristi se i u membranama za pročišćavanje voda, gdje se zahvaljujući selektivnom elektrostatskom odbijanju iona soli, poboljšanju protoka vode te antibakterijskim svojstvima, pokazao kao vrlo važna komponenta. Osim antibakterijskih svojstava koja su proučavana na bakteriji *Escherichia coli*, testiranjem u morskoj vodi odnosno vodi s dodanim raznim solima i mikroorganizmima, Lakhota i sur. [3] došli su do spoznaje da se na membranama koje imaju ugrađene CeO<sub>2</sub> čestice na površini stvara manja količina zelenih algi koja se inače nakuplja s vremenom (što se često viđa na dijelu broda uronjenom u more). Protok vode kroz membranu povećan je dodatkom nanočestica s 33,1 na 41,3 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Također, smanjena je hidrofobnost površine membrane. [3] Što se tiče selektivnog propuštanja vode, pokazalo se da je CeO<sub>2</sub> selektivan u smislu da ima afinitet odbijanja kationa nižih valencija te aniona viših valencija te neće propustiti Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dok je moguće da dio NaCl prođe kroz membranu. Nadalje, sasvim je logično da veličina molekule ima velik utjecaj na propusnost pa će tako veće molekule teže proći kroz membranu u odnosu na manje [123]. Još jedna prednost kod ugradnje CeO<sub>2</sub> u membrane za pročišćavanje otpadnih voda je potencijalni fotokatalitički učinak koji on može imati na organske spojeve te tako pospješiti učinkovitost membrane [85].

Nanočestice sve se više proučavaju za korištenje u medicini međutim, u ovom slučaju od velike je važnosti istražiti toksičnost tih materijala, kako zbog elementnog sastava tako i zbog veličine koja im omogućuje prodor kroz stanice u tijelu. Osim istraživanja citotoksičnosti, radi se i na novim putovima sinteza koji bi omogućili dobivanje CeO<sub>2</sub> uporabom prirodnih materijala. Takvu sintezu radili su Miri i sur. [124] koji su pomoću kore od banane, iz koje su šećeri i fenolni spojevi služili kao reducens i stabilizator, sintetizirali nanočestice veličina do 13 nm. Testiranjem na stanicama raka pluća (A549) dokazano je da CeO<sub>2</sub> nanočestice nemaju toksičan učinak. Postotak preživljavanja stanica nakon 24 sata bio je 70 % za vrlo visoku koncentraciju nanočestica (500 µg mL<sup>-1</sup>), dok je za niže koncentracije CeO<sub>2</sub> postotak živućih stanica još veći te u slučaju koncentracija manjih od 30 µg mL<sup>-1</sup> iznosi više od 90 % [124]. Test preživljavanja stanica napravljen je i na neurblastima izoliranim iz tkiva mišjeg mozga (Neuro2A) međutim, ove stanice su u prisutnosti nanočestica pokazale nižu viabilnost. Pokazano je da su koncentracije do 30 µg mL<sup>-1</sup> prihvatljive s obzirom da je ukupan postotak živih stanica iznad 70 %, no za veće koncentracije dolazi do naglog pada viabilnosti te kod koncentracije od 125 µg mL<sup>-1</sup>, postotak živućih stanica iznosi manje od 20 % [125]. Ovakva razlika u preživljavanju stanica posljedica je vrste korištenih stanica, a ne male veličine testirani nanočestica. Naime, prosječna veličina čestica koje su korištene za testiranje

viabilnosti na Neuro2A stanicama bila je između 20 i 40 nm dok je testiranje na A549 stanicama provedeno s nanočesticama veličine do 13 nm.

## Katalitička primjena CeO<sub>2</sub>

Katalizatori su kemijske tvari koje su sposobne ubrzati ili usporiti kemijsku reakciju, a da se pri tome ne troše ili mijenjaju. Ovisno o djelovanju katalizatora, razlikuju se pozitivna, negativna, inicijatorska, selektivna, autokataliza i fotokataliza. Pozitivna kataliza ubrzava reakciju, dok je negativna inhibira. Autokatalizatori su spojevi koji djeluju katalitički na vlastiti nastanak. Također, katalizatore je moguće dijeliti na kemijske i biokatalizatore, te jednokomponentne i višekomponentne [126]. Neke od glavnih značajki katalizatora jesu aktivnost, selektivnost i stabilnost koje svojom kombinacijom omogućavaju široki raspon primjena. Katalizatori koji su dobro poznati i koriste se već duže vrijeme su zeoliti, aluminijev(III) oksid i silicijev(IV) oksid u kombinaciji s nekim plemenitim metalom. Plemeniti metali koriste se zbog velike katalitičke aktivnosti i selektivnosti, a poznate su i kombinacije s prijelaznim [127,128] te lakim metalima [120]. Međutim, korištenje plemenitih metala nije prikladno zbog ekonomskih razloga, budući da platina, zlato, paladij i drugi plemeniti metali dosežu visoke cijene. Zbog toga se sve više znanstvenika okreće prema alternativnim materijalima koji bi također osigurali selektivnost i dobru aktivnost istovremeno zadržavajući termičku stabilnost te otpornost na katalitičko trovanje koja je plemenitim metalima veliki problem. Materijali koji se najviše istražuju kao zamjena jesu spojevi mangana [129,130], cerijev(IV) oksid [94,131,132], spojevi aluminija [133] kao i razni spojevi prijelaznih metala poput kobalta i nikla [128]. Cerijev(IV) oksid pogodan je za oksidaciju i redukciju, pa zbog toga nalazi primjenu u katalizi raznih procesa. Između ostalog koristi se za razgradnju vode, oksidaciju čađe, CO ili redukciju dušikovih oksida [134–140]. Shema modela reakcije oksidacije na CeO<sub>2</sub> katalizator prikazana je na slici 9.



Slika 9. Mehanizam oksidacije molekule CO na CeO<sub>2</sub> katalizatoru

Proces započinje kada molekula CO dođe u kontakt s katalizatorom (9a) te dolazi do adsorpcije molekule CO na površinu gdje se veže za atom kisika katalizatora (9b). Idući korak je otpuštanje kisika s površine CeO<sub>2</sub> (9c) koji je u tom trenutku slabije vezan uz katalizator u odnosu na CO te tvori CO<sub>2</sub>, nakon kemijske reakcije u kontakt s katalizatorom dolazi molekula kisika iz zraka te nastupa vezanje molekule na površinu katalizatora (9d, 9e). Ovdje zapravo prestaje jedan ciklus oksidacije ugljikovog monoksida te se proces adsorpcije CO (9f), vezanja za kisik (9g) te otpuštanja (9h) ponavlja sve dok ne dođe do potpune konverzije CO u CO<sub>2</sub>. Oksidacija čađe je tema od posebnog interesa za zaštitu okoliša. Naime, fosilna goriva i dalje su čest energent, a s obzirom na to da se izgaranjem fosilnih goriva stvaraju velike količine čađe te ostalih ugljičnih plinova, njihova oksidacija bitna je za zaštitu zdravlja i okoliša. Uz to, čađa je veoma čest produkt ili nusprodukti mnogih kemijskih reakcija. S obzirom da su za oksidaciju čađe bez prisutnosti katalizatora potrebni uvjeti visoke temperature (oko 600 °C) radi se na nalaženju katalizatora koji bi omogućili oksidaciju pri nižim temperaturama [141]. Čestice katalizatora pomiješane s gorivom imaju prednost nad standardnim imobiliziranim heterogenim katalizatorom zbog bliskog kontakta čestice katalizatora i čestice čađe. Problem cerijeva(IV) oksida kao katalizatora za oksidaciju čađe je aglomeracija čestica pri visokim temperaturama, što kao posljedicu ima smanjenu specifičnu površinu. Lantanom dopiran cerijev(IV) oksid pokazuje bolja katalitička svojstva u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub>, manju aglomeraciju pri žarenju na 700 °C te smanjuje temperaturu oksidacije za 150 °C u odnosu na nekataliziranu reakciju [137]. Miró i sur. [142] uočili su da dodatak kalija (samog ili s kobaltom) jako utječe na temperature oksidacije čađe. Dopirani te kodopirani uzorci pokazuju veću aktivnost pri oksidaciji čađe iz nastale nepotpunim izgaranjem dizelskog goriva, te ih je moguće koristiti u istovremenoj oksidaciji dušikovog oksida i čađe [142]. U radu Bueno-Lópeza i sur. [143] praćenjem količine kisika utvrđeno je da do djelomične oksidacije čađe dolazi tek pri temperaturama od 400 °C pri čemu nastaju CO i CO<sub>2</sub>, a tek iznad 500 °C dobivaju se čisti produkti oksidacije te nema prisutnosti neizreagiranog kisika.

S druge strane, ugljikov monoksid također se smatra visoko problematičnim s obzirom na to da je bezbojan, otrovan plin bez mirisa koji nastaje u reakcijama nepotpunog sagorijevanja goriva koji sadrže ugljik. Posebno je opasan za ljudsko zdravlje s obzirom na to da se veže uz hemoglobin te tako onemogućava proces disanja što može uzrokovati nesvjesticu i smrt. Stoga se teži oksidaciji CO u CO<sub>2</sub> (ugljkov dioksid) koji nije otrovan [144]. Veliki problem

kod korištenja katalizatora za oksidaciju CO je deaktivacija katalizatora do koje dolazi zbog čvrstog vezanja i zadržavanja molekula CO na katalizatoru tijekom prvog stupnja reakcije. Problem se može riješiti otplinjavanjem, no za to je potrebno ukloniti katalizator iz sustava, što u najmanju ruku uzrokuje vremenske gubitke. Kang i sur. [145] postigli su potpunu konverziju monoksida na 130 °C uz CeO<sub>2</sub> dopiran kobaltom s udjelom od 15 %. Za oksidaciju CO dobrim se pokazalo i dopiranje s bakrom, koji uz CeO<sub>2</sub> katalizator dopiran bakrom u udjelu od 15 % postiže 95 % konverzije pri 140 °C. Uzorci su dobiveni metodom sagorijevanja kod koje veliki utjecaj na veličinu i oblik čestica ima omjer goriva i oksidacijskog sredstva. Uzorci dobiveni stehiometrijskim omjerom goriva i oksidacijskog sredstva pokazali su lošija katalitička svojstva zbog nastajanja velikih čestica u odnosu na uzorak s suviškom goriva [146]. Kada se radi o dopiranju plemenitim metalom, zlato se pokazalo kao vrlo dobar kandidat s obzirom na to da je s CeO<sub>2</sub> katalizatorom dopiranim s 2,8 % zlata već pri niskim temperaturama (10 °C) postigao konverziju ugljikovog monoksida od 100 %. Cerijev oksid dopiran zlatom osim vrhunske konverzije, pokazao je i odličnu selektivnost za oksidaciju CO. U prisutnosti vodika, 99,7 % kisika utrošeno je na oksidaciju monoksida, a ne za reakciju s vodikom koji je često prisutan pa dolazi do nastanka vode [147].

Još jedna skupina spojeva koja su velika zagađivala zraka jesu hlapivi organski spojevi (eng. *Volatile organic compounds*, VOC). Najčešće se radi o komponentama otapala, ali također nastaju kao nusprodukti u proizvodnim procesima ili izgaranjem goriva u vozilima. U njih spadaju alkani, alkoholi i drugi spojevi koji lakim hlapljenjem pri sobnim temperaturama uzrokuju zagađenje zraka i štetno djeluju na ljudsko zdravlje. Najlakše se zbrinjavaju spaljivanjem, no za to su potrebne visoke temperature, često iznad 750 °C. Oksidacija organskih spojeva može se postići i pri nižim temperaturama uporabom prikladnih katalizatora kao što je CeO<sub>2</sub> koji omogućava oksidaciju pri znatno nižim temperaturama [143]. Čisti CeO<sub>2</sub> oksidira VOC spojeve pri temperaturama od 280 °C. Iako je to jako dobar rezultat u odnosu na temperature potrebne za oksidaciju bez prisutnosti katalizatora, dopiranjem je moguće postići još veću katalitičku aktivnost. Cerijev(IV) oksid, dopiran bakrom s udjelom od 25 %, postiže potpunu oksidaciju etanola (220 °C), toluena (240 °C) i etil acetata (260 °C) u CO<sub>2</sub> pri nižim temperaturama u odnosu na nedopirani cerijev(IV) oksid. Prednost ovih katalizatora je nastajanje malih količina nepoželjnih produkta, kao što je acetaldehid, zbog selektivnosti reakcija [148]. Manganom dopirani cerijev(IV) oksid također pokazuje bolja katalitička svojstva za oksidaciju VOC, no potrebni su veći udjeli dopanta (do



čak 50 % Mn). Tako dopiran CeO<sub>2</sub> postiže potpunu konverziju etanola do 200 °C [94]. Međutim, osim što u reakciji nastaju acetaldehid uz male količine etil acetata, upitna je smislenost dopiranja u tako velikoj količini.

Opsežnim pregledom literature uočeno je da treba posvetiti puno pažnje odabiru pravih materijala za izradu katalizatora, jer dobra katalitička aktivnost ne ovisi samo o kemijskom sastavu (elementima i udjelima) već i o selektivnosti te metodi sinteze. Kod oksidacije krutih čestica, ugljikovog monoksida i ugljikovodika potrebno je voditi računa o uzročnicima koji dovode do deaktivacije katalizatora koja je u većini slučajeva prisutna i može značajno utjecati na konverziju.

# Eksperimentalni dio

---

## Metode sinteze

### 1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza provedena je u planetarnom mlinu Frisch Pulverisette 6. Korištena je posuda od cirkonijeva oksida ( $ZrO_2$ ) volumena 80 ml te 29  $ZrO_2$  kugli promjera 10 mm prikazanih na slici 10.

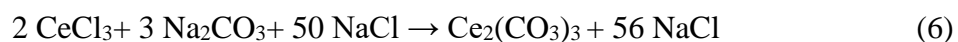


Slika 10. Posuda i kugle od cirkonijeva(II) oksida korištene za mehanokemijsku sintezu  $CeO_2$

Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće:

1. Cerijev(III) klorid heptahidrat ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ), Acros Organics, Belgija
2. Manganov(III) klorid ( $MnCl_3$ ), Kemika, Hrvatska
3. Natrijev karbonat ( $Na_2CO_3$ ), Kemika, Hrvatska
4. Natrijev klorid ( $NaCl$ ), Kemika, Hrvatska

Cerijev klorid, manganov klorid i natrijev karbonat korišteni su kao prekursori za reakciju (6) u kojoj se kao očekivani produkt dobiva cerijev karbonat ( $CeCO_3$ ), dok je natrijev klorid korišten kao razrjeđivač koji odvaja čestice produkta te sprječava daljnji rast čestica kako bi se očuvala nano priroda produkta.



Cerijev(IV) oksid dobiven je termičkom obradom cerijeva karbonata koji se razgrađuje pri temperaturama iznad 290 °C. Prije uporabe sve kemikalije sušene su 24 sata u laboratorijskom sušioniku na 105 °C kako bi uklonila adsorbirana voda.

Čisti cerijev oksid dobiven je na sljedeći način: u ZrO<sub>2</sub> posudu stavljeno je 51 g kugli, zatim je izvagano 0,984 g CeCl<sub>3</sub> (0,004 mol), 0,636 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,006 mol) i 6 g NaCl (0,1 mol) te dodano u posudu na kugle. Molarni omjeri prekursora i razrjeđivača bili su  $n(\text{NaCl}) : n(\text{CeCl}_3) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50 : 2 : 3$ , dok je maseni omjer kugli i praha približno iznosio 6 : 1. Mehanokemijska sinteza provedena je u planetarnom mlinu u trajanju od jednog sata uz 600 okretaja u minuti.

Dobiveni produkt u praškastom obliku smješten je u korundni lončić i termički obrađen u peći na 500 °C u trajanju od 2 sata kako bi došlo do kalciniranja tj. kako bi iz karbonata nastao cerijev(IV) oksid. Kalcinirani prah zatim je ispiran deioniziranom vodom kako bi se uklonio NaCl iz smjese. Proces se provodio u 4 ciklusa, od kojih se svaki ciklus sastojao od miješanja praha s 40 ml deionizirane vode te agitacije suspenzije 5 minuta u ultrazvučnoj kupelji, zatim je slijedilo centrifugiranje u trajanju od 5 minuta na 3500 okretaja u minuti te dekantiranje. Konačno, dobiveni produkt sušio se 24 sata u laboratorijskom sušioniku na 60 °C te je stavljen u plastičnu posudu s poklopcem.

Dopirani uzorci dobiveni su na prethodno navedeni način, osim što je dio CeCl<sub>3</sub> zamijenjen s MnCl<sub>3</sub> kako bi dio atoma cerija u kristalnoj rešetci CeO<sub>2</sub> bio zamijenjen s atomima mangana. Ovim postupkom dobiveni su uzorci opće formule Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, gdje je x udio mangana od 0; 0,1; 0,2 i 0,3. Uzorci su imenovani prema udjelu mangana i sintezi odnosno: MkCeO<sub>2</sub> (x=0), MkCeMn10 (x=10 %), MkCeMn20 (x=20 %) te MkCeMn30 (x=30 %).

## 2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza provedena je u teflonskim posudama volumena 100 ml, napunjenim do 80 % ukupnog volumena. Teflonske posude stavljene su u čelični autoklav te hermetički zatvorene kako bi se tijekom provedbe sinteze stvorio tlak u posudi.

Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće:

1. Cerijev(IV) sulfat tetrahidrat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ), Merck, Njemačka
2. Manganov(IV) sulfat monohidrat ( $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), Merck, Njemačka
3. Natrijev hidroksid (NaOH), Gram-Mol, Hrvatska



Slika 11. Hidrotermalni reaktor s umetkom i dobivenim produktom ( $\text{CeO}_2$ )

Za sintezu čistog  $\text{CeO}_2$  korišten je sljedeći postupak: u teflonsku posudu izvagano je 0,323 g (0,8 mmol) cerijeva(IV) sulfata tetrahidrata, a zatim je uliveno 80 ml NaOH ( $8 \text{ mol l}^{-1}$ ). Posude su zatvorene i stavljene u laboratorijski sušionik na  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 16 sati. Nakon sinteze, uzorak (prikazan na slici 11) se ispirao u 3 ciklusa, od kojih se ciklus sastojao od miješanja praha s 40 ml deionizirane vode te agitacije suspenzije 5 minuta u ultrazvučnoj kupelji, nakon čega je uslijedilo centrifugiranje u trajanju od 5 minuta na 3500 okretaja u minuti te dekantiranje. Uzorak je zatim sušen 24 sata na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se dobio suhi prah.

Sinteza dopiranih uzoraka slijedila je gore navedeni postupak, osim što se dio cerijeva(IV) sulfata tetrahidrata zamijenio s manganovim(IV) sulfatom monohidratom. Udio mangana iznosio je 10 % (0,08 mmol), 20 % (0,16 mmol) te 30 % (0,24 mmol), a sukladno tome uzorci su imenovani:  $\text{HtCeO}_2$  ( $x=0$ ),  $\text{HtCeMn}_{10}$  ( $x=10 \%$ ),  $\text{HtCeMn}_{20}$  ( $x=20 \%$ ) te  $\text{HtCeMn}_{30}$  ( $x=30 \%$ ). Svi dopirani uzorci bili su tamne boje što se pripisuje ugradnji mangana u kristalnu rešetku.

### 3. Sol-gel sinteza

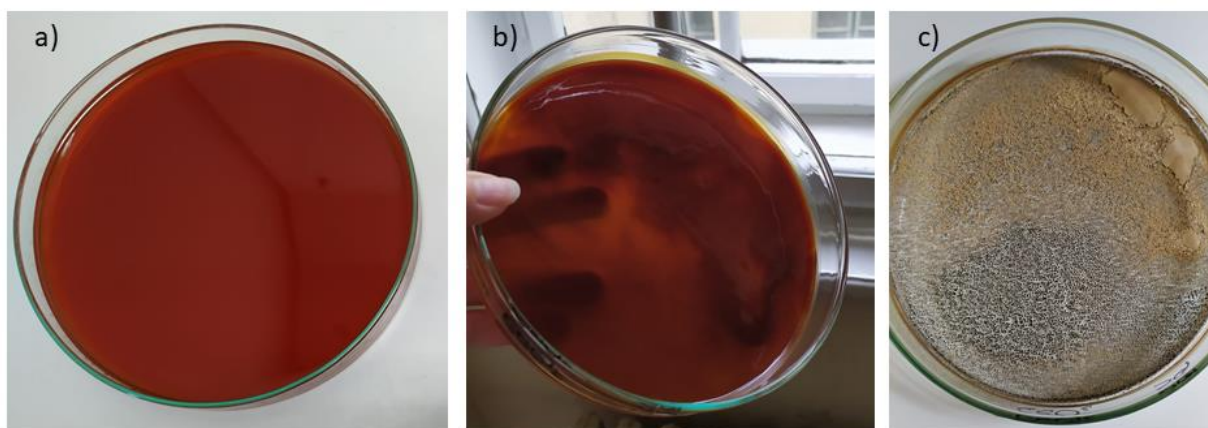
Sol-gel sinteza pokazala se velikim izazovom zbog teškoća pri pronalasku zajedničkog otapala prekursora cerija i mangana. S obzirom na to da korišteni prekursor (cerijev acetilacetonat) sadrži neodređenu količinu vode, provedena je TGA analiza ovog prekursora kako bi se utvrdio točan udio vode. Ovaj podatak važan je primarno zbog određivanja točnog omjera prekursora, ali i za određivanje količine vode koju treba dodati u sintezu kako bi hidroliza bila uspješna. TGA analizom utvrđeno je da do 120 °C cerijev(III) acetilacetonat gubi oko 3 % mase, dok manganov(II) acetilacetonat ne gubi niti 1 % te se za ovaj prekursor udio vode nije uzimao u obzir pri računu. Preostali gubitak mase cerij(III) acetilacetonata od 10 % do temperature od 180 °C pripisan je raspadu organske faze, iako je moguće da se dio ovog gubitka odnosi na vodu. Cerijev acetilacetonat topiv je u metanolu i etanolu, dok to za manganov acetilacetonat nije slučaj. Pri prvom pokušaju sinteze, cerijev i manganov acetilacetonat otapani su u metanolu, no ni nakon 24h nije nastupilo geliranje te je bio vidljiv talog u tikvici. Budući da je talog ukazivao na nezadovoljavajuće otapanje manganovog acetilacetonata u metanolu, a s obzirom na to da nije poželjno niti moguće usporediti sintezu čistog CeO<sub>2</sub> koja se radi na jedan i dopiranog CeO<sub>2</sub> koja se radi na drugi način, pribjeglo se potrazi za prikladnim dvojnim otapalom. Pregledom literature [149,150] i provedbom nekoliko probnih manje uspješnih sinteza, metanol i etilen-glikol pokazali su se kao dobra kombinacija otapala.

Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće:

1. Cerijev(III) acetilacetonat (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>CeO<sub>6</sub> x xH<sub>2</sub>O), Alfa Aesar, Njemačka
2. Manganov(II) acetilacetonat (Mn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), Alfa Aesar, Njemačka
3. Metanol (CH<sub>3</sub>OH), VWR International, Francuska
4. Etilen-glikol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), Lach-Ner, Češka

Za sintezu čistog CeO<sub>2</sub> prvi korak bio je otapanje 4,3744 g (0,01 mol) prekursora cerijeva(III) acetilacetonata u tikvici s okruglim dnom u 200 ml otapala koje se sastojalo od 160 ml metanola i 40 ml etilen-glikola. Otopina je zagrijavana u uljnoj kupelji (silikonsko ulje) na 60 °C, a drugi korak uslijedio je nakon jednog sata kada je u otopinu dodano 3,6 ml metanola i 3,6 ml vode. Voda je dodana kako bi se potaknula hidroliza u sol-gel postupku. Nakon dokapavanja, reakcijska otopina je ostavljena 24 h pri istoj temperaturi kako bi došlo

do stvaranja gela (slika 12a). Procesom nije nastao tipičan gel, već bistra viskozna tekućina koja je prelivena u Petrijevu posudicu i ostavljena na 60 °C 48 sati kako bi se uklonio dio otapala, što se može smatrati trećim korakom. Nakon sušenja dobiven je crveni gel (slika 12b) koji je bio ljepljiv pri rukovanju te je dodatno sušen 24 sata na 100 °C (četvrti korak), nakon čega je dobiven prah (slika 12c).



Slika 12. Sol-gel postupak dobivanja  $\text{CeO}_2$ : a) gel odmah nakon sinteze; b) nakon 48 sati na 60 °C te c) nakon dodatnih 24 sata na 100 °C

Dopirani uzorci pripremljeni su tako da se dobije produkt opće formule  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , gdje je dio cerijeva(III) acetilacetonata zamijenjen s manganovim(II) acetilacetonatom i to u udjelu od 10 % (0,001 mol), 20 % (0,002 mol) te 30 % (0,003 mol), a sukladno tome uzorci su imenovani:  $\text{SGCeO}_2$  ( $x=0$ ),  $\text{SGCeMn10}$  ( $x=10\%$ ),  $\text{SGCeMn20}$  ( $x=20\%$ ) te  $\text{SGCeMn30}$  ( $x=30\%$ ).

## Metode analize

### 1. Rendgenska difrakcijska analiza na prahu (PXRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je analitička nedestruktivna metoda pomoću koje se, na temelju difrakcije rendgenskog zračenja, može odrediti fazni sastav i struktura materijala. Metoda PXRD uglavnom se koristi za određivanje faznog sastava nepoznatih praškastih materijala kristalne strukture. Posebnost se nalazi u tome što izgled difraktograma ovisi o ravninama s kojih se događa difrakcija, geometriji jedinične ćelije te o vrsti i položaju atoma u istoj. Materijali istog kemijskog sastava, a različite kristalne strukture, kao i iste kristalne strukture, a različitog sastava imaju svojstvene difraktograme. Za analizu uzoraka dobivenih u ovom radu korišten je Shimadzu XRD 6000 difraktometar s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Napon tijekom mjerenja bio je 40 kV, a jačina struje 30 mA. Korišten je koračni način prikupljanja podataka, u kojem je korak iznosio  $0,02^\circ 2\theta$  sa zadržkom od 0,06 s. Uzorci su snimani od  $5$  do  $105^\circ 2\theta$  kako bi se registriralo što više difrakcijskih maksimuma  $\text{CeO}_2$ . Parametri jedinične ćelije računati su pomoću programa UnitCell [151] uz korištenje najintenzivnijih difrakcijskih maksimuma i to s ravnina (111), (200), (220), (311) i (222). Veličina kristalita dobivenih prašaka računata je iz difrakcijskog maksimuma (111) za hidrotermalne uzorke te (220) za mehanokemijski i sol-gel dobivene uzorke pomoću Scherrerove jednadžbe koja glasi [152]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

U izrazu (7)  $d$  predstavlja veličinu kristalita,  $k$  je Scherrerova konstanta (0,94),  $\lambda$  je valna duljina rendgenskog zračenja koja u ovom slučaju iznosi 0.15418 nm,  $\beta$  je širina na polovici visine (111) difrakcijskog maksimuma korigirana za instrumentalno proširenje, a  $\theta$  je kut upadnog zračenja.

### 2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

TEM je napredna metoda analize uzoraka koja omogućava uvid u morfologiju materijala te određivanje veličine nanotvorevina. Metoda je pogodna za analizu uzoraka čija debljina ne smije prelaziti 1  $\mu\text{m}$ , zbog toga što se uzorak bombardira elektronima koji moraju kroz njega djelomično proći. Prolaskom elektrona nastaje mikrografija koja tamnijom bojom prikazuje objekte građene od elemenata veće elektronske gustoće. Analiza se radi u uvjetima visokog vakuuma pri energijama od 80 do 200 kV. Ovisno o modelu instrumenta i korištenim



uvjetima, razlučivost mikrografije može biti i 0,1 nm. Morfologije uzoraka analizirane su na Jeol ARM 200 CF mikroskopu, gdje su čestice u vidu praška nanosene direktno na bakrenu mrežicu. U TEM-u su često integrirani dodatni instrumenti, poput primjerice spektrometar gubitka energije elektrona (eng. *Electron energy loss spectoscopy*, EELS) i sl.

### **3. Mikroskop atomskih sila (AFM)**

Mikroskop atomske sile je novija metoda analize koja omogućava nedestruktivna mjerenja topografije površine. Ovom metodom se, ovisno o izvedbi, mogu mjeriti i električna ili mehanička svojstva materijala, itd. Princip rada je mjerenje interakcije između šiljka (sonde) pričvršćene za savitljivu polugu i površine uzorka. Karakterizacija je provedena na instrumentu CoreAFM (Nanosurf) pri standardnim uvjetima. Korišten je nekontaktni način rada, s Tap300Al-G sondom, čiji je vrh manji od 10 nm, rezonantne frekvencije od 300 kHz te s konstantom opruge od  $40 \text{ Nm}^{-1}$ . Početni parametri skeniranja  $1000 \times 1000 \text{ nm}$  površine uzorka bili su 60 % nominalne rezonantne frekvencije te s vremenom odziva od 0,78 s. Određivanje veličine čestice provedeno je u programu ImageJ korištenjem više AFM mikrografija.

### **4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)**

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda analize koja se koristi za određivanje morfologije površine uzoraka. Rezolucija ove metode ovisi o izvedbi instrumenta i može doseći 1 nm, no većina izvedbi radi pri znatno manjim povećanjima. Ovo je površinska metoda čiji se princip rada temelji na bombardiranju uzorka zrakom elektrona koja u atomima na površini uzorka pobuđuje sekundarne podražaje čiji signali se očitavaju detektorom. Sekundarni podražaji mogu biti sekundarni ili raspršeni elektroni te određene zrake. S obzirom na to da se sekundarni elektroni (eng. *secondary electons*, SE) otpuštaju nakon neelastične interakcije elektronske zrake s atomima na površini uzorka, SE mikrografija daje detaljnije informacije o površini uzorka, dok se na mikrografiji povratno raspršenih elektrona (eng. *backscattered electron*, BSE) može bolje razaznati razlika u atomskoj masi elemenata. Morfologija uzoraka provedena je na Tescan VEGA 3 mikroskopu u visokom vakuumu s radnim naponom od 10 kV. Kako bi se omogućilo snimanje nevodljivih uzoraka, uzorci su napareni sa zlatom i paladijem u Quorum SC 7620 instrumentu za depoziciju raspršivanjem. Uzorci su zatim nanešeni na nosač na obostranu ljepljivu ugljičnu traku koja istovremeno fiksira uzorak i omogućava njegovu vodljivost.

## 5. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija analitička je metoda koja se koristi za kemijsku karakterizaciju, odnosno elementarnu mikroanalizu uzorka. Kako bi se stimulirala emisija karakterističnog rendgenskog zračenja iz uzorka uzorak se bombardira elektronima. Broj i energija oslobođenih zraka mjeri se spektrometrom. S obzirom na to da su energije oslobođenih zraka karakteristične za pojedini skok između ljuski, odnosno elektronsku strukturu emitirajućeg elementa, EDS omogućava dobivanje informacija o sastavu uzorka. EDS mjerenja provedena su na dva instrumenta: Oxford INCA X-sight i Jeol Centurio 100 pri naponu od 80 kV.

## 6. ImageJ

Image J je program u kojem se mogu crtati i uređivati slike, a omogućava i računanje različitih parametara sa slike ili objekata na slici [153]. U ovom radu, korišten je za izračun veličina čestica analizom TEM i AFM mikrografija. Veličine čestica računane su kao prosjek od barem 20 čestica s različitih TEM mikrografija istog uvećanja, dok je za AFM računat prosjek 10 čestica.

## 7. Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Difuzna refleksijska spektroskopija je metoda analize koja se temelji na pojednostavljenoj analizi interakcije upadne svjetlosti s materijalom. Uzorak koji se snima treba biti homogen, ne smije biti gladak ili fluorescirati. Iz reflektancije uzorka, matematičkim putem (Kubelka-Munk model) i grafičkim prikazom (Taucova metoda) dolazi se do vrijednosti energije zabranjene zone za određen materijal. UV-Vis refleksijski spektri dobiveni su analizom standarda BaSO<sub>4</sub> i uzoraka na QEPRO (Ocean Insight) spektrometru s DH-2000-DUV i ISP-50-8-R-GT integrirajućom sferom. Dobiveni spektar potom je matematički obrađen uporabom Kubelka-Munk funkcije [154]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (8)$$

gdje R označava reflektanciju, a F(R) je proporcionalan apsorpcijskom koeficijentu.

Energija zabranjene zone,  $E_g$ , određena je konstruiranjem grafičke ovisnosti  $(F(R)hv)^n$  o energiji fotona ( $hv$ ). Takav prikaz naziva se Taucov prikaz, gdje je  $h$  Planckova konstanta  $h=4,13566733$  eVs,  $v$  je frekvencija, dok je  $n$  koeficijent ovisan o elektronskom prijelazu i za

direktni dopušteni prijelaz iznosi  $n=2$ . U slučaju indirektnog prijelaza  $n$  iznosi  $\frac{1}{2}$ . Tamni uzorci su „razrijeđeni“, odnosno posvijetljeni kako bi se dobio izlazni signal iz kojeg se može izračunati  $E_g$ . Uzorci su pomiješani s barijevim sulfatom ( $\text{BaSO}_4$ ) koji se koristi kao standard zbog svoje bjeline odnosno refleksija svjetlosti mu iznosi 100 %. Korišteni su maseni omjeri 1:4, to jest 30 mg uzorka pomiješano s 120 mg standarda. Kod mjerenja treba paziti da površina ne bude glatka no ni makroskopski neravna [154]. Za određivanje energije zabranjene zone uzorka cerijeva(IV) oksida koristi se Tauc-ov prikaz za direktan dopušteni prijelaz [155].

## 8. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima koristi niskoenergetsko rendgensko zračenje, uglavnom  $\text{AlK}\alpha$  ili  $\text{MgK}\alpha$ . Ovo zračenje izaziva ionizaciju površinskih atoma, a mjeri se energija izbačenih elektrona iz uzorka. Mjerenjem energije izlaznih elektrona i poznavajući upadnu energiju fotona, može se odrediti element u površinskom sloju uzorka, korištenjem izraza 9:

$$E = h\nu - E_1 - \phi \quad (9)$$

gdje je  $\nu$  frekvencija upadnog fotona,  $E_1$  energija vezanja elektrona te  $\phi$  izlazni rad. Analiza uzorka dobivenih hidrotermalnom metodom provedena je na XPS PHI-TFA, (Physical Electronics Inc.) instrumentu s aluminijskim monokromatskim rendgenskim zračenjem energije 1486,6 eV. Korišten je hemisferični analizator energije na površini promjera 0,4 mm. Rezolucija samog mjerenja bila je 0,6 eV, energija prijelaza 29 eV, a točnost je iznosila  $\pm 0,3$  eV. Mehanokemijski dobiveni uzorci analizirani su na SPECS instrumentu s  $\text{AlK}\alpha$  monokromatskim zračenjem te s Phoibos 100 MCD-5 hemisferičnim analizatorom.

## 9. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektroskopija temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju zračenje određenih valnih duljina koje odgovaraju energijama vibracije kemijskih veza u molekuli. Određena kemijska veza ima određenu energiju vibracije te se na dobivenom grafičkom prikazu (ovisnosti intenziteta vrpce o valnom broju) određena vrpca može povezati s odgovarajućom kemijskom vezom. Rezultat mjerenja prikazuje se kao grafička ovisnost apsorpcije o valnoj duljini, a glavna prednost metode je ta da istovremeno mjeri sve vibracije. Instrument za analizu bio je Bruker Vertex 70 spektrometar korišten u

načinu prigušene totalne refleksije (ATR) na kojem su uzorci pritisnuti na dijamant te se mjerila apsorbancija sa 64 snimanja u području od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  sa spektralnom rezolucijom od 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## **10. Adsorpcijsko desorpcijske izoterme**

Metoda koja mjerenjem adsorpcije plina (u ovom slučaju dušika) na odgovarajućim materijal omogućava dobivanje adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma, izračun specifične površine i raspodjelu veličine pora krutih materijala naziva se metodom adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma. Mjerenja su rađena na Micrometrics ASAP-2000 instrumentu pri temperaturi tekućeg dušika od 77 K. Kako bi se površina materijala očistila od adsorbata, svi uzorci su prethodno otplinjavani pri 100 °C u dinamičkom vakuumu od 7 mPa. Specifična površina materijala i veličina pora izračunate su pomoću Brunauer-Emmet-Tellerova (BET) i Barret-Joyner-Halendeova (BJH) modela.

## **11. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrijska analiza bilježi promjenu mase uzorka kao funkciju vremena ili temperature te omogućava praćenje kemijskih i fizikalnih promjena koje prati promjena mase uzorka, uzrokovana promjenom temperature. Iz krivulja dobivenih ovom analizom mogu se dobiti podaci o postotku gubitka mase uzorka, što često ukazuje na razgradnju spojeva ili dolazi do određenog prirasta koji može označavati stvaranje oksida. Termogravimetrijska analiza provedena je u platinskim lončićima na Netzsch STA409 instrumentu. Brzina zagrijavanja iznosila je 10 °C po minuti u temperaturnom području od 30 °C do 1300 °C uz protok sintetičkog zraka od 30  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  i protok dušika od 150  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ .

## **12. Dinamičko raspršenje svjetlosti**

Zetasizer je instrument koji se može koristiti za određivanje veličine čestica ili molekula, zeta potencijala te reoloških svojstava. Idealan je za koloide i nanočestice, a radi na principu dinamičkog raspršenja svjetlosti (eng. dynamic light scattering DLS). Laser osvjetljava čestice u otopini te se kao izlazni signal koriste fluktuacije intenziteta svjetla iz čega se korelacijom dobiva veličina čestica. U ovom radu korišten je Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical), a uzorci su prije mjerenja pripremljeni dispergiranjem praha u sintetičkom baznom ulju (polialfaolefinsko ulje, PAO) tako da koncentracija uzorka iznosi 500 ppm. Dispergirano je postignuto sonifikacijom pomoću sonde snage 450 W u trajanju od 30 sekundi kako bi se postigla dobra raspršenost čestica te razbili mogući nastali aglomerati.

Mjerenja su rađena na sobnoj temperaturi, a kako bi se osigurala ponovljivost rezultata provedeno je 15 mjerenja za svaki uzorak.

### **13. Oksidacija lako hlapivih organskih spojeva**

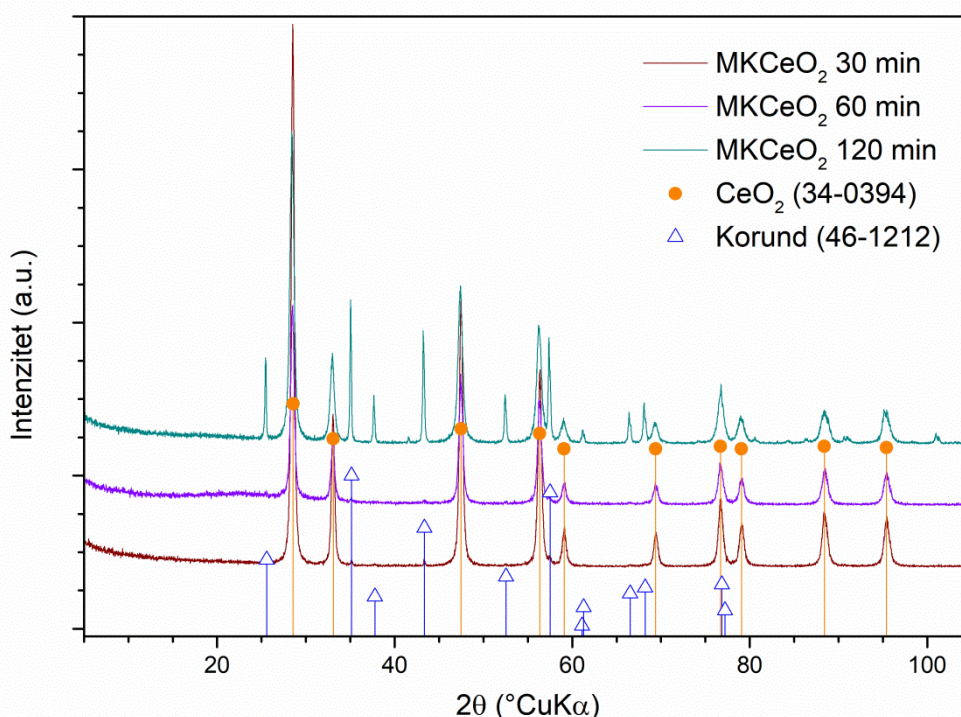
Katalitička aktivnost pripremljenih uzoraka testirana je u cijevnom protočnom reaktoru s unutarnjim promjerom od 8 mm. Kao modelni sustav korištena je oksidacija benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena. Koncentracija izlaznih plinova praćena je na plinskom kromatografu (Shimadzu GC-2014) opremljenom s Carbowax 20 M kolonom (250/177  $\mu\text{m}$ ) te plameno-ionizacijskim detektorom (eng. flame ionization detector, FID). Testiranja su provedena pri atmosferskom tlaku te pri radnim temperaturama do 450 °C. Izdvojena testiranja provedena su na smjesi toluena u dušiku, pri čemu je koncentracija toluena iznosila 242 ppm (SOL, Italija), a preostala mjerenja provedena su primjenom smjese benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena u dušiku (BTEX/N<sub>2</sub>), pri čemu su koncentracije za svaki navedeni plin bile sljedeće: benzen (52,1 ppm), toluen (52,4 ppm), etilbenzen (49,9 ppm) te o-ksilen (55,4 ppm). Ispitivanje aktivnosti katalizatora provedeno je uz masu katalizatora od 50 mg. Ukupni protok smjese plinova iznosio je 92 mL min<sup>-1</sup>. Prije testiranja aktivnosti katalizatora provedena je termička obrada uzoraka pri 500 °C u trajanju od 2 sata kako bi se uklonili tragovi nečistoća i/ili vlage. Za regulaciju protoka reakcijske smjese i oksidansa (sintetski zrak) korišteni su maseni regulatori protoka (eng. mass flow controllers, MFC) (Brooks MFC) , dok je za održavanje temperature u reaktoru korištena jedinica za regulaciju temperature (eng. temperature control unit, TCU)(Thermo-controller TC 208) spojena s termoparom (Ni-CrNi) smještenim unutar reaktora.

# Rezultati i rasprava

---

## 1. Mehanokemijska sinteza

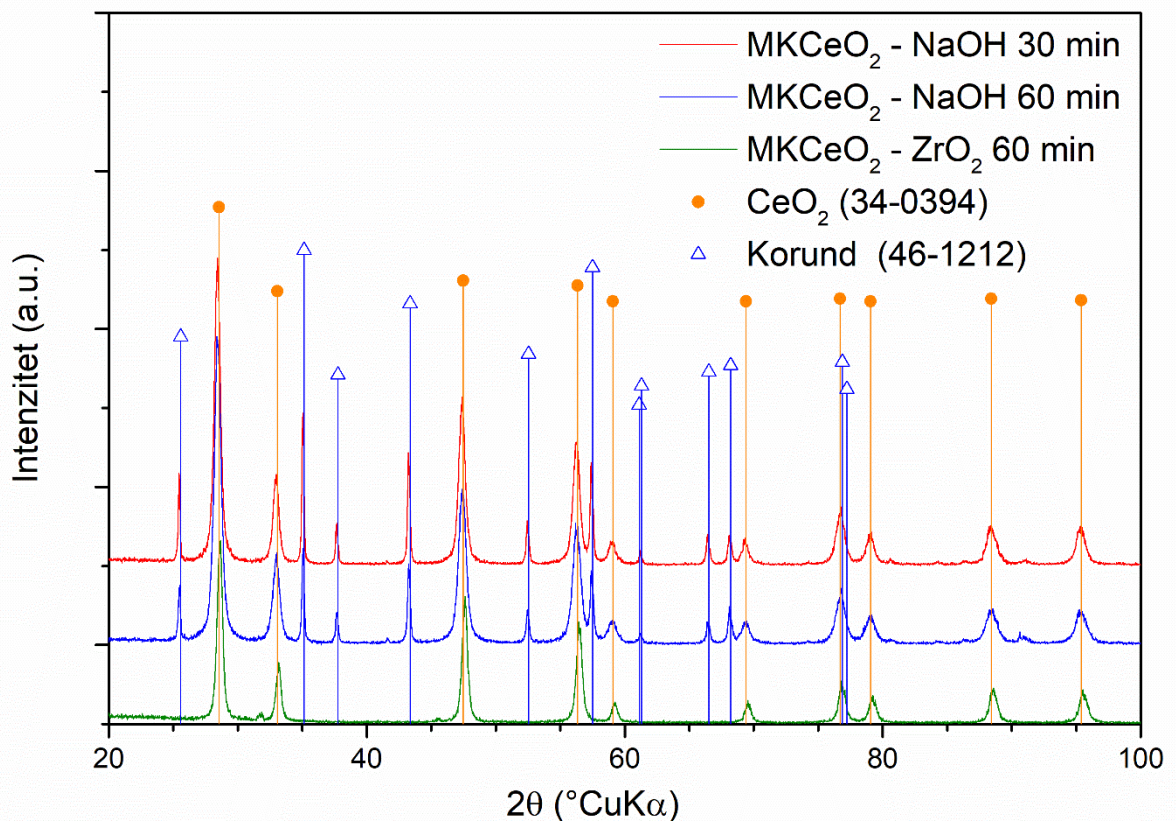
Kod ove metode potrebno je paziti da zbog neodgovarajuće kombinacije prekursora i materijala posude i kugli te velikih brzina i snažnog trenja ne bi došlo do trošenja posude i kugli i zagađivanja uzorka. Zbog toga je prvi korak ovog eksperimenta bio odrediti optimalne uvjete sinteze. Sintezom je dobivena zadovoljavajuća količina produkta koja je dovoljna za napraviti više različitih analiza te da još zaostane uzorka, pa se to smatra najvećom prednošću ove metode sinteze.



Slika 13. Difraktogrami uzorka dobiveni reakcijom  $\text{CeCl}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}_3$  u prisutnosti  $\text{NaCl}$  u korundnom mlin uz različita vremena sinteze nakon ispiranja i termičke obrade

Na slici 13 prikazani su difraktogrami uzoraka dobivenih u korundnoj posudi s kuglama od istog materijala uz promjenu vremena (trajanja) sinteze. Prva sinteza provedena je u trajanju od 2 sata koristeći  $\text{CeCl}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kao prekursore i  $\text{NaCl}$  kao sredstvo za ograničavanje rasta čestica. Budući da su na difraktogramu ovog uzorka (slika 13, zelena linija) vidljivi difrakcijski maksimumi korunda (ICDD kartica #46-1212) zaključeno je da tijekom sinteze dolazi do kontaminacije uzorka materijalom mlina. Zbog pojave korunda u uzorku, provedene su sinteze u trajanju od 30 minuta te 1 sata. U uzorku koji je pripremljen mljevenjem u trajanju

od 30 minuta količina korunda bila je najmanja, no u usporedbi s uzorcima čije su sinteze trajale duže, sudeći po širini difrakcijskih maksimuma, kraća sinteza rezultira većim kristalinitima. Za izračun veličina kristalita korištena je Scherrerova metoda (metode analize, PXRD - jednadžba 8). Nakon sinteze u trajanju od 30 minuta veličina kristalita iznosila je 42,5 nm, a 32,7 nm nakon sinteze od jednog sata dok je nakon sinteze u trajanju 2 sata veličina kristalita bila 24,7 nm. Prema tome, ustanovljeno je da je trajanje sinteze od jednog sata optimalno s obzirom na veličinu kristalita, međutim kontaminacija s korundom nije prihvatljiva. S ciljem dodatnog smanjenja veličine kristalita i izbjegavanja kontaminacije sintezu se pokušalo poboljšati zamjenom jednog od prekursora (natrijeva karbonata) s natrijevim hidroksidom uz ponovno korištenje korundne posude.



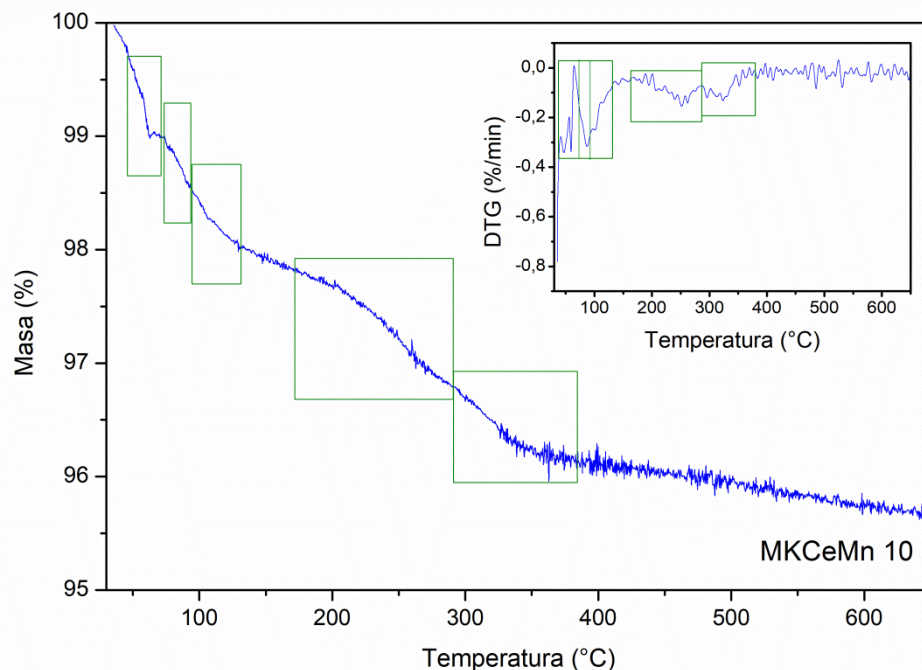
Slika 14. Difraktogrami produkta sinteze nakon ispiranja i termičke obrade: u korundnoj posudi s NaOH 30 min (crvena linija), 60 min (plava linija) te u ZrO<sub>2</sub> posudi s CeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaCl u trajanju od 60 min (zelena linija)

Provedene su dvije sinteze, u trajanju od 30 minuta i jednog sata. Na slici 14 prikazani su difraktogrami žarenih i ispranih uzorka s NaOH prekursorom na kojima je vidljivo da su uz maksimume CeO<sub>2</sub> prisutni i maksimumi korunda. Zbog toga natrijev hidroksid nije korišten u preostalim sintezama. S obzirom na to da se u svim sintezama provedenima u korundnoj



posudi u uzorcima pojavljuje korund, provedena je sinteza u posudi od cirkonijeva(IV) oksida ( $ZrO_2$ ). Budući da se vrijeme od 1 sata pokazalo dovoljnim za reakciju, sinteza provedena u  $ZrO_2$  posudi trajala je 1 sat uz prekursore  $CeCl_3$  i  $Na_2CO_3$  te uz  $NaCl$  kao sredstvo za ograničavanje rasta čestica. U ovom slučaju na difraktogramima nije bilo difrakcijskih maksimuma  $ZrO_2$ , a nastali produkt je, sudeći po širini difrakcijskih maksimuma, bio nanokristaliničan. Natrijev karbonat omogućio je prelazak cerijeva klorida u cerijev karbonat, iz kojeg se žarenjem lako dobiva cerijev(IV) oksid, pri čemu  $NaCl$  služi za sprječavanje rasta čestica. Zanimljivo je da se u uzorcima pripremljenim u korundnoj posudi pojavljuju difrakcijski maksimumi materijala mlina, dok se u uzorcima pripremljenim u posudi od  $ZrO_2$  difrakcijski maksimumi materijala mlina ne pojavljuju. Korund je naime tvrdi materijal (tvrdoća po Mohs 9) od cirkonijeva(IV) oksida (tvrdoća po Mohsu 8-8,5), no nakon sinteze u  $ZrO_2$  posudi nema difrakcijskih maksimuma  $ZrO_2$ . Moguće je da je to posljedica stanja  $Al_2O_3$  posude koja se doima znatno istrošenijom i izbrazdanom po cijeloj unutrašnjoj stjenki, što s  $ZrO_2$  posudom nije bio slučaj. Međutim, iako ima manju tvrdoću,  $ZrO_2$  se odlikuje većom žilavošću od korunda, što je od velikog značaja jer sprječava nastajanje mikropukotina posude i kugli tokom kontinuiranih sudara [156].

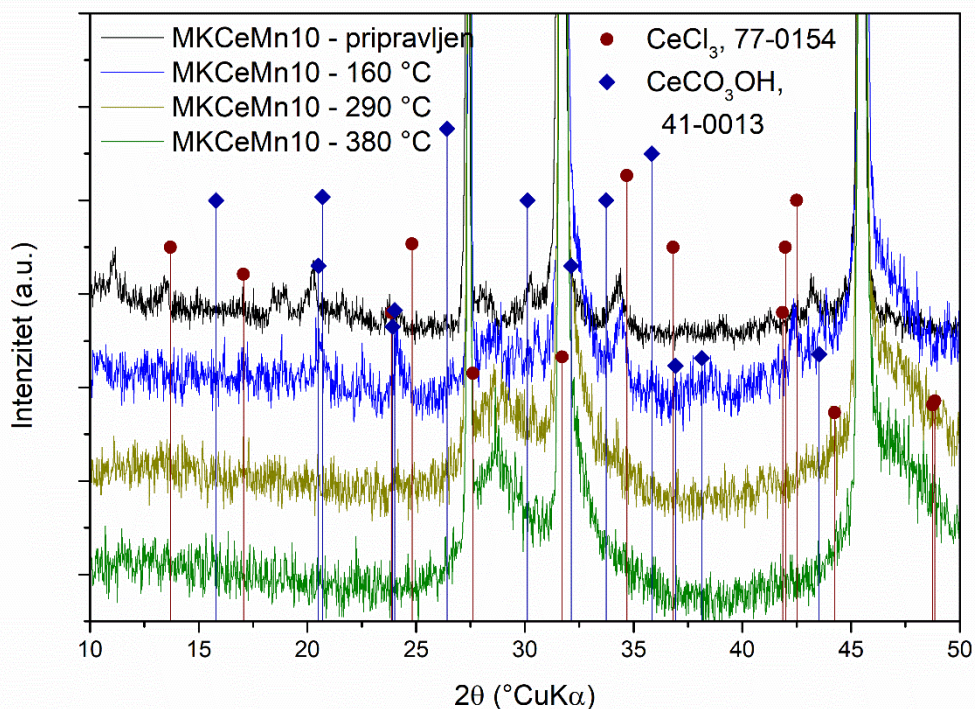
Nakon pronalaska optimalnih uvjeta sinteze (vrijeme od 1 sata,  $ZrO_2$  posuda te prekursori  $Na_2CO_3$  i  $CeCl_3$  uz dodatak razrjeđivača  $NaCl$ ) provedena je sinteza uzoraka dopiranih s manganom pod istim uvjetima. Kako bi se dobio uvid u termičku evoluciju uzorka, te eventualno korigiralo temperaturu termičke obrade uzorak je neposredno nakon provedenog mljevenja u mlinu analiziran u aparatu za termogravimetrijsku analizu. S ciljem praćenja nastanka  $CeO_2$ , te potencijalno i nastajanje manganovih spojeva za analizu uzet je uzorak s 10 % mangana.



Slika 15. TG/DTG krivulja gubitka mase tokom toplinske obrade MKCeMn10 uzorka s brzinom zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

Analizom uzorka MKCeMn10, bez prethodnog žarenja i ispiranja, TGA analizom (slika 15) ustanovljeno je da postoji više intervala gubitka mase koji bi se mogli pripisati različitim procesima. Kako bi se odredilo pri kojoj temperaturi uzorak prelazi u  $\text{CeO}_2$  te nastaju li faze s manganom termička obrada uzorka prekinuta je pri temperaturama od 160, 290 i 380 °C koje su određene na temelju TGA analize.

Difraktogrami MKCeMn10 uzorka nakon sinteze u mlinu, bez ispiranja i termičke obrade te termički obrađenog do 160, 290 i 380 °C prikazani su na slici 16. Najintenzivniji maksimumi koji su vidljivi na difraktogramima mogu se pripisati soli NaCl (ICDD #05-0628) koja je prisutna na svim uzorcima i očituje se u tri maksimuma vrlo velikih intenziteta ( $27,40$ ;  $31,80$  te  $45,65\text{ }^{\circ}2\theta$ ). Osim njih, vidljivi su vrlo široki maksimumi cerijeva(IV) oksida (ICDD kartica #34-0394) sa maksimumima s najvećim intenzitetima na  $28,56$ ,  $33,16$  te  $47,39\text{ }^{\circ}2\theta$ . Uz navedene faze u uzorcima su identificirane i druge faze: cerijev(III) karbonat hidroksid ( $\text{CeCO}_3\text{OH}$ , ICDD #41-0013) te cerijev(III) klorid ( $\text{CeCl}_3$ , ICDD #77-0154). Također, vidljivo je nekoliko maksimuma slabih intenziteta ( $11,03$ ;  $18,44$ ;  $18,92$ ;  $39,08\text{ }^{\circ}2\theta$ ) za koje nisu nađene adekvatne ICDD kartice.



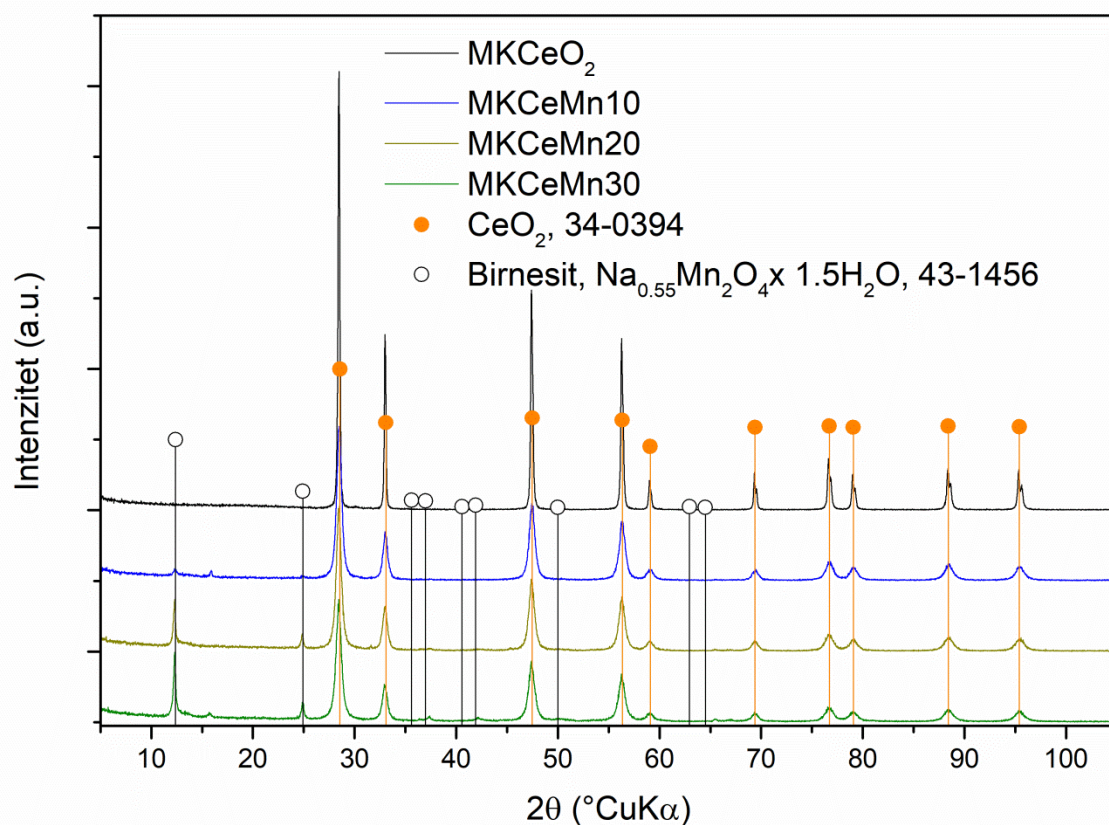
Slika 16. Difraktogrami uzorka s 10 % mangana nakon sinteze u mlinu te nastali prekidima na temperaturama određenim na temelju TGA analize (slika 15)

Analizom difraktograma uočeno je da su u uzorku nakon termičke obrade do temperature od 160 °C, uz cerijev(IV) oksid, i dalje prisutni cerijev karbonat hidroksid i cerijev klorid. Prepoznatljivi maksimumi cerijeva(III) karbonata hidroksida u ovom uzorku nalaze se na 20,50; 24,05 i 35,83 °2θ, dok je inače najintenzivniji maksimum, onaj pri 26,41 °2θ slabo vidljiv. Do tih neslaganja u jačini intenziteta i položaja difrakcijskih maksimuma može doći zbog razlike u količini vode u karbonatu. Cerijevom(III) kloridu, s druge strane, mogu se pripisati maksimumi na 34,74; 42,47 te 17,04 °2θ poredani po intenzitetima. Ni u ovom slučaju slaganje nije idealno, što vjerojatno ukazuje na prisutnost kristalne vode. Nakon termičke obrade pri 290 °C na difraktogramima više nisu vidljivi maksimumi cerijeva(III) karbonata hidroksida te je vidljivo samo nekoliko vrlo slabih maksimuma CeCl<sub>3</sub>, što ukazuje na raspad oba cerijeva spoja, odnosno transformaciju u CeO<sub>2</sub>. Na difraktogramu uzorka žarenog na 380 °C, uz NaCl, vidljivo je isključivo nekoliko difrakcijskih maksimuma CeO<sub>2</sub> pri ~28,6, pri ~33,1 te pri ~47,4 °2θ. Rastom temperature termičke obrade uočava se sužavanje difrakcijskih maksimuma CeO<sub>2</sub>, što ukazuje na povećanje veličine kristalita. Usporedbom TGA i XRD rezultata može se zaključiti da pri temperaturama od 70 do 130 °C uzorak gubi adsorbiranu vodu. Karbonat se raspada u temperaturnom intervalu između 160 i

290 °C. Do raspada klorida dolazi u temperaturnom intervalu od 290 do 380 °C, nakon čega u uzorku od kristalnih faza preostaje samo CeO<sub>2</sub>. Isparavanje adsorbirane vode popraćeno je gubitkom mase od oko 1,6 % dok su raspad cerijevih soli, popraćeni s gubitkom mase od oko 0,5 % svaki, što se pripisuje isparavanju kristalne vode, te izlasku plinovitih HCl i CO<sub>2</sub>. Također, na slici 15, osim označenih područja značajnih gubitaka mase, prisutan je spori kontinuirani gubitak mase koji nije moguće pripisati nekom očitom procesu.

Upravo kako bi se postigao potpuni prelazak cerijevih spojeva u CeO<sub>2</sub> i izbjegao gubitak mase pri izlaganju uzorka daljnjim analizama pri povišenoj temperaturi, a što bi moglo negativno utjecati na rezultate ovih analiza, termička obrada provedena je na 500 °C u trajanju od 2 sata. Ovaj režim termičke obrade primijenjen je za sve uzorke pripravljene tijekom istraživanja kako bi rezultati bili usporedivi. Slika 17 prikazuje difraktograme uzoraka CeO<sub>2</sub> i dopiranog CeO<sub>2</sub> nakon termičke obrade na 500 °C u trajanju od 2 sata nakon ispiranja. Kako je vidljivo iz difraktograma postignuta je zadovoljavajuća transformacija uzorka, koja je vidljiva iz odsutnosti difrakcijskih maksimuma prekursora te kuhinjske soli. Međutim, vidljivo je također da dodatkom mangana dolazi do stvaranja nove faze, birnesita (ICDD #43-1456), čiji se difrakcijski maksimumi pojavljuju na 12,48, 25,00, 37,12 i 41,98 °2θ. Birnesit, Na<sub>0,55</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> x 1,5H<sub>2</sub>O, ima slojevitom strukturu koja se sastoji od slojeva MnO<sub>6</sub> oktaedara koji između slojeva mogu vezati katione zbog neutralizacije naboja te molekule vode. Posebno se intenzitetom ističe maksimum pri 12,48 °2θ, a razlog tome je preferirana orijentacija prouzročena slojevitom strukturom. Birnesit može imati monoklinsku ili rompsku kristalnu strukturu, no u ovom slučaju, usporedbom rendgenskog difraktograma i ICDD baze utvrđeno je da se radi o monoklinskom birnesitu. S. obzirom na to da se s većim udjelom mangana pojavljuju intenzivniji difrakcijski maksimumi birnesita, jasno je da dio mangana tvori birnesit te se ne ugrađuje u cijelosti u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub>.

Već prema izgledu difrakcijskih maksimuma CeO<sub>2</sub> može se zaključiti kako uzorci sadrže kristalite nanometarskih veličina, iako se također može pretpostaviti kako se povećanjem udjela dopanta veličina dodatno smanjuje. Za računanje veličine kristalita nije uzet maksimum s najvećim intenzitetom, kako bi se izbjegla mogućnost greške zbog preklapanja s drugim fazama, uglavnom cerijeva(III) klorida čija je pojava moguća u ovom sustavu. Stoga se za izračun kristalita Scherrerovom metodom koristio maksimum oko 47 °2θ.



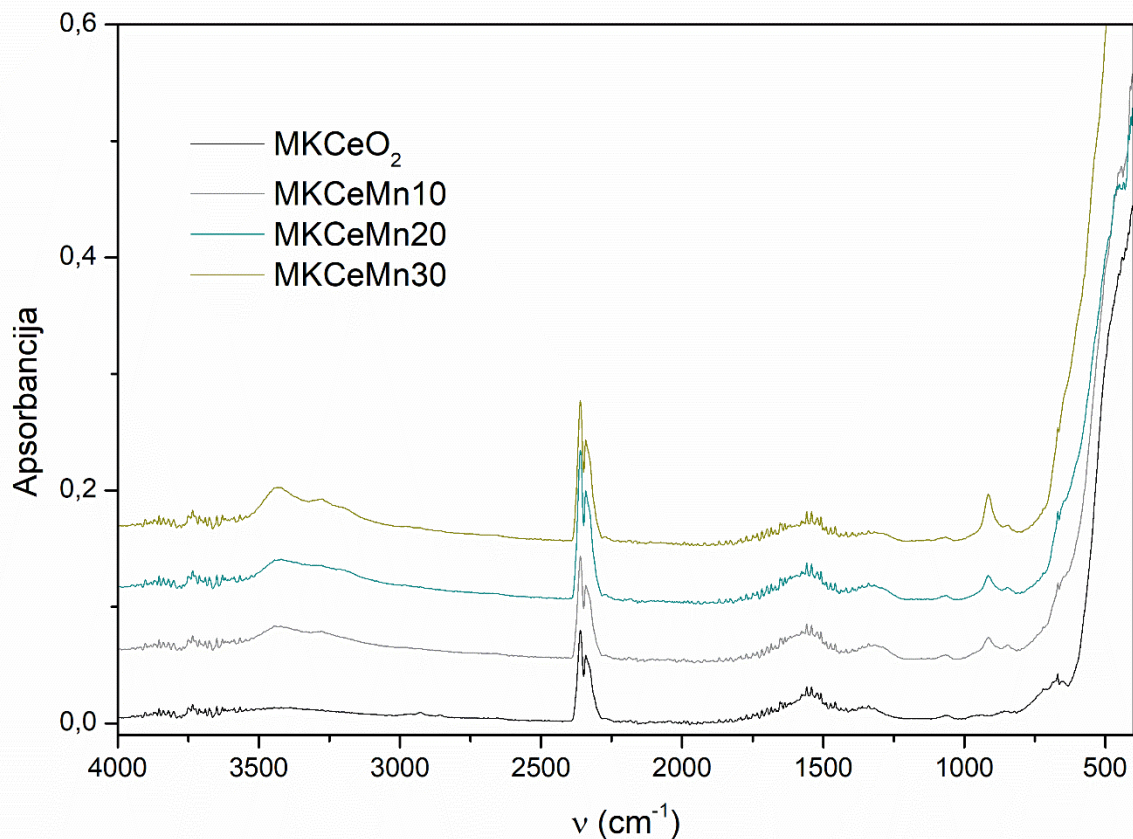
Slika 17. Difraktogrami uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom nakon termičke obrade

Veličine kristalita izračunate iz dobivenih difraktograma iznose 36 nm za MKCeO<sub>2</sub>, 23 nm za MKCeMn10 i MKCeMn20 s vrlo malim razlikama u drugoj decimali, koja za ovako male kristalite, obzirom na pogrešku mjerenja, nije uzeta u obzir te 19 nm za MKCeMn30. Dok je razlika u veličini kristalita uzoraka MKCeMn10 i MKCeMn20 praktično nepostojeća, razlika u veličini uzorka MKCeMn30 u usporedbi s nedopiranim, ali i ostala dva dopirana je značajna. Parametar jedinične ćelije CeO<sub>2</sub>, s druge strane, ne pokazuje značajnije promjene između nedopiranog i dopiranih uzoraka, iako također postoji trend opadanja kao i kod veličina kristalita. Najveća razlika opet se javlja za uzorak MKCeMn30 koji se od MKCeO<sub>2</sub> razlikuje tek u trećoj decimali i to smanjenjem s 5,4054 na 5,4012 Å, dok su za ostale uzorke razlike zanemarive. Vrijednosti parametra jedinične ćelije, veličine kristalita te specifične površine i veličine pora uzoraka koje su određene u nastavku rada, dane su u tablici 1 radi lakšeg pregleda.

Tablica 1. Parametar jedinične ćelije, veličina kristalita te specifična površina i veličina pora za termički obrađene uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom

Uzorak	$a$ (Å)	$d$ (nm)	Specifična površina ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Veličina pora (nm)
MKCeO <sub>2</sub>	5,4054	35,8	22,75	19,87
MKCeMn10	5,4048	22,8	31,82	15,53
MKCeMn20	5,4048	22,7	32,03	15,33
MKCeMn30	5,4012	18,9	32,00	15,94

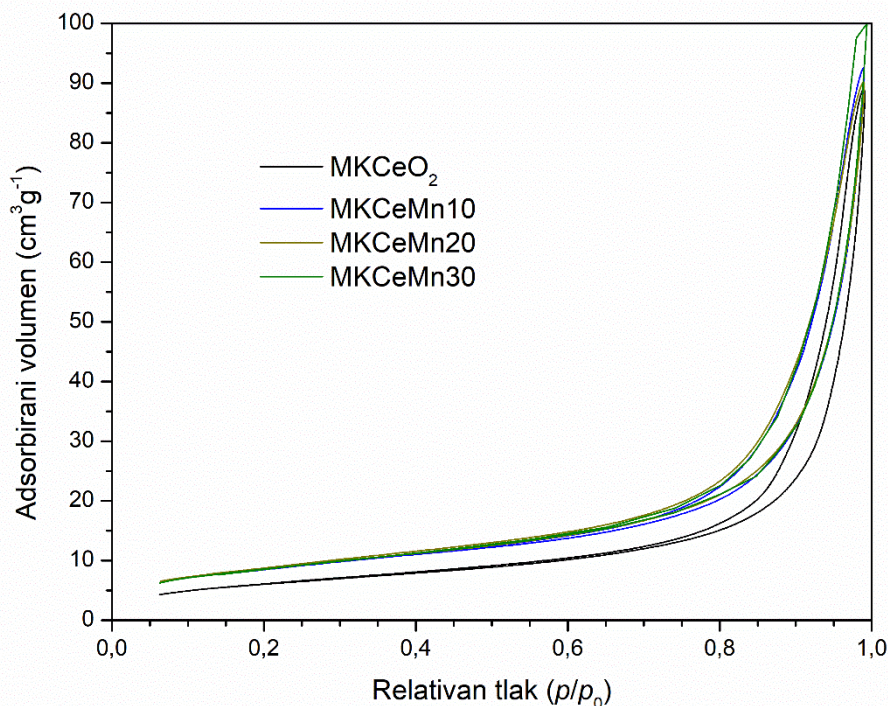
Kako bi se dobio dodatni uvid u sastav uzoraka provedena je FTIR analiza termički obrađenih uzoraka. Kao što je navedeno ranije, ova analiza većinom daje informacije o skupinama adsorbiranim na uzorak. Vrpčama na spektrima prikazanim na slici 18 mogu se pripisati vibracija nekoliko molekula koje su se adsorbirale na površinu praha tokom pohrane. Dvije vrpce koje se pojavljuju pri 3434 i 3284  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati adsorbiranoj vlazi, vrpce kod 1545  $\text{cm}^{-1}$  te pri 846  $\text{cm}^{-1}$  potječu od vibracija karbonata, dok se velika dvostruka vrpca oko 2361 i 2340  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje adsorbiranom CO<sub>2</sub> iz zraka. Mali odziv na MKCeO<sub>2</sub> uzorku pri 660  $\text{cm}^{-1}$  mogao bi se pripisati savijanju Ce-O veze, no s obzirom da se u tom dijelu spektra preklapa mnogo vibracija, a i instrumentalni odziv je značajan, teško je sa sigurnošću odrediti o čemu je riječ. Povećanje udjela dopanta u uzorcima uzrokuje pojavu dvije vrpce na 916 i 840  $\text{cm}^{-1}$ . Međutim, iako je logično pretpostaviti da potječu od birnesita, usporedbom s literaturnim podacima ovu pretpostavku nije bilo moguće potvrditi.



Slika 18. FTIR analiza termički obrađenih uzoraka

Iako se ne radi o kvantitativnoj metodi, ukoliko se analiza radi uz iste uvjete moguće je doći i do nekih zaključaka kvantitativne prirode. Naime, neovisno o tome koju se vrpcu promatra, od vibracija vode, karbonata ili ugljikovog dioksida, iz spektara slijedi da dopirani uzorci imaju veću količinu adsorbiranih spojeva, što ukazuje na veću specifičnu površinu uzoraka. Specifična površina određena je BET modelom, iz izoterma tipa IV s H2 krivuljom histereze karakterističnom za mezoporozne materijale prikazanih na slici 19, kako bi se dobio uvid u adsorpcijska svojstva i veličinu pora dobivenih uzoraka. Specifične površine dopiranih uzoraka, navedene u tablici 1, bile su podjednake, dok nedopirani uzorak posjeduje najmanju specifičnu površinu i to za 30 % manju od dopiranih. Izračunate specifične površine u suglasju su s trendom koji pokazuje izračunata veličina kristalita, osim za MKCeMn30 uzorak koji bi, prateći uzlazni trend, trebao imati najveću specifičnu površinu.



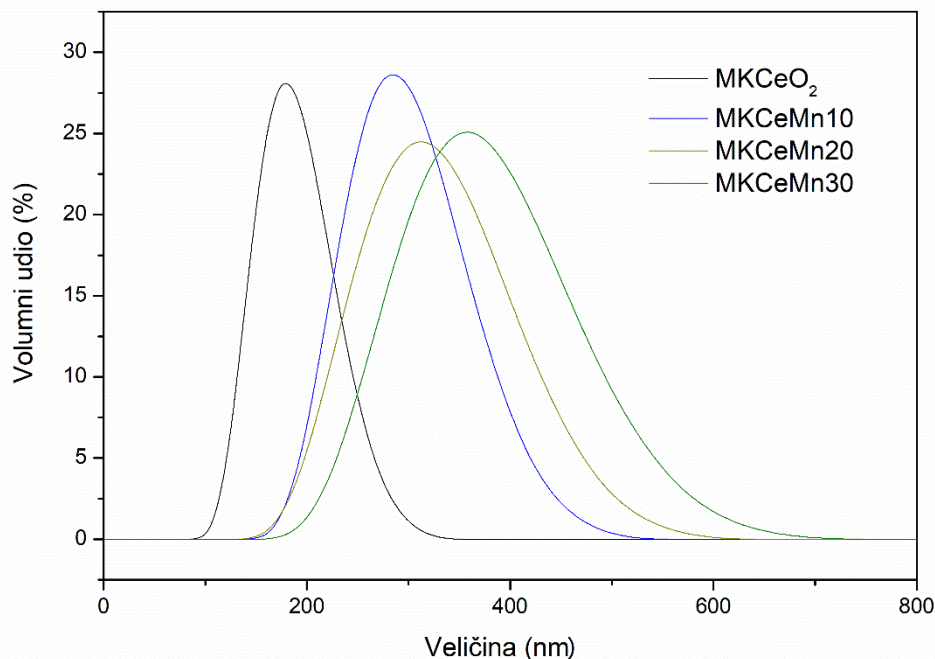


Slika 19. Adsorpcijske krivulje uzoraka MKCeO<sub>2</sub>, MKCeMn10, MKCeMn20 i MKCeMn30 za dušik

Za određivanje veličine čestica, koja bi mogla dati više informacija za objašnjenje vrijednosti specifičnih površina, korištena je metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti. Metoda se temelji na principu raspršenja svjetlosti na česticama u uzorku koje se gibaju te uzrokuju fluktuacije svjetlosti. Fluktuacije uzrokuju promjene u signalu koji dolazi do detektora te se korelacijskom funkcijom dobiva raspodjela veličina čestica u uzorku. Kako bi rezultati bili što točniji, obzirom da nanočestice imaju tendenciju smanjenja površinske energije aglomeracijom, prije mjerenja se odrađuje agitacija čestica u ultrazvučnoj kupelji u prikladnom tekućem mediju, u ovom slučaju polialfaolefinskom ulju, koje uzrokuje razaranje aglomerata.

Na slici 20 prikazana je raspodjela veličine čestica nakon tretmana u ultrazvučnoj kupelji. Iz slike je vidljivo da je određena veličina čestica vrlo velika, s medijanom od 180 do 356 nm ovisno o uzorku. Ova se raspodjela vrlo vjerojatno ne odnosi na primarne čestice već na aglomerate koje očigledno nije bilo moguće razbiti opisanom metodom pripreme uzoraka. Zanimljivo je to što, prema prikazanim rezultatima na slici 20, čisti uzorak MKCeO<sub>2</sub>, ima najmanje čestice dok bi se na temelju veličine kristalita i specifične površine navedenih u tablici 1 moglo očekivati upravo suprotno.



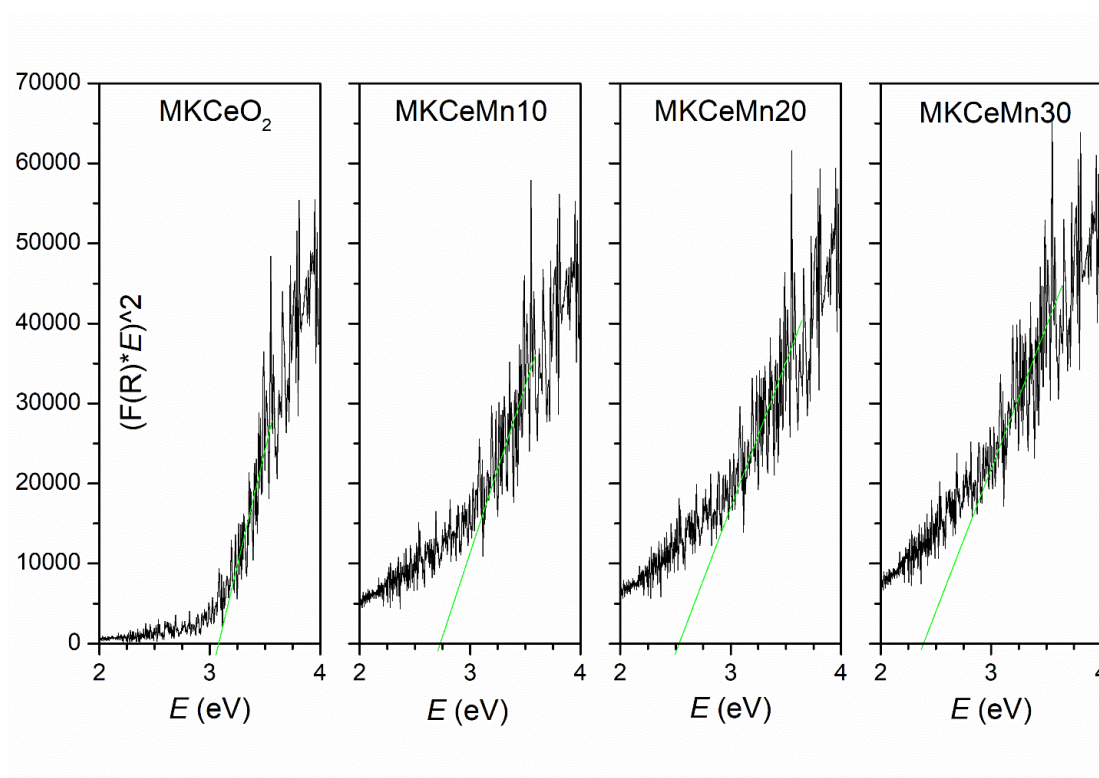


Slika 20. Raspodjela veličine čestica u uzorcima dobivenim mehanokemijskom sintezom

Također, primjećuje se sve šira raspodjela s povećanjem udjela dopanta. Rast medijana i proširenje krivulje raspodjele veličine čestica dopiranih uzoraka mogli bi se korelirati s većom specifičnom površinom, odnosno većom pokretačkom silom procesa aglomeracije. To bi bio još jedan argument da se rezultati određivanja raspodjele veličina čestica ne odnose na primarne čestice već na aglomerate. S obzirom na to da pripremom uzoraka za ovu metodu nije postignuto potpuno razaranje aglomerata, metoda raspršenja svjetlosti ne može dati uvid u to da li se jedna čestica može smatrati jednim kristalitom ili višekristaličnom česticom zbog čega nije rađena za druge metode sinteze.

Određivanje zabranjene zone uzoraka rezultiralo je iznenađujućim vrijednostima kao i trendovima s obzirom na male razlike u vrijednostima parametra jedinične ćelije  $a$ . Taucovi grafički prikazi za istraživane uzorke dani su na slici 21. Iako odzivi za sve krivulje pokazuju veliki šum, relativno je lako uočiti linearni dio krivulje potreban za određivanje  $E_g$ . Iz slike je vidljivo da postoji trend smanjenja zabranjene zone te dolazi do značajnog smanjenja zabranjene zone CeO<sub>2</sub> pa tako ona za MKCeO<sub>2</sub> iznosi 3,05 eV, dok za MKCeMn10, MKCeMn20 i MKCeMn30 iznosi 2,73; 2,52 te 2,40 eV. Očito je da, iako dio mangana gradi birnesitnu fazu, preostali dio ugrađuje se u CeO<sub>2</sub> i dovodi do značajnog smanjenja energije potrebne za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Ovakav pomak, prema većim

valnim duljinama na UV-Vis spektru naziva se crveni pomak (eng. *red shift*). Crveni pomak je posljedica smanjenja energije zabranjene zone, a očituje se u već spomenutom povećanju valne duljine koja odgovara zabranjenoj zoni. U ovom slučaju crveni pomak posljedica je promjena u kristalnoj strukturi uzrokovanih dopiranjem. Zahvaljujući ovom pomaku koji omogućava apsorpciju fotona u području vidljivog zračenja, uzorci s energijom zabranjene zone poput one koju imaju uzorci MKCeMn20 i MKCeMn30 mogu se koristiti i za fotokatalizu.

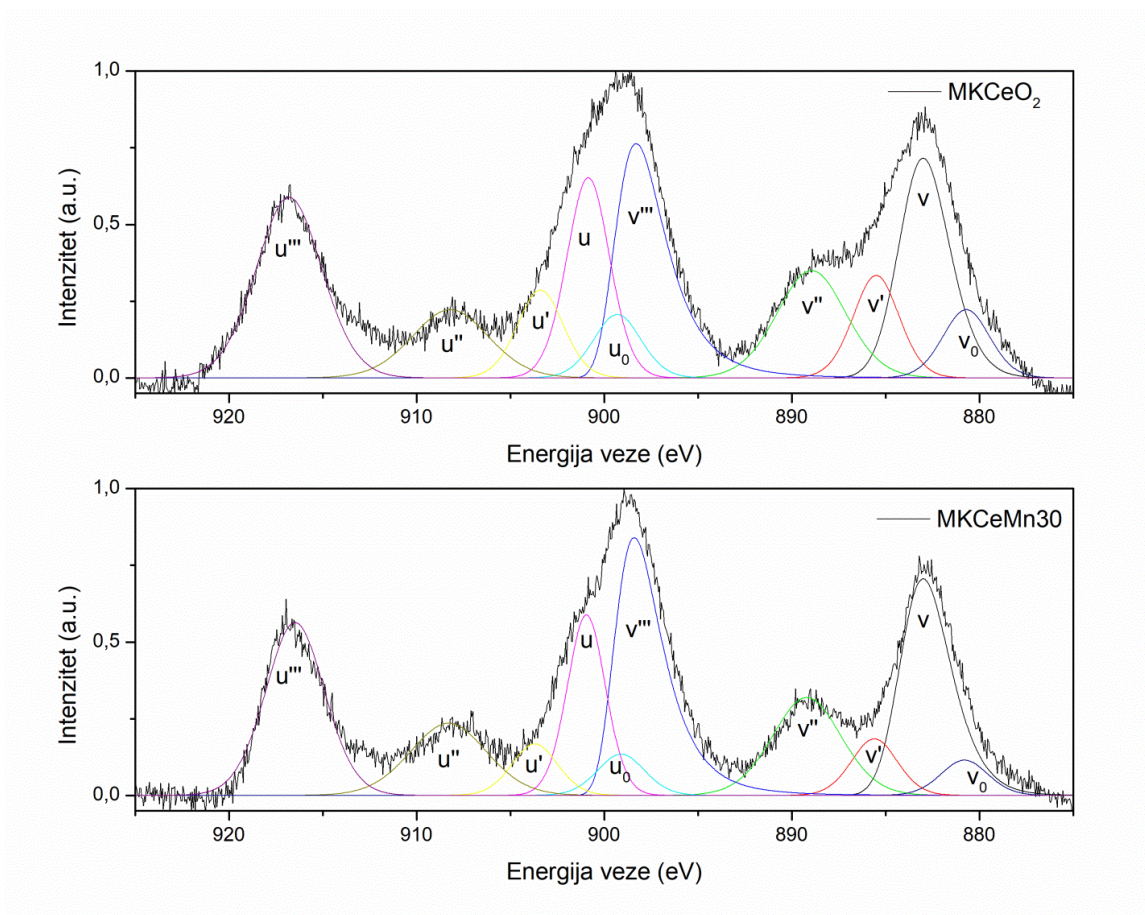


Slika 21. Taucov prikaz za određivanje energije zabranjene zone za uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom

Kemijski sastav je potvrđen a oksidacijska stanja iona u uzorcima određena XPS metodom. Na slikama su prikazani dekonvoluirani maksimumi u uzorcima MKCeO<sub>2</sub> i MKCeMn30 za cerij (slika 22), kisik (slika 23) te za mangan (slika 24) u uzorku MKCeMn30. S obzirom na vrijednosti energije zabranjene zone, dopirani uzorak trebao bi imati veći broj vakancija kisika, jer su one jedan od mogućih uzroka crvenog pomaka. Također, XPS metodom dobiva se Ce<sup>3+</sup> i Ce<sup>4+</sup> omjer iona u uzorcima koji se također koristi kao indicacija broja vakancija kisika. Obje metode trebale bi ukazati na povećanje vakancija kisika dopiranjem manganom, no to nije bio slučaj. U uzorku MKCeMn30 prisutno je veliko smanjenje udjela Ce<sup>3+</sup> iona koje

u odnosu na MKCeO<sub>2</sub> s 20,8 %, iznosi 13,8 %. Udio Ce<sup>3+</sup> može se izračunati prema formuli 10 u kojoj se uzimaju vrijednosti površina ispod maksimuma za sve maksimume istog oksidacijskog stanja te se uvrste u formulu [157]:

$$Ce^{3+} = \frac{Ce^{3+}}{Ce^{3+} + Ce^{4+}} \quad (10)$$



Slika 22. XPS spektar u području Ce 3d energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorke MKCeO<sub>2</sub> i MKCeMn30

Takav rezultat neočekivan je, no kada se uzmu u obzir ostali elementi prisutni u kristalnoj strukturi dobiva se šira slika. Mjerenja oksidacijskih stanja mangana imaju veliku ulogu te je zapaženo da je mangan u kristalnoj strukturi CeO<sub>2</sub> u najvećem dijelu prisutan kao Mn<sup>3+</sup> (73,8 %) te se može zaključiti da je zbog toga udio Ce<sup>3+</sup> iona nešto manji.

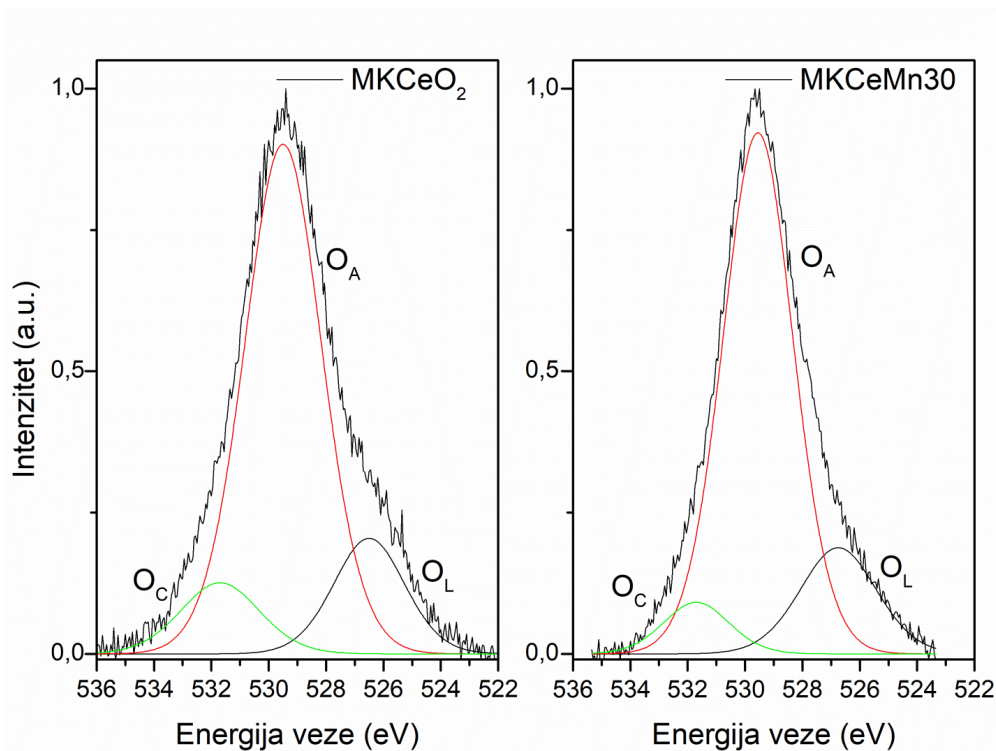
S obzirom na to da su čestice koje su dobivene mehanokemijskom sintezom aglomerirane i posljedično veće od 10 nm koliko iznosi prodiranje rendgenskog zračenja u XPS metodi, teško je govoriti o oksidacijskim stanjima u masi materijala, to jest čestice, što predstavlja najveći problem kada se govori o udjelima kisika. Različita stanja kisika opisuju se ovisno o položaju kisika u kristalnoj strukturi te se u tom smislu dijele na tri različita „stanja“ odnosno kisik vezan u strukturi  $O_L$  (eng. *lattice oxygen*), kisik kemijski vezan na površinu  $O_C$  (eng. *chemisorbed oxygen*) te kisik adsorbiran na površinu  $O_A$  (eng. *adsorbed oxygen*).

U oba uzorka prisutan je kisik u sva tri stanja, no detaljnijom analizom zapaža se da su omjeri te položaji maksimuma različiti, što se najviše očituje u širini maksimuma te desnom takozvanom ramenu (eng. *shoulder*) na uzorku  $MKCeO_2$ . Nedopirani uzorak posjeduje širi ukupni maksimum s očiglednim proširenjem pri nižim energijama veze, gdje se pojavljuje  $O_L$  maksimum. Iako postoji razlika u ukupnom postotku kisika u strukturi te je on za  $MKCeO_2$  uzorak manji, razlika je gotovo zanemariva s obzirom na to da se radi o ukupnom postotku od 1,3 %. Udio adsorbiranog kisika važan je parametar kada se govori o katalitičkoj primjeni. Dok uzorak  $MKCeO_2$  pokazuje udio adsorbiranog kisika od 74 %, taj postotak za uzorak  $MKCeMn30$  iznosi 76,3 %. To je vrlo malo povećanje s obzirom da je velik postotak cerija iz kristalne rešetke zamijenjen manganom, no ne mora nužno biti pokazatelj slabe katalitičke aktivnosti. Za lakšu interpretaciju XPS spektara na slici 21 priložena je tablica 2 s površinama za  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  te točni položaji maksimuma.

Tablica 2. Imenovanje i parametri maksimuma za  $MKCeO_2$  te  $MKCeMn30$  dobivenim dekonvolucijom Ce 3d krivulja dobivenih XPS metodom

Oznaka pika	Oksidacijsko stanje	Površina ispod pika $MKCeO_2$	Položaj pika $MKCeO_2$ (eV)	Površina ispod pika $MKCeMn30$	Položaj pika $MKCeMn30$ (eV)
<b>v<sub>0</sub></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>0,200</b>	<b>879,7</b>	<b>0,815</b>	<b>881</b>
v	Ce <sup>4+</sup>	3,150	882,7	2,265	882,9
<b>v'</b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>1,266</b>	<b>885,1</b>	<b>0,403</b>	<b>885,1</b>
v''	Ce <sup>4+</sup>	1,864	888,6	1,452	889,1
v'''	Ce <sup>4+</sup>	3,257	898,2	2,650	897,9
<b>u<sub>0</sub></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>1,698</b>	<b>898,7</b>	<b>0,571</b>	<b>898,7</b>
u	Ce <sup>4+</sup>	2,675	900,4	1,894	900
<b>u'</b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>0,365</b>	<b>902,2</b>	<b>0,846</b>	<b>902</b>
u''	Ce <sup>4+</sup>	1,120	907,8	1,162	907,8
u'''	Ce <sup>4+</sup>	3,644	916,8	2,482	916,6

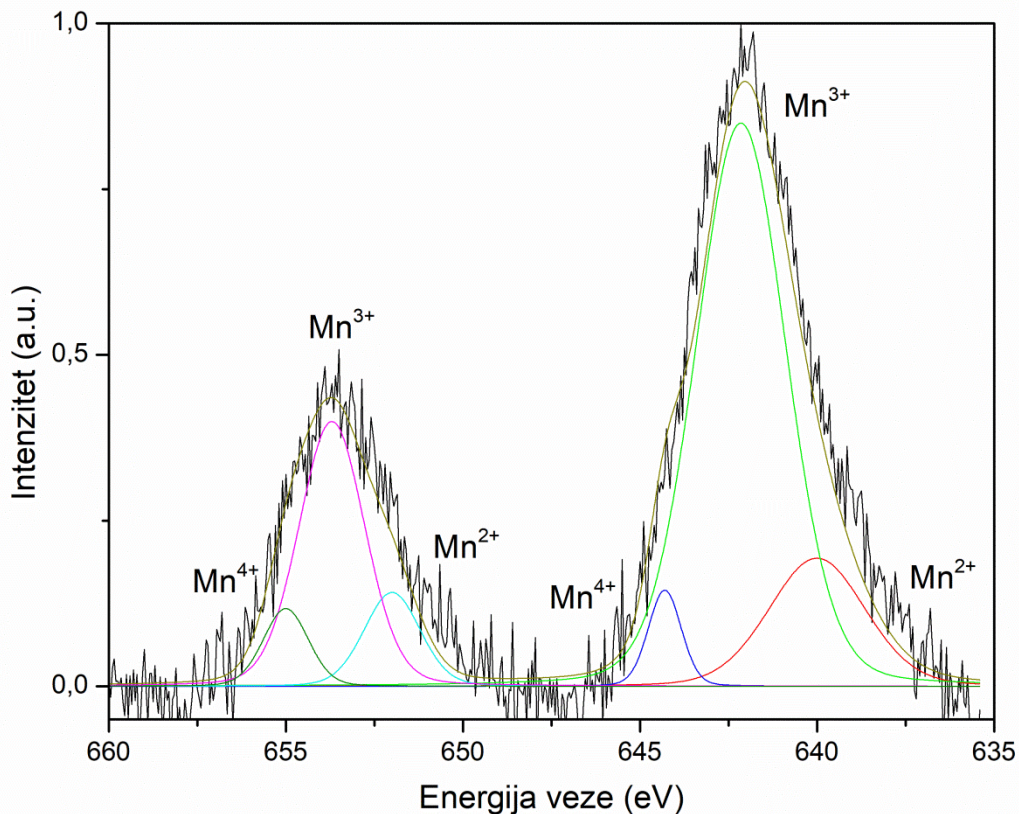




Slika 23. XPS spektar u području O 1s energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorke MKCeO<sub>2</sub> i MKCeMn30

S obzirom na kompleksnu strukturu Ce 3d maksimuma, uobičajeno je odvojiti d orbitalu na 3d<sub>5/2</sub> i 3d<sub>3/2</sub> ovisno o spinu elektrona. Nomenklatura za XPS spektar postoji te se za 3d<sub>5/2</sub> koristi oznaka „v“, dok se za 3d<sub>3/2</sub>, s višom energijom veze, koristi oznaka „u“.

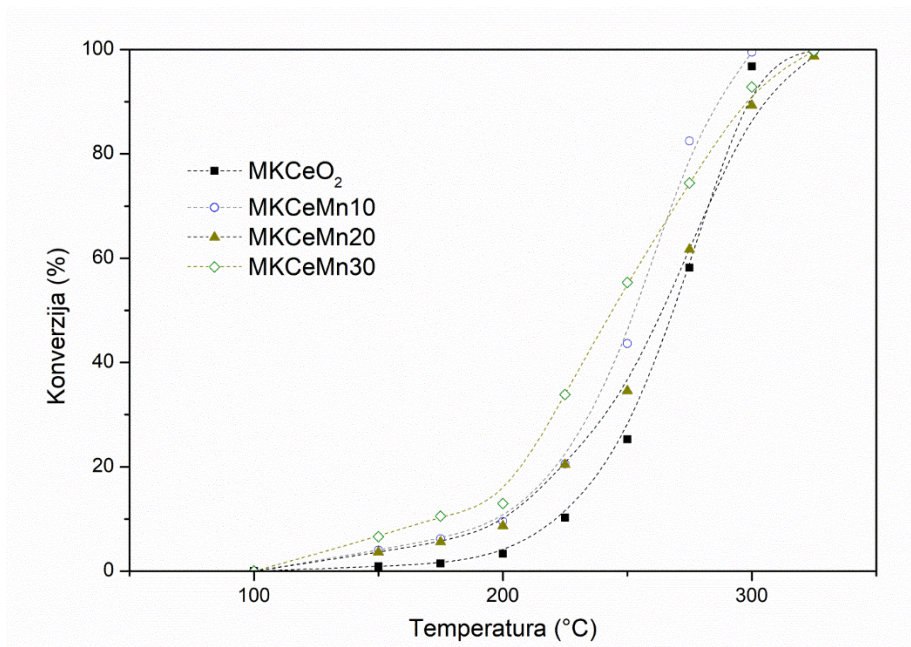
Maksimum Mn 2p ljuske prilično je širok, što ukazuje na prisutnost više oksidacijskih stanja mangana, u ovom slučaju prisutna su 2+, 3+ i 4+ oksidacijska stanja. Iz slike 23 vidljivo je da je Mn<sup>3+</sup> većinski prisutan ion s čak 73,8 %, dok je idući Mn<sup>2+</sup> s 18,9 % te najmanje Mn<sup>4+</sup> s 7,3 %. Veća prisutnost Mn<sup>2+</sup> iona u odnosu na 4+ može se pripisati birnesitu koji, iako građen uglavnom od 3+ i 4+ oksidacijskih stanja mangana, može sadržavati i Mn<sup>2+</sup>, posebice na površini, [158] te se stoga, s obzirom na činjenicu da je XPS u suštini površinska metoda, lakše detektira.



Slika 24. XPS spektar u području Mn 2p energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorak MKCeMn30

Kako bi se testirala katalitička aktivnost pripremljenih uzoraka ispitana je oksidacija toluena, pri čemu je reakcija praćena određivanjem konverzije toluena. Na slici 25, prikazana je promjena konverzije toluena u prisutnosti katalizatora dobivenih mehanokemijskom sintezom. Vidljivo je da sve krivulje poprimaju karakterističan *S* oblik, koji ukazuje na to da s povećanjem temperature dolazi do naglog povećanja aktivnosti katalizatora za oksidaciju toluena. Kao što se može uočiti na slici 25, nisu prisutne značajne razlike u aktivnostima izučavanih uzoraka. Svi uzorci dovode do 100 %-tne konverzije toluena pri temperaturi od 325 °C, izuzev uzorka MKCeMn10 koji omogućuje postizanje maksimalne konverzije pri temperaturi manjoj od 300 °C. U ovakvim sustavima poželjno je postizanje maksimalne konverzije pri što nižim radnim temperaturama, jer to podrazumijeva uštedu na energiji. Prema tome, može se zaključiti da je pri navedenim uvjetima rada MKCeMn10 neznatno bolji katalizator od ostalih. Moguć je i porast aktivnosti uzrokovan pristunošću birnesita koji glasi kao dobar katalizator. No s obzirom na to da ne postoji trend povećanja aktivnosti s povećanjem udjela birnesita, nije moguće zaključiti da li birnesit ima utjecaj na rezultate ovih

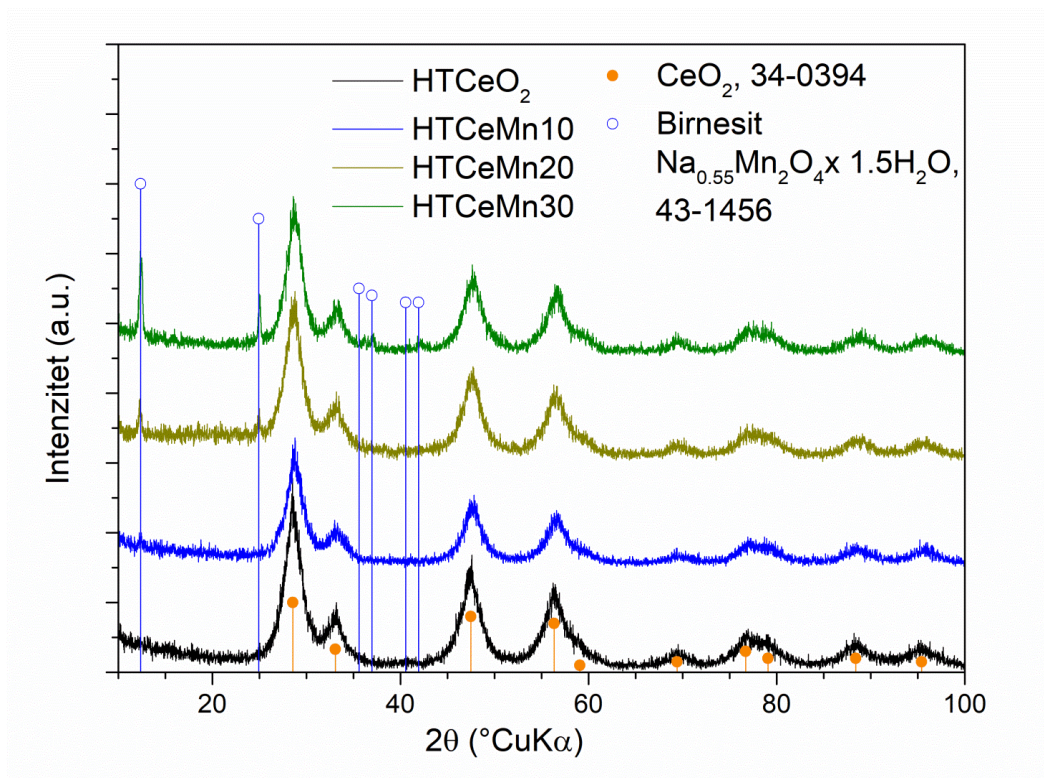
mjerenja. Ukupno gledano, rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti poklapaju se s prethodnim rezultatima te ukazuju na to da, osim u promjeni energije zabranjene zone, između nedopiranog i dopiranih uzoraka pripremljenih mehanokemijskom sintezom nema izrazitih razlika.



Slika 25. Konverzija toluena u prisutnosti katalizatora dobivenih mehanokemijskom sintezom

## 2. Hidrotermalna sinteza

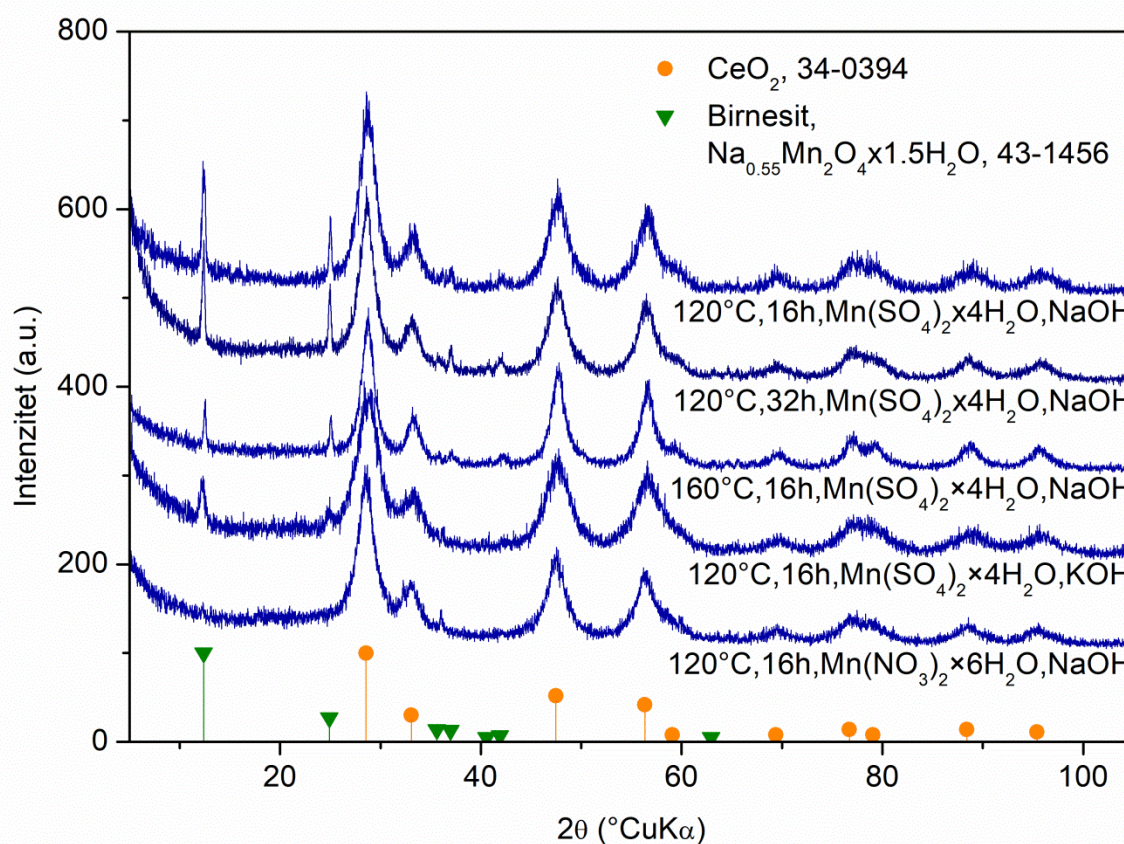
Kao rezultat hidrotermalne sinteze, iz cerijeva(IV) sulfata i natrijevog hidroksida dobiven je željeni produkt, nedopirani cerijev(IV) oksid. Rendgenska difrakcijska analiza dobivenih uzoraka (slika 26) pokazala je osam širokih difrakcijskih maksimuma relativno niskih intenziteta od kojih su oni na najvećim intenzitetom bili na 28,56, 33,16, 47,39 te 56,37 °2θ dok su drugi bili manji te vrlo preklapljeni. Zbog toga je bilo teško razaznati točnu širinu na polovici visine difrakcijskog maksimuma, kao i ostale parametre neophodne za određivanje veličine kristalita te parametara jedinične ćelije. Velika širina na polovica visine prva četiri maksimuma upućuje na malu veličinu kristalita u dobivenim uzorcima. Dok je prva sinteza pokazala samo maksimume CeO<sub>2</sub>, ICDD #34-0394, u uzorcima s dodatkom mangana od 10 %, 20 % i 30 % kao zamjene za cerij u strukturi CeO<sub>2</sub>, primijećeno je da postoji još jedna faza, kao i kod uzorka dobivenih mehanokemijskim sintezom, tj. monoklinski birnesit, ICDD #43-1456. Difrakcijski maksimumi ove faze oštri su i velikog intenziteta, a vidljivi su pri 12,48, 25,00, 37,12 i 41,98 °2θ.



Slika 26. Difraktogrami uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom



Ovo opažanje ukazalo je na problem primjene hidrotermalne sinteze  $\text{CeO}_2$  dopiranog manganom budući da se dio mangana potroši na stvaranje nove faze, odnosno ne ugradi se u nominalnom udjelu u  $\text{CeO}_2$ . Problem se pokušao riješiti korištenjem drugih kemikalija kao prekursora u sintezi, no unatoč zamjeni reaktanata (manganov(II) nitrat; kalijev hidroksid) i promjeni parametara (vrijeme i temperatura) nije bilo moguće izbjeći pojavu minerala birnesita. Difraktogrami uzoraka dobivenih korištenjem različitih reaktanata te u različitim uvjetima sinteze prikazani su na slici 27. Uz svaki difraktogram navedeni su uvjeti i reaktanti korišteni u sintezi zbog lakše preglednosti.



Slika 27. Difraktogrami uzorka s 30 % mangana dobiveni pri različitim uvjetima sinteze (temperatura, prekursori te vrijeme sinteze)

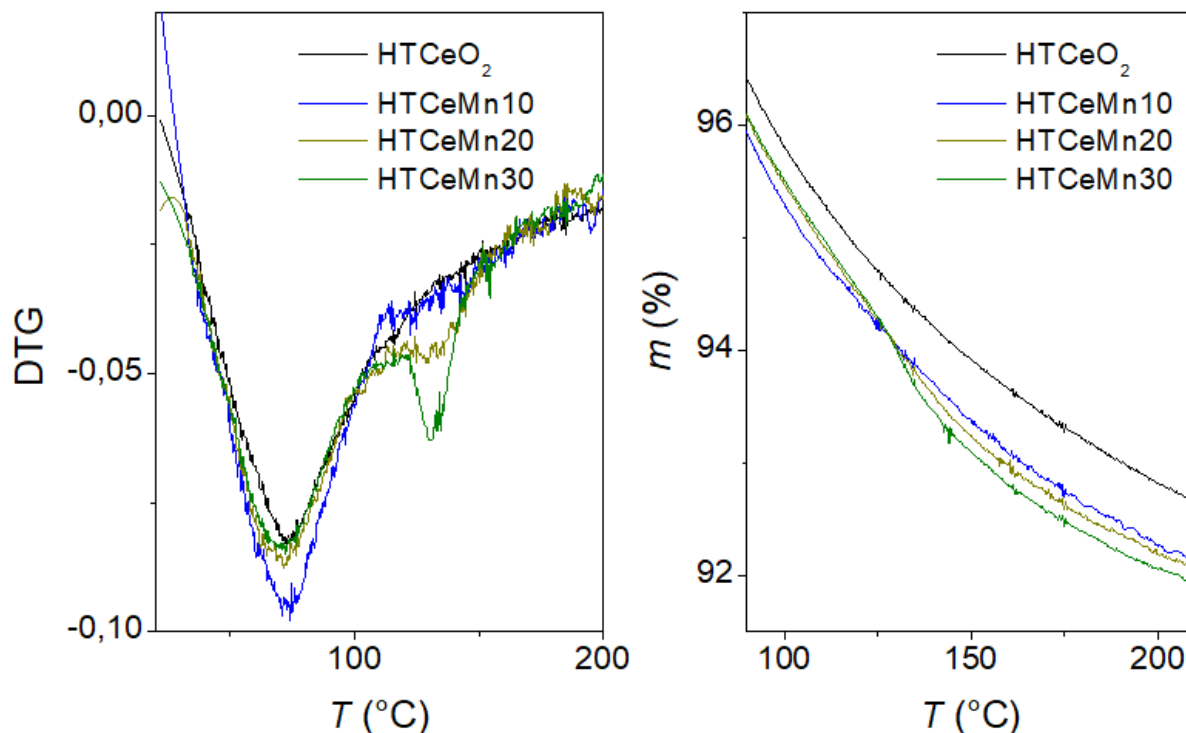
Očito je da je pokretačka sila za kristalizaciju birnesita dosta velika bez obzira na prekursor i uvjete te zbog toga nastanak birnesita nije jednostavno izbjeći. Sljedeći korak u istraživanju bio je odrediti koliko mangana se ugradilo u strukturu cerijeva(IV) oksida, odnosno koliko je utrošeno u tvorbu birnesita. U literaturi se navodi limit ugradnje mangana u kristalnu

strukturu CeO<sub>2</sub> od 10 % do skoro 70 %. Neki autori izvještavaju o ugradnji i do 67 % mangana u strukturu CeO<sub>2</sub> bez narušavanja strukture, no upitan je kredibilitet takvih istraživanja, budući da ne objašnjavaju na odgovarajući način pojavu drugih faza u sustavu, iako su dotične vidljive na XRD difraktogramima uz CeO<sub>2</sub> [159–162]. U ovom istraživanju ugradnja iona mangana u kristalnu strukturu CeO<sub>2</sub> razvidna je iz vrijednosti parametra kubične jedinične ćelije, odnosno pomaka difrakcijskih maksimuma dopiranih uzoraka. Parametri jedinične ćelije izračunati su Unitcell programom iz 2θ kutova pet maksimuma CeO<sub>2</sub> i dani u tablici 3. S obzirom na dinamiku promjene parametara s dodatkom mangana može se zaključiti kako se radi o usporednim procesima kristalizacije CeO<sub>2</sub> i birnesita. Program se temelji na metodi najmanjih kvadrata te nije potrebno poznavanje parametara jedinične ćelije unaprijed, već se koriste realni podaci kristalnog sustava. Za izračun se koriste vrijednosti °2θ kutova za svaku od hkl ravnina s kojih se dobiva difrakcijski maksimum. U ovom radu to se odnosi na (111), (200), (220), (311) te (222) ravnine s 28,59; 32,99; 47,46, 56,41 te 59,10 °2θ vrijednostima. Naravno, poželjno je koristiti što više podataka za izračun, no s obzirom na preklapljenost difrakcijskih maksimuma nižih intenziteta bila bi upitna preciznost podataka te je umjesto standardnih osam maksimuma korišteno pet.

Tablica 3. Veličina kristalita, specifična površina te parametri jedinične ćelije s pogreškom mjerenja za nežarene i žarene uzorke dobivene hidrotermalnom metodom sinteze

Uzorak	$a$ (Å)	$d$ (nm)	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$a$ (Å) Ž	$d$ (nm) Ž	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) Ž
HTCeO <sub>2</sub>	5,4006	9,65	188,2	5,4049	10,1	35,8
HTCeMn10	5,3843	5,96	201,8	5,3945	6,1	65,8
HTCeMn20	5,3743	5,03	212,1	5,3909	5,8	72,6
HTCeMn30	5,3823	5,28	182,9	5,3879	5,4	75,7

Parametar jedinične ćelije cerijeva(IV) oksida,  $a$ , prema literaturnim izvorima iznosi 5,411 Å, dok je u ovom istraživanju za čisti uzorak izračunata vrijednost od 5,405 Å. Ovakva mala neslaganja između literaturnih i eksperimentalnih vrijednosti za rešetku metalnih oksida obično se pripisuju vakancijama kisika ili površinskim defektima [96,163,164]. U ovom slučaju moglo bi se nagađati da je u čistom CeO<sub>2</sub> uzorku dobivenom hidrotermalnom sintezom u prethodno navedenim uvjetima prisutno nešto manje vakancija kisika i općenito manje defekata. Međutim, uzevši u obzir grešku pri izračunu, razlika u odnosu na literaturni podatak gotovo ne postoji. Dopirani uzorci pokazuju jasan trend pomaka difrakcijskih maksimuma prema većim kutovima (slika 26), odnosno smanjenja parametra jedinične ćelije CeO<sub>2</sub>. Trend je posebice jasan za žarene uzorke (tablica 3), budući da je u tom slučaju bilo moguće preciznije odrediti kut koji odgovara vrhu difrakcijskog maksimuma. Sve veće smanjenje parametra  $a$ , a samim time i volumena ćelije, s porastom nominalnog udjela dopanta dokazuje da je moguće ugraditi relativno velik udio mangana u strukturu CeO<sub>2</sub>. Naime, svi ioni mangana, bez obzira na oksidacijsko stanje, imaju manji ionski radijus (Mn<sup>2+</sup>= 81 pm, Mn<sup>3+</sup>=72 pm, Mn<sup>4+</sup>=67 pm) u odnosu na ione cerija (Ce<sup>3+</sup>= 115 pm, Ce<sup>4+</sup>= 101 pm). Manji ionski radijus iona uzrokuje smanjenje jedinične ćeliji te manje međuplošne udaljenosti, što se očituje u pomicanju difrakcijskih maksimuma ka većim kutovima  $2\theta$ . Uz parametar  $a$  prikazan u tablici 3 za kubičnu rešetku cerijeva(IV) oksida, izračunat je i parametar  $c$  birnesita koji odgovara zbroju debljine oktaedarskog sloja i razmaka između slojeva. Izračun po kojem vrijednosti parametra  $c$  iznose 7,380 te 7,338 i 7,332 Å u relativnom je suglasju s parametrom navedenim u ICDD bazi za monoklinski birnesit s kristalno vezanom vodom između slojeva koji iznosi 7,338 Å. S obzirom na podudaranje vrijednosti u ICDD kartici i vrijednosti parametra  $c$  birnesita za uzorak s 20 i 30 % mangana, utvrđeno je da molekula birnesita sadrži jednu i pol molekulu H<sub>2</sub>O. Budući da rendgenskom difrakcijskom analizom nije bilo moguće na zadovoljavajući način odrediti udio birnesita u uzorcima, relativne udjele pokušalo se odrediti pomoću termogravimetrijske analize. DTG analizom nežarenih uzoraka utvrđeno je da postoje dva efekta povezana s gubitkom vode u uzorku (slika 28).



Slika 28. DTG (a) i TG (b) krivulje uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom dobivene uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min

Jedan efekt na DTG krivulji ima minimum na 70 °C, a drugi na 132 °C. Efekt pri nižoj temperaturi pripisan je gubitku adsorbirane vode u uzorku, dok pri višoj temperaturi dolazi do gubitka kemijski vezane vode u strukturi birnesita. Iz razlike gubitka mase između 110 i 150 °C za dopirane uzorke u odnosu na nedopirani određen je postotak mase uzorka koji se gubi zbog izlaska vode iz strukture birnesita. Iz određenih postotaka koji za uzorke HTCeMn10, HTCeMn20 i HTCeMn30 iznose 0,09, 0,31 te 0,48 % računski je određen približan udio birnesita u uzorku koji iznosi 0,78, 2,65 i 4,11 % za HTCeMn10, HTCeMn20 odnosno HTCeMn30 uzorke.

Primjer računa za uzorak HTCeMn30:

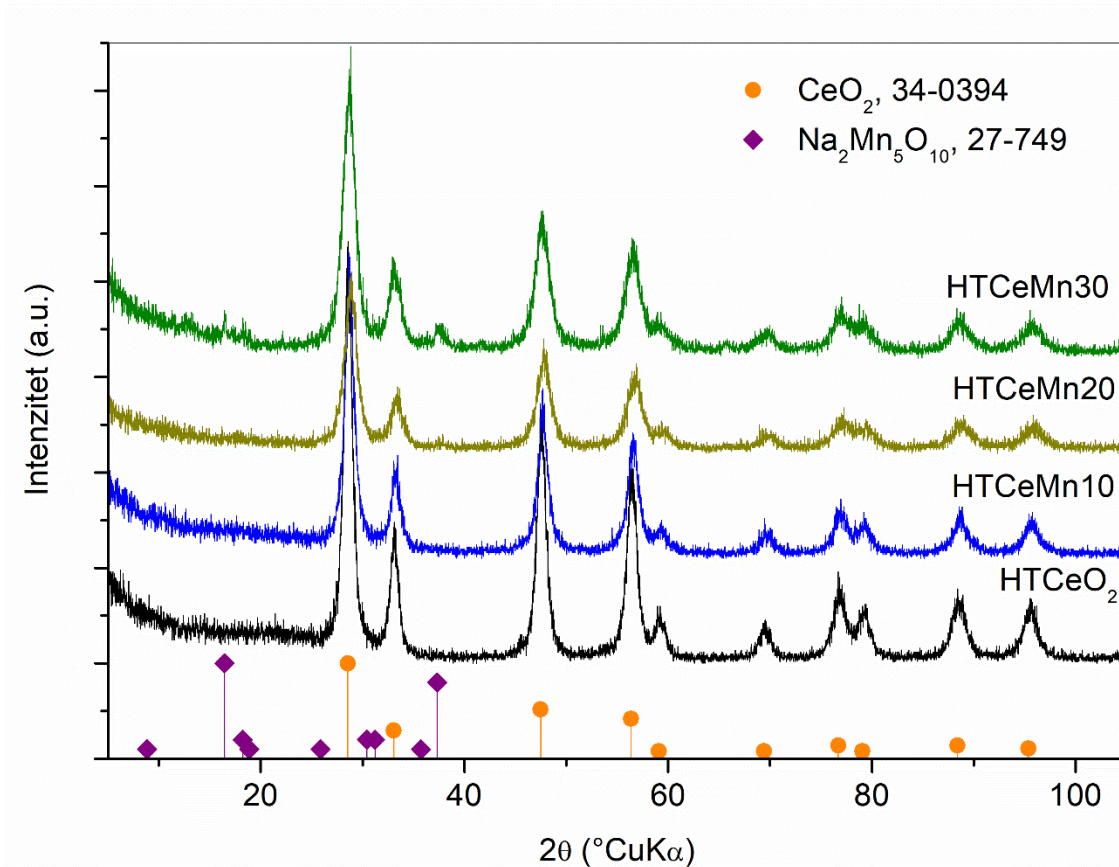
$$\% H_2O : M_r(1,5xH_2O) = x : M_r(Na_{0,55}Mn_2O_4 \times 1,5x H_2O)$$

$$x = \frac{0,48 \% \times 205,50 \text{ g mol}^{-1}}{27 \text{ g mol}^{-1}} = 3,65 \%$$

Korekcija za adsorbirane H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>

$$x = \frac{3,65 \% \times 100 \%}{88,76 \%} = 4,1 \%$$

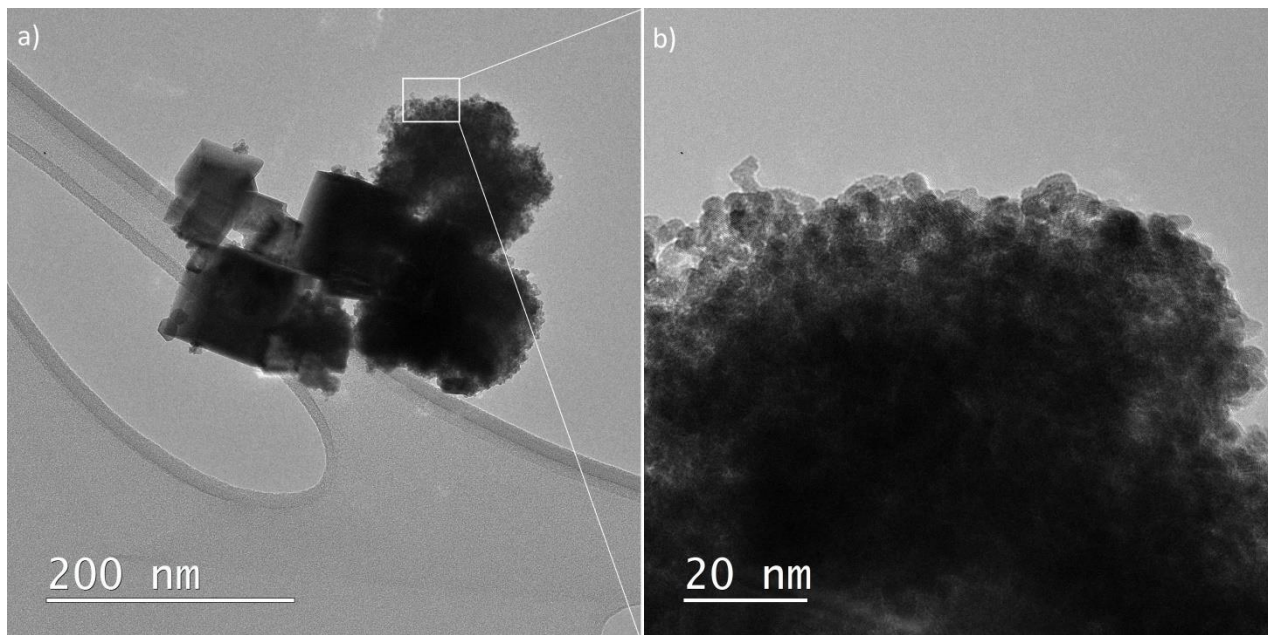
U prethodnom izrazu 3,65 % odnosi se na izračunati postotak birnesita u uzorku u cijelom području, no korekcija se računa na 88,76 % mase uzorka koja preostaje pri temperaturi od 1300 °C.



Slika 29. Difraktogrami uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom nakon termičke obrade

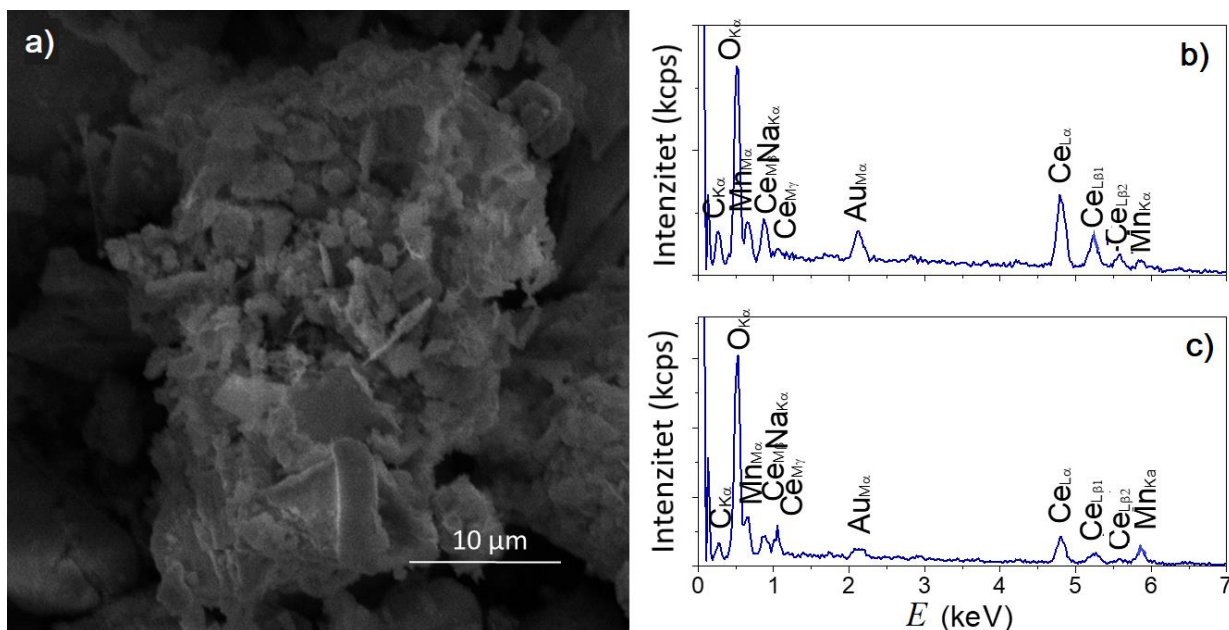
Analiza uzoraka elektronskom mikroskopijom dala je uvid u morfologiju dobivenih praškastih uzoraka. Na slikama 30 i 31a prikazane su TEM i SEM mikrografije uzoraka HTCeMn10 i HTCeMn30. Na mikrografiji dobivenoj transmisijskom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (slika 30) vidljive su nakupine čestica pravilnog sferičnog oblika (slika 30b)) te pločasti dio koji je pripisan birnesitu (lijevi donji dio slike 30a)). Na SEM mikrografiji (slika 31a)) također su vidljivi dijelovi uzorka s čestičnom i pločastom morfologijom. Za pretpostaviti je da se radi o birnesitu, budući da dio uzorka na mikrografiji ima slojevit strukturu. SEM analizom nije moguće točno utvrditi granice tako malih čestica kao što su ovdje dobivene hidrotermalnom sintezom. Međutim, primjenom transmisijske elektronske mikroskopije stečen je uvid u nano dimenzije čestica uzorka HTCeMn10.





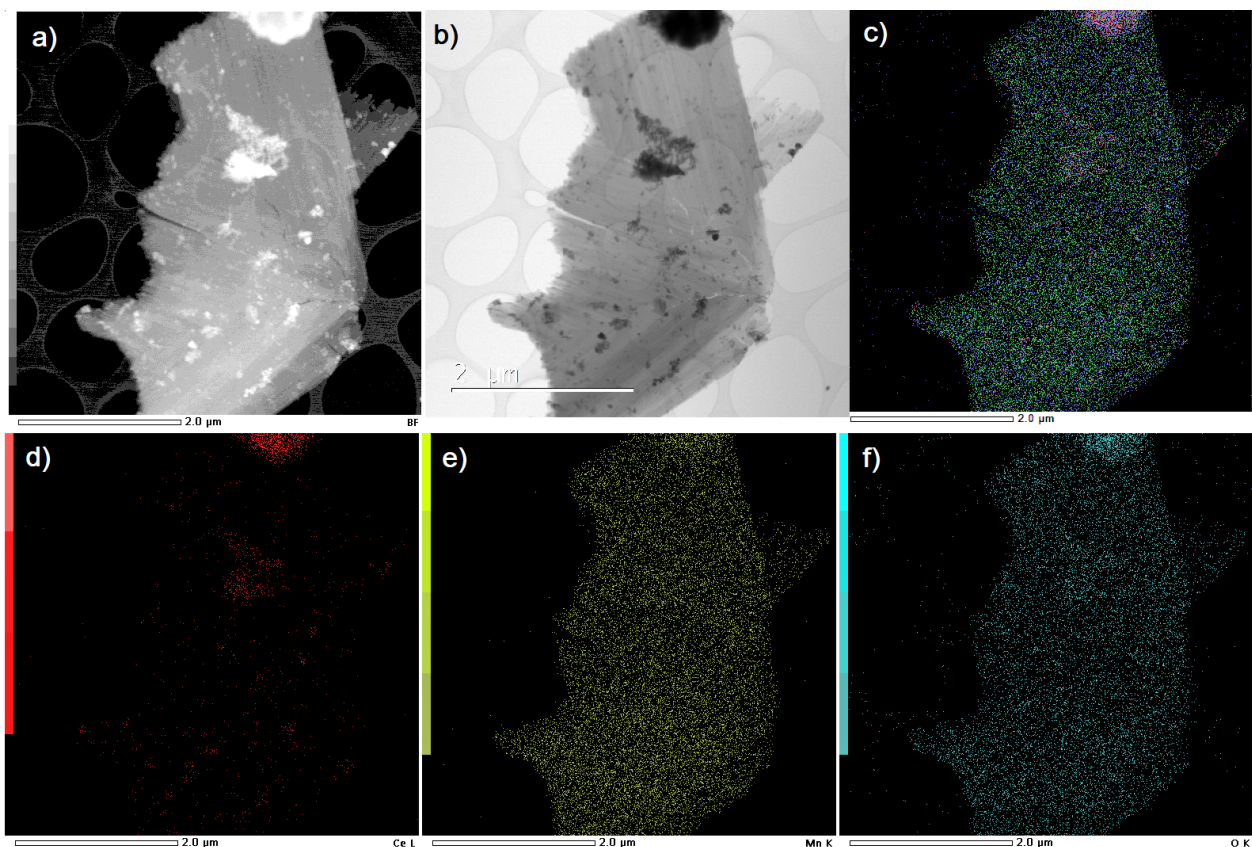
Slika 30. HR-TEM mikrografije HTCeMn10 uzorka s prikazanim a) pločastim i čestičnim te b) povećanjem čestičnog dijela

Vrijednosti veličine čestica (Ferretov promjer), dobivene računanjem prosjeka 20 čestica sa više mikrografija istog povećanja za svaki uzorak, iznose  $6,05 \pm 0,77$  i  $6,23 \pm 0,61$  nm za čisti te 10 % dopirani uzorak. Na temelju usporedbe veličine kristalita te veličina čestica izračunatih Scherrerovom metodom, odnosno analizom TEM mikrografija može se zaključiti da je jedna čestica  $\text{CeO}_2$  sastavljena od jednog kristalita. Primjerice, u slučaju uzorka HTCeMn10 razlika ove dvije vrijednosti manja je od pola nanometra. Tijekom SEM analize provedena je EDS analiza uzorka HTCeMn30 na karakterističnim mjestima. Na slici 31b) prikazan je spektar dijela uzorka s nanočesticama, dok je na slici 31c) prikazan spektar pločaste strukture za koju se pretpostavlja da je birnesit. Uzorak HTCeMn30 izabran je za SEM analizu zbog najveće zastupljenosti birnesita. Iz EDS analiza vidljivo je da se sferične čestice u dopiranom uzorku sastoje od cerija, kisika i mangana. Pločasta, struktura sastoji se od mangana i kisika, dok je pojava pikova cerija posljedica detekcije signala iz okolnog područja uzorka.



Slika 31. SEM mikrografija HTCeMn30 uzorka s popratnim EDS snimkama b) mjesta nanočestica u uzorku te c) pločaste strukture u uzorku

Dio uzorka naknadno je termički obrađen kako bi se vidjelo koja svojstva se i kako mijenjaju nakon izlaganja toplini te ima li dopiranje povoljan utjecaj na ista. Iako rendgenskom difrakcijskom analizom termički obrađeni (2 sata na 500°C) odnosno žareni uzorci ukazuju na postojanje samo jedne, CeO<sub>2</sub>, faze analiza TEM-om pokazala je da postoji dio uzorka koji ima pločastu strukturu. Ova pločasta struktura više ne predstavlja birnesit, kao kod tek pripremljenih uzoraka, već romanekitnu fazu koja nastaje gubitkom vode iz strukture birnesita. Romanekit je mineral kemijskog sastava A<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, gdje A predstavlja kation u strukturi, koji se sastoji od tunela MnO<sub>6</sub> oktaedara u koje se ugrađuju kationi slično kao kod birnesita. U ovom slučaju, radi se o mineralu s primjesom kationa natrija, kemijskog sastava Na<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, što se potvrdilo usporedbom difrakcijskih maksimuma sa onima na ICDD kartici #27-0794. Romanekit se na mikrografijama očitovao kao slojevi pravilno poredanih štapića nanometarskih promjera, što se vidi na slici 32a) te 32b) koje prikazuju isto područje uzorka u tamnom i svijetlom polju.



Slika 32. HR-TEM mikrografije termički obrađenog uzorka HTCeMn30: a) tamno polje, b) svjetlo polje te EDS mapiranje za uzorak c) s preklapanjem svih elemenata, d) cerij, e) mangan i f) kisik.

Promjeri nanoštapića na slici izmjereni su u ImageJ programu te iznose između 2,5 te 5,8 nm. Na slikama 32c), d), e) i f) prikazana su EDS mapiranja zrna za koje je pretpostavljeno da pripadaju romanekitnoj fazi. EDS analiza potvrdila je ovu pretpostavku s obzirom na to da je iz slika 32e) i 32f) vidljivo da se ovo zrno sastoji pretežito od mangana i kisika te da u njegovu sastavu gotovo nema cerija. Iako je očekivana prisutnost natrija, s obzirom da je količina natrija vrlo mala u odnosu na ostale elemente u strukturi, ni EDS spektri niti mapping analize nisu potvrdile prisutnost Na. Na slici 32d) uočava se da postoje područja na mikrografiji gdje ima cerija te je na temelju slike 32a) zaključeno da se radi o nanočesticama dopiranog  $\text{CeO}_2$ . Romanekitna faza vjerojatno se ne može detektirati rendgenskom difrakcijom, jer je količina ove faze premalena za detekciju korištenim XRD instrumentom.

Katalitička aktivnost uvelike ovisi o odnosu površine i mase uzorka pa su se tako, u ovom radu, određivale specifična površina, oksidacijska stanja elemenata i udio vakancija u masi materijala. Gledajući presjek literaturnih izvora, generalni konsenzus jest taj da je površina



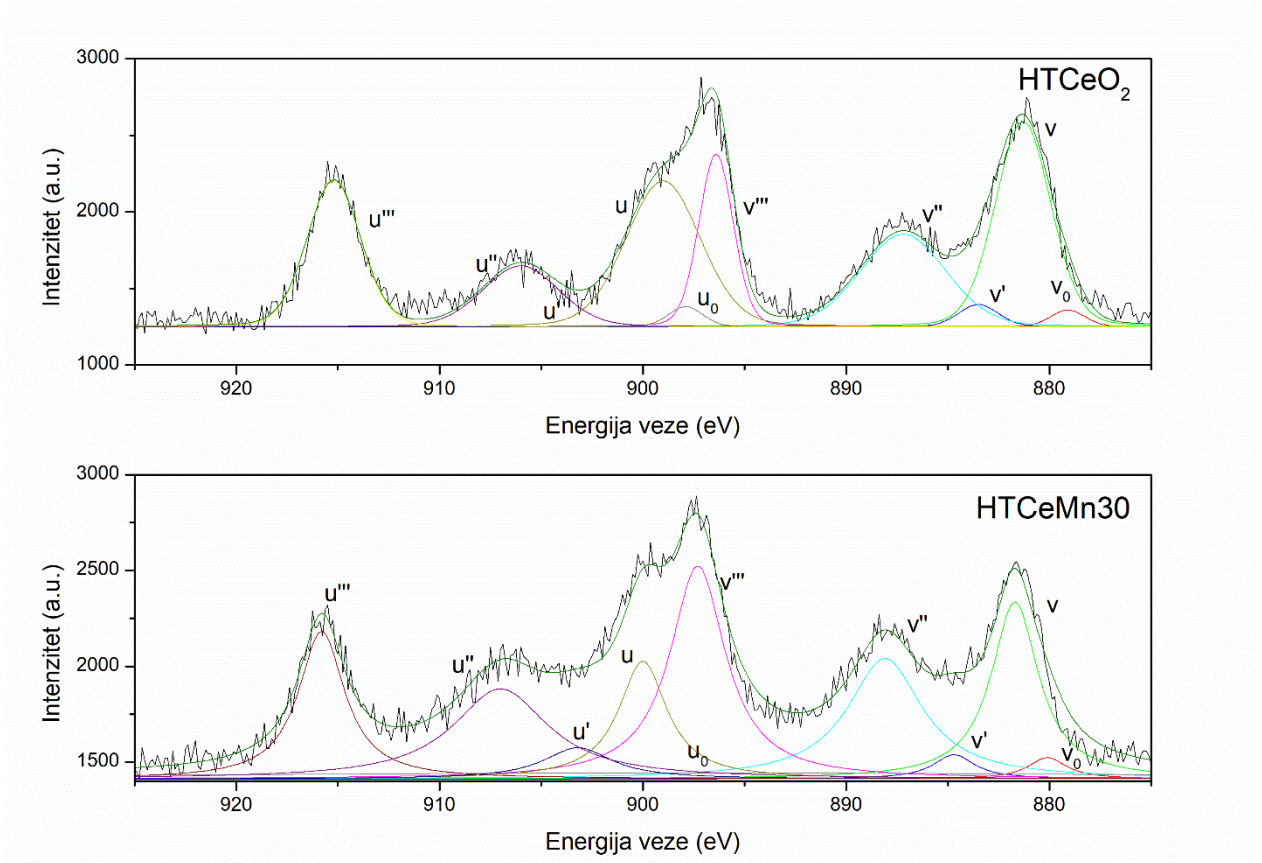
CeO<sub>2</sub> reaktivnija od unutrašnjosti materijala. Ovaj fenomen se uglavnom objašnjava time da vakancije kisika lakše nastaju na površini, dok se one u unutrašnjosti materijala javljaju tek migracijom vakancije kroz materijal za što je potrebno više energije i vremena. Određeni literaturni izvori kao što je rad Babua i sur. [165] iz 2009 godine, u kojem se pomoću računalnog DFT modela proučavalo nastajanje vakancija u CeO<sub>2</sub> dopiranom itrijem, gadolinijem, samarijem i iterbijem pokazali su da dopiranjem s elementima koji imaju manji ionski radijus dolazi do smanjenja koncentracije Ce<sup>3+</sup> iona. U tom radu, XPS analiza uzorka s 40 % iterbija, jedinog dopanta s manjim ionskim radijusom od cerija, pokazuje smanjenje koncentracije Ce<sup>3+</sup> iona. S obzirom na to da uz redukciju Ce<sup>4+</sup> u Ce<sup>3+</sup> dolazi i do nastanka vakancija kisika, smanjenje udjela Ce<sup>3+</sup> iona ukazuje i na smanjenje koncentracije vakancija kisika. Za istu koncentraciju dopanta (40 %), cerijev(IV) oksid dopiran itrijem, gadolinijem i samarijem ima veću koncentraciju reduciranih cerijevih iona, pa tako i vakancija kisika. Na slici 33 prikazan je XPS spektar žarenih uzoraka u području energija Ce 3d ljuske uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom. Spektri su dekonvoluirani u 10 pikova, od kojih se četiri pripisuje Ce<sup>3+</sup>, a šest Ce<sup>4+</sup> oksidacijskom stanju. U priloženoj tablici 4 prikazane su površine i točni položaji istih. Kao i za prethodne uzorke, dobivene mehanokemijskom sintezom, i ovdje je korištena već priznata nomenklatura za d orbitalu, prema kojoj se 3d<sub>5/2</sub> označava s „v“, dok se za 3d<sub>3/2</sub> koristi „u“.

Tablica 4. Imenovanje i parametri maksimuma za žarene HTCeO<sub>2</sub> te HTCeMn30 dobiveni dekonvolucijom krivulja dobivenih XPS metodom

Oznaka pika	Oksidacijsko stanje	Površina ispod pika HTCeO <sub>2</sub>	Položaj pika HTCeO <sub>2</sub> (eV)	Površina ispod pika HTCeMn30	Položaj pika HTCeMn30 (eV)
<b>v<sub>0</sub></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>222,3</b>	<b>878,9</b>	<b>405,9</b>	<b>880,1</b>
v	Ce <sup>4+</sup>	4884,7	881,0	4106,9	882,1
<b>v'</b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>602</b>	<b>883,5</b>	<b>501</b>	<b>884,7</b>
v''	Ce <sup>4+</sup>	3161,3	887,2	4415,4	888,5
v'''	Ce <sup>4+</sup>	3273,5	896,6	5806	897,6
<b>u<sub>0</sub></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>116,6</b>	<b>897,9</b>	<b>3347</b>	<b>898,6</b>
u	Ce <sup>4+</sup>	2646	899,0	2800	900,5
<b>u'</b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>205,6</b>	<b>901,6</b>	<b>1065,5</b>	<b>903,2</b>
u''	Ce <sup>4+</sup>	1599,6	906,1	4220,3	907,5
u'''	Ce <sup>4+</sup>	2816,4	915,2	3358,1	915,8

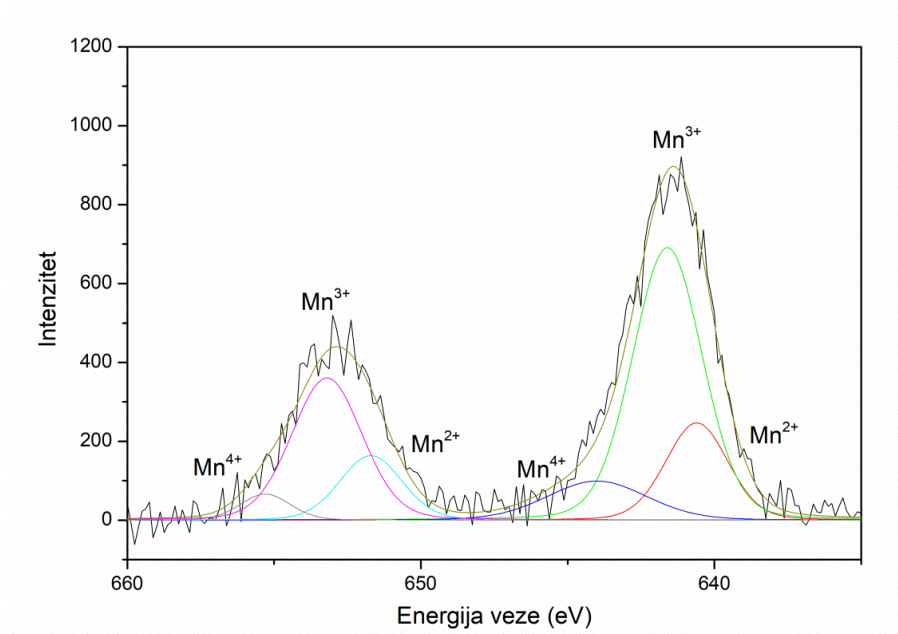
Iz površina ispod pikova te njihovih međusobnih odnosa za različite uzorke, može se zaključiti koji je udio Ce<sup>3+</sup>.

Za čisti uzorak,  $\text{HTCeO}_2$ , udio  $\text{Ce}^{3+}$  iznosi 15,1 % dok je taj postotak za uzorak  $\text{HTCeMn30}$  11,4 %. Prema ovim vrijednostima, uzorak s većom koncentracijom vakancija kisika je nedopirani uzorak.



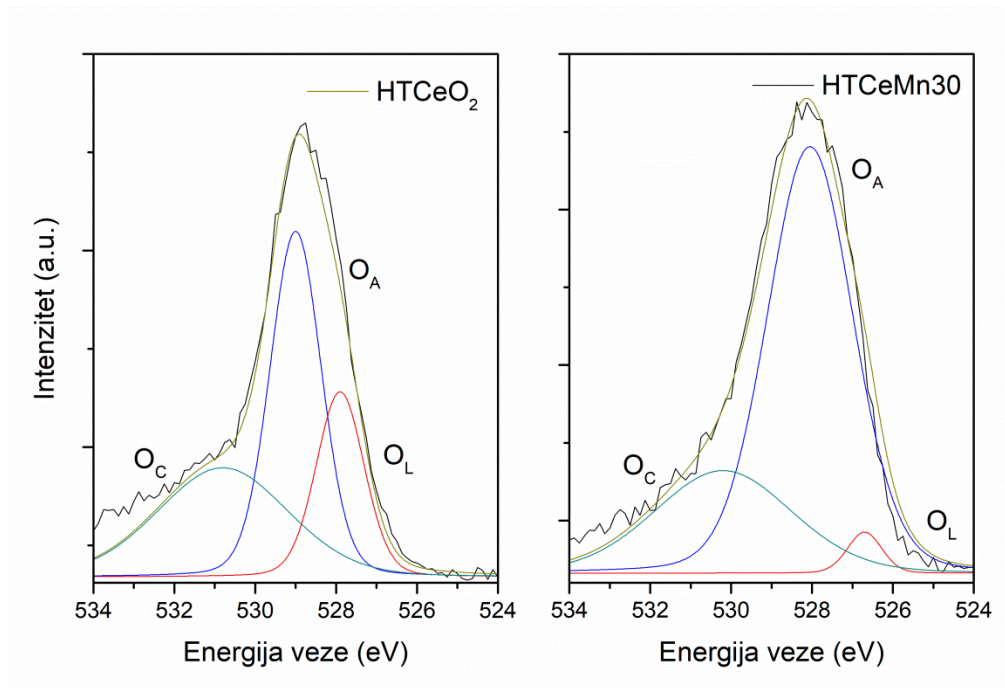
Slika 33. XPS spektar u području Ce 3d energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorke  $\text{HTCeO}_2$  i  $\text{HTCeMn30}$

Vjerojatan uzrok manje koncentracije reduciranih cerijevih iona može biti udio mangana ugrađenog u kristalnu rešetku ili fenomen ustanovljen u prethodno opisanom istraživanju Babua i sur. [165] prema kojem ugradnja iona manjih radijusa uzrokuje smanjenje udjela  $\text{Ce}^{3+}$  iona. Također, iz analize XPS spektra Mn 2p područja (slika 34) koje se dijeli na Mn  $2p_{1/2}$  (653,5 eV) te Mn  $2p_{3/2}$  (642,0 eV), slijedi da se mangan javlja u sva tri oksidacijska stanja od kojih prevladava  $\text{Mn}^{3+}$  (65,5 %).



Slika 34. XPS spektar u području Mn 2p energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorkak HTCeMn30

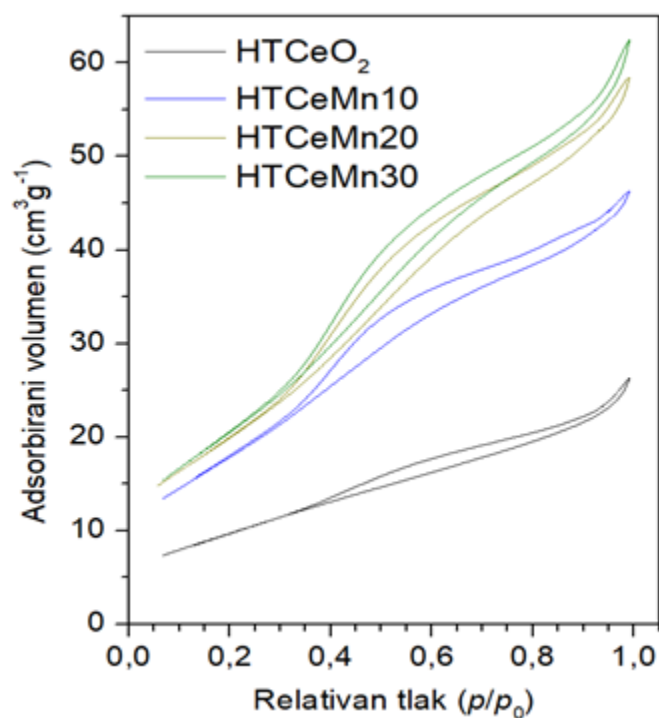
Kod analize XPS spektra kisika O 1s, prikazanog na slici 35, postoji pomak u vrhu pika koji se javlja zbog razlike u odnosima adsorbiranog/kemijski vezanog/ kisika u strukturi. Isto tako, ukupan maksimum kisika kod čistog uzorka dosta je širi od onog za dopirani uzorak, što se pripisuje velikom doprinosu adsorbiranog (43,5 %) i kisika u strukturi (21,7 %) čistog uzorka, dok nakon dopiranja prevladava doprinos adsorbiranog kisika (70 %).



Slika 35. XPS spektar u području O 1s energija i dekonvolucija maksimuma utočnjavanjem na pseudo-Voigtovu funkciju za uzorke HTCeO<sub>2</sub> i HTCeMn30

Kada se sagledaju XPS analize za sve elemente, može se zaključiti da je ukupan zbroj reduciranih ionskih vrsta ( $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$ ) veći u dopiranom nego u čistom HTCeO<sub>2</sub> uzorku te se, uzimajući u obzir udio adsorbiranog kisika (koji migrira na površinu zbog nastajanja vakancija kisika u strukturi), može zaključiti da je udio vakancija kisika veći u HTCeMn30 uzorku.

Kada bi se uzelo u obzir samo vakancije kisika, dobiveni rezultati ukazali bi na veću katalitičku aktivnost uzorka HTCeO<sub>2</sub>, međutim, postoji više mehanizama koji sudjeluju u reaktivnosti nanočestice te se svi trebaju uzeti u obzir. Jedno od svojstava koje je moguće odrediti, a ima veliki značaj za reaktivnost čestice jest specifična površina. Za sve uzorke izračunata je specifična površina korištenjem Brunauer-Emmet-Tellerova modela, a rezultati su prikazani u tablici 3. Veća specifična površina materijala koji se koristi kao katalizator vjerojatno će poboljšati katalitička aktivnost s obzirom na to da se katalizirane reakcije poput oksidacije VOC-a odvijaju na površini čestice katalizatora. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme iz kojih je BET modelom izračunata specifična površina uzorka prikazane su na slici 36a). Vidljivo je da su izoterme svih žarenih uzoraka tipa IV prema klasifikaciji Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International union of pure and applied chemistry*, IUPAC). Ovaj tip izoterme zajedno s H<sub>2</sub> krivuljom histereze karakterističan je za mezoporozne materijale koji imaju veličina pora veću od 4 nm [166].



Slika 36. Adsorpcijske krivulje uzoraka HTCeO<sub>2</sub>, HTCeMn10, HTCeMn20 i HTCeMn30 za dušik

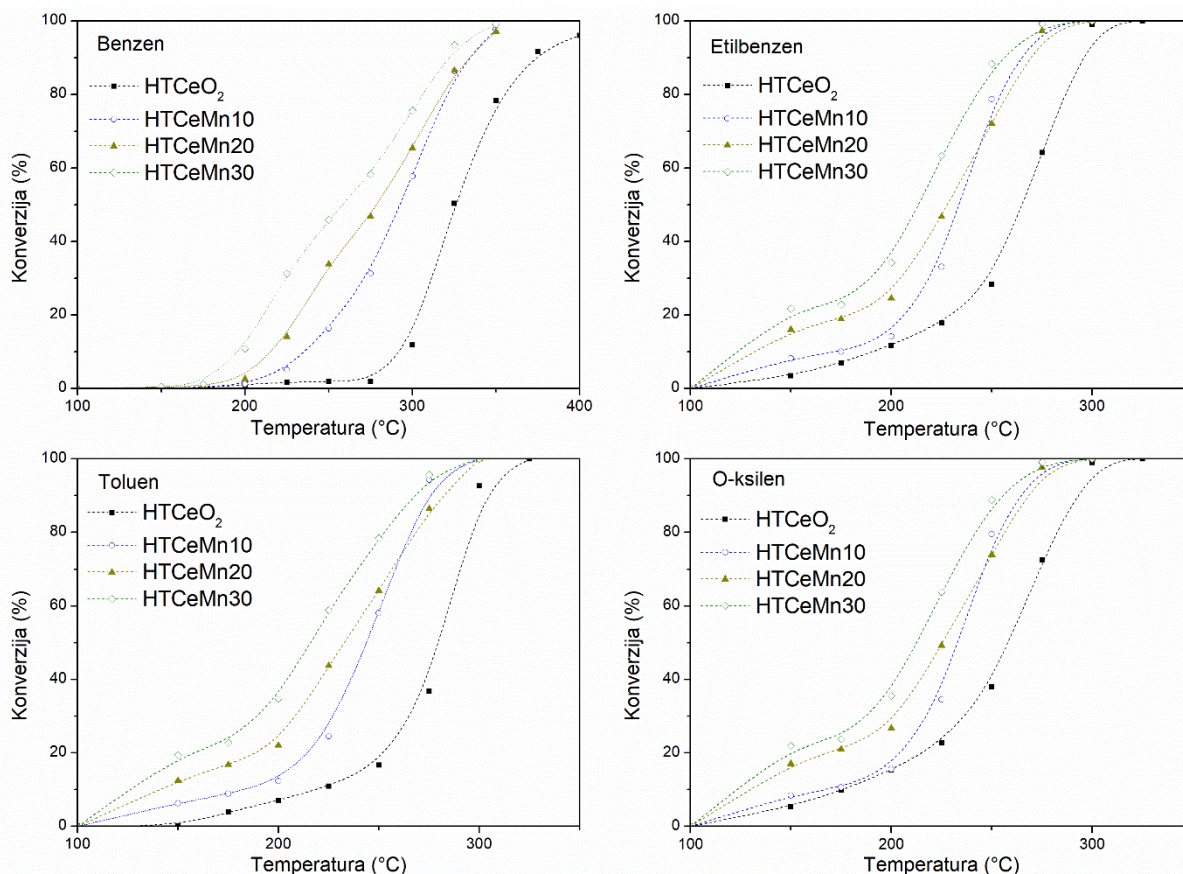
Izoterme ovakvih materijala zapravo su presjek tipa I (završni plato, zasićenost pora) i tipa II (višeslojna adsorpcija), a karakterizira ih razlika adsorpcijske i desorpcijske izoterme, odnosno histereza koja ukazuje na adsorpciju plinova u porama. Histereza poput one na slici 36 upućuje na kompleksnu strukturu pora. Strmija desorpcijska krivulja u odnosu na adsorpcijsku pripisuje se blokiranju pora te neravnomjernoj desorpciji. [167] Usporedbom specifičnih površina, navedenih u tablici 3, za uzorke s različitim udjelima dopanta vidljiv je trend rasta specifične površine s udjelom dopanta za uzorke sa i bez termičke obrade te veće SSA uzoraka bez termičke obrade. Dakako, ovom logikom lako bi se dalo zaključiti kako bi termički neobrađeni uzorci, od kojih se HTCeMn10 pokazao kao najbolji, bili učinkovitiji za katalitičku upotrebu. Problem ovakvog načina razmišljanja je u zanemarivanju uvjeta uporabe. Naime, maksimalna temperatura kojoj su nežareni uzorci bili izloženi iznosi oko 150 °C, dok se u realnim sustavima katalizatori koriste pri temperaturama iznad 400 °C. Iako se, naravno, radi na smanjenju radne temperature katalitičkih sustava trenutno su te temperature do 400 °C, što onemogućava uporabu termički neobrađenih uzoraka. [168] Stoga je, unatoč osjetljivosti nanočestica na povišenu temperaturu, pri kojoj dolazi do okrupnjavanja čestica, što opet izaziva pogoršanje svojstava, uzorke potrebno termički obraditi kako bi se osiguralo

da im se svojstva ne mijenjaju tijekom korištenja. Zbog toga se u eksperimentima testiranja katalitičke aktivnosti koriste termički obrađeni uzorci.

Benzen (B), toluen (T), etilbenzen (E) i o-ksilen (X) korišteni su kao modelni VOC plinovi za ispitivanje katalitičkih značajki pripremljenih uzoraka. Dok su rezultati za razgradnju benzena relativno slabi (razgradnja započinje tek iznad 350 °C), razgradnja ostalih plinova na pripremljenom HTCeO<sub>2</sub> katalizatoru je zadovoljavajuća. Tako su dobivene vrijednosti T<sub>95</sub>, odnosno temperature pri kojima se postiže konverzija od 95 % za dopirane katalizatore kako slijedi: HTCeO<sub>2</sub> ~ 400 °C ; HTCeMn10 ~ 345 °C ; HTCeMn20 ~ 345 °C ; HTCeMn30 ~ 335 °C. Na slici 37 prikazani su grafički prikazi testiranja katalitičke aktivnosti za sve katalizatore dobivene hidrotermalnom sintezom prikazano po pojedinoj modelnoj komponenti. Također, treba naglasiti da bolja katalitička aktivnost dopiranih uzoraka može biti posljedica prisutnosti romanekitne faze za koju je poznato da posjeduje dobra katalitička svojstva.

Katalitička aktivnost dobivenih katalizatora pokazala se boljom u slučaju oksidacije toluena, etilbenzena i o-ksilena u odnosu na benzen. Za ove plinove temperature razgradnje 95 % plina iznose otprilike isto u svim slučajevima pa se tako konverzije mogu pisati za svaki katalizator neovisno o korištenom modelnom plinu, osim u slučaju benzena, te za svaki od dobivenih katalizatora iznose HTCeO<sub>2</sub> ~ 325 °C ; HTCeMn10 ~ 300 °C ; HTCeMn20 ~ 300 °C ; HTCeMn30 ~ 275 °C. U svim slučajevima nedopirani uzorak pokazuje najlošije rezultate odnosno navedene konverzije ostvaruje pri znatno višim temperaturama u odnosu na dopirane uzorke. Ako se usporede dopirani uzorci tada se također može uočiti karakterističan trend, odnosno s porastom stupnja dopiranja s manganom krivulja se pomiče u lijevo, tj. prema znatno nižim temperaturama, što je od izuzetne ekonomske važnosti s obzirom na mogućnost primjene takvih katalizatora u realnim sustavima. Ovi rezultati potvrđuju da se kod pripreme katalizatora hidrotermalnom metodom, dodatnim postupcima dopiranja HTCeO<sub>2</sub> s manganom može značajno poboljšati aktivnost katalizatora.

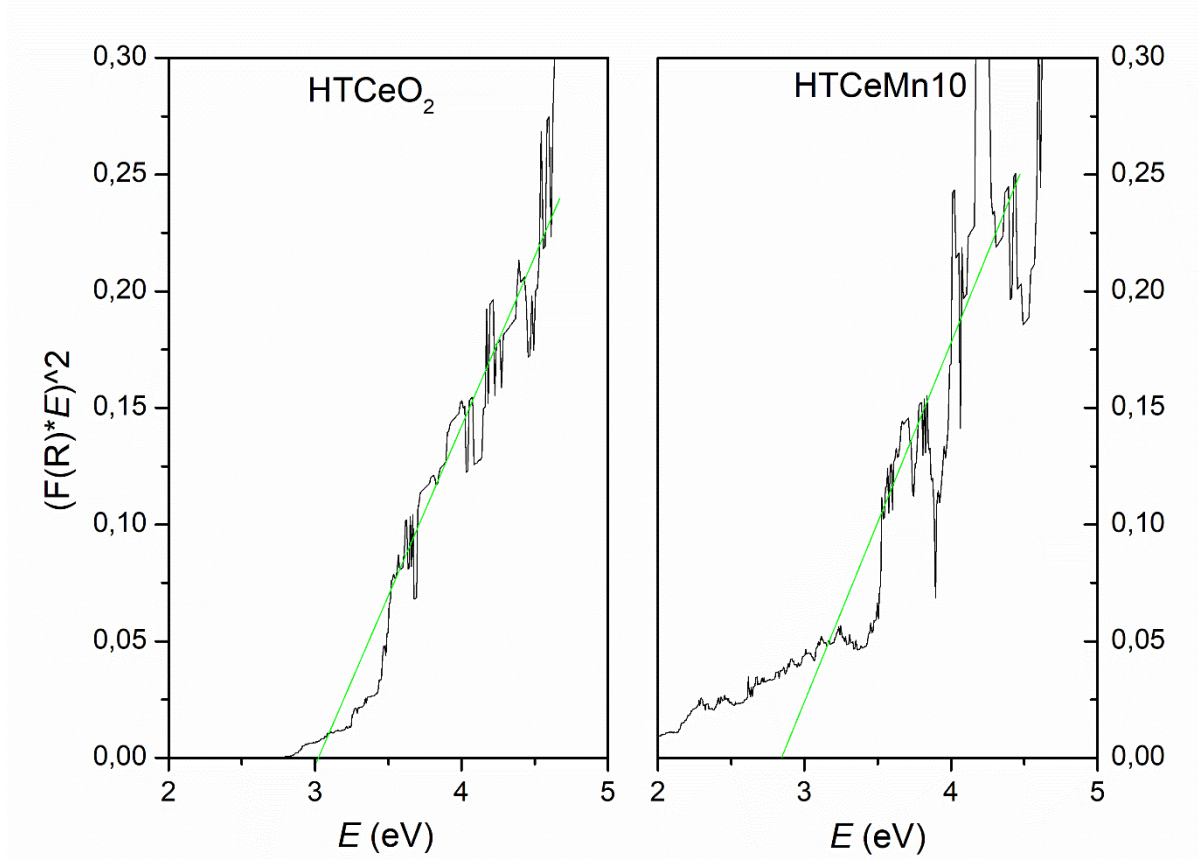




Slika 37. Utjecaj povećanja temperature na oksidacijsku razgradnju lako hlapivih organskih spojeva (benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena) potpomognutu katalizatorima dobivenim hidrotermalnim putem

Razlog zašto je oksidacija benzena najsporiji proces je kemijska struktura odnosno benzenski prsten koji je građevna jedinica i svih ostalih modelnih plinova, stoga, osim što razgradnjom toluena, etilbenzena i o-ksilena nastaje benzen koji se detektira u koloni, ima i najstabilniju strukturu što ga čini najtežim za oksidaciju. S obzirom na to da se testiranje odvija iz jedne boce u kojoj je smjesa zadanih plinova te se istovremeno prati razgradnja svih plinova, dio benzena koji nastaje razgradnjom ostalih plinova detektira se te se u koloni očituje kao gotovo neprimjetno smanjenje konverzije benzena. Očito je da se u ovom slučaju katalitička aktivnost ne povećava proporcionalno nominalnom, odnosno stvarnom udjelu mangana. Stoga je jasno da, iako je vjerojatno moguće ugraditi još mangana u strukturu CeO<sub>2</sub>, to ne bi dovelo do znatnog poboljšanja katalitičke aktivnosti u procesu oksidacije VOC plinova koji su testirani u ovom radu. Može se zaključiti da za postizanje dobrih oksidacijskih svojstava nije nužno potrebna velika količina dopanta.

Budući da prethodne analize ukazuju na poboljšanje svojstava cerijeva(IV) oksida s dodatkom mangana u kristalnu rešetku, dodatno su provedena mjerenja energije zabranjene zone kako bi se istražio utjecaj dopiranja na elektronsku strukturu materijala. S obzirom na to da su dopirani uzorci tamni te adsorbiraju svjetlost, a UV-Vis DRS spektroskopska metoda temelji se na refleksiji svjetlosti s uzorka, bez obzira na pripremu uzorka opisanu u eksperimentalnom dijelu, uvjeti analize nisu se pokazala idealnima te je bilo vrlo teško odrediti linearan dio Taucova prikaza, odnosno odrediti energiju zabranjene zone. Slika 38 predstavlja grafički prikaz određivanja zabranjene zone uzoraka  $\text{HTCeO}_2$  i  $\text{HTCeMn10}$ . Zelene linije na slici 38 predstavljaju pravac čiji presjek s ordinatom daje  $E_g$ . Iz dobivenih rezultata slijedi da energija zabranjene zone iznosi 3,05 eV za  $\text{HTCeO}_2$  te 2,85 eV za  $\text{HTCeMn10}$  uzorak. Za uzorke s većim postotkom mangana nije bilo moguće odrediti vrijednost zabranjene zone zbog nedostatka linearnog dijela grafa.



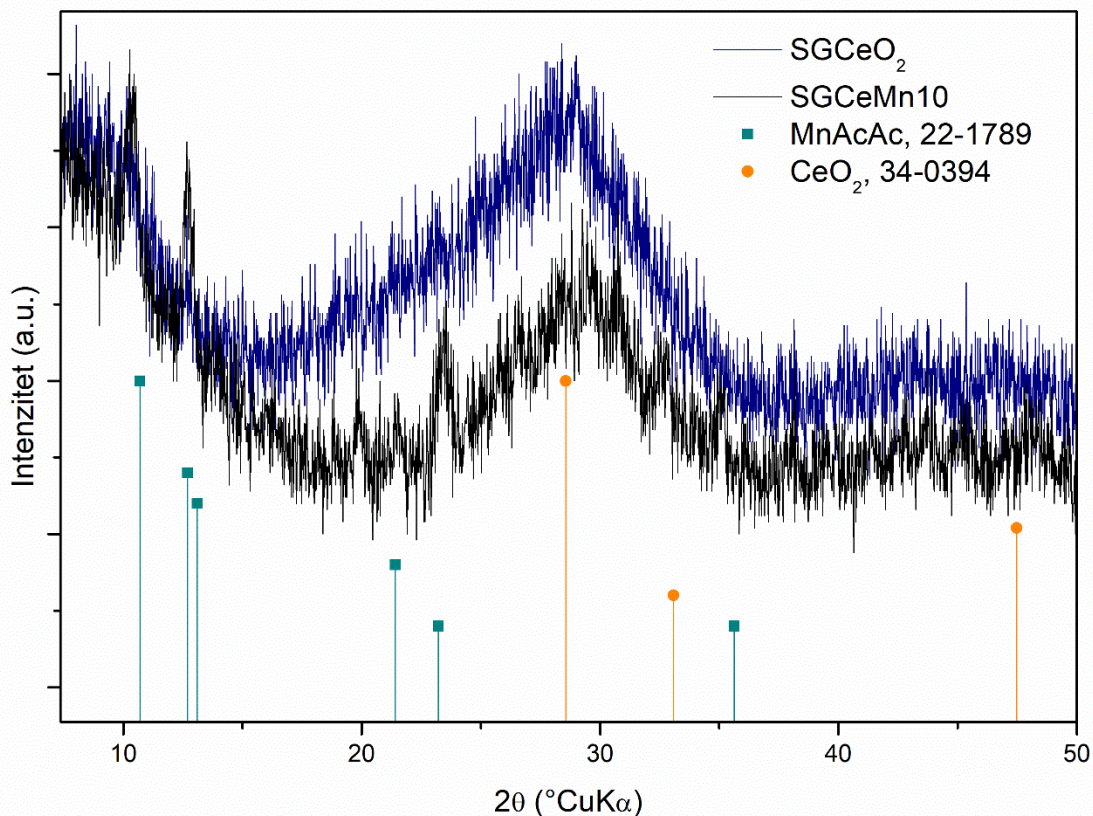
Slika 38. Taucov grafički prikaz za određivanje energije zabranjene zone poluvodiča (uzorci  $\text{HTCeO}_2$  i  $\text{HTCeMn10}$ )



Bez obzira na probleme u mjerenju i analizi spektara rezultati ukazuju da su hidrotermalnom metodom dobivanja cerijeva(IV) oksida dobiveni poluvodički materijali niže energije zabranjene zone u odnosu na literaturnih 3,19 eV [169]. Energija zabranjene zone smanjuje se za dopirani uzorak što ukazuje na bolju aktivaciju uzorka pri manjim energijama kao što je energija vidljive svjetlosti za fotokatalizatore.

### 3. Sol-gel sinteza

I u ovoj sintezi plan eksperimenta, naveden u eksperimentalnom dijelu, bio je od velikog značaja zbog više čimbenika koji imaju velik utjecaj na uspjeh sinteze.



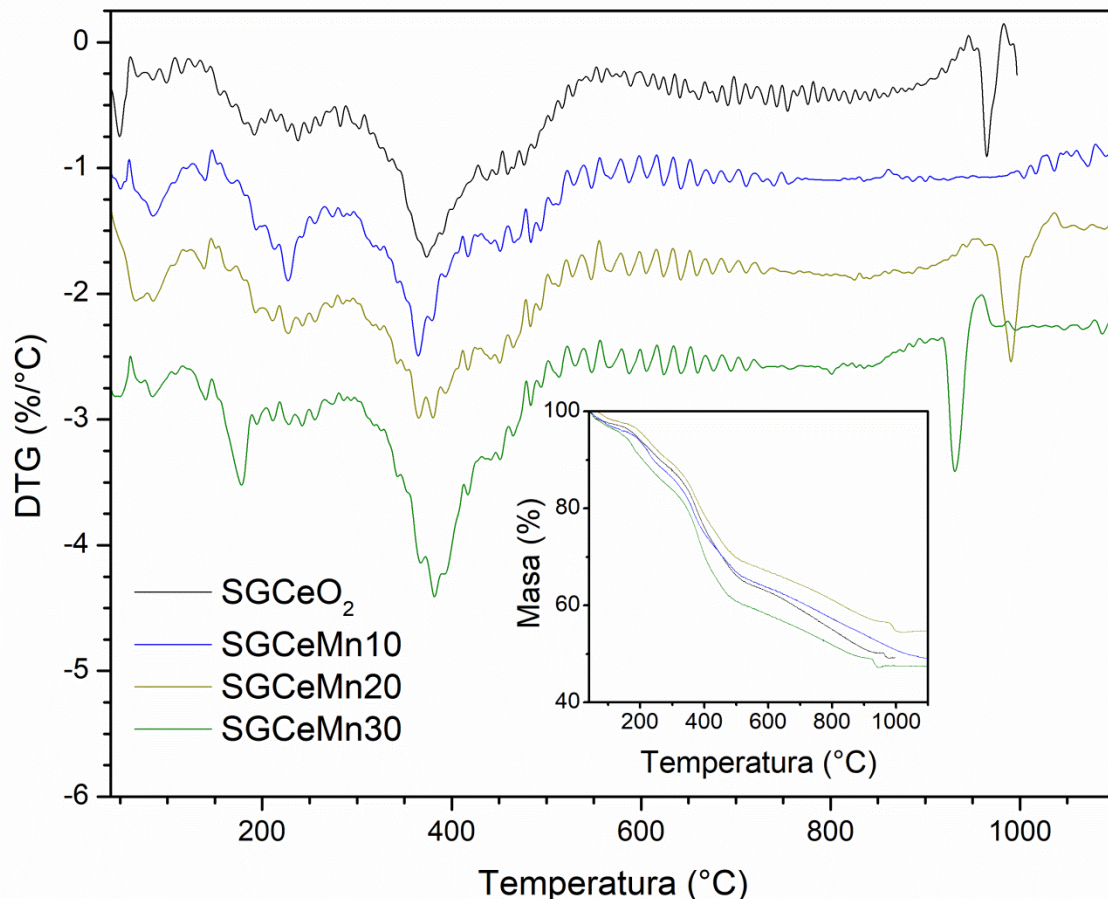
Slika 39. Difraktogrami uzorka čistog i 10 % dopiranog CeO<sub>2</sub> uzorka dobivenih sol-gel sintezom bez dodatne obrade

Sol-gel sintezom dobiveni su uzorci pretežito amorfnih gelova što je potvrđeno analizom difraktograma prikazanih na slici 39 na kojoj je vidljiv jedan vrlo širok difrakcijski amorfan odziv. Uz to, na slici se može vidjeti nekoliko uskih maksimuma na uzorku s 10 % mangana koji se pojavljuju na 10,40; 12,72; 19,95 te 23,44 °2θ. Korištenjem difrakcijske analize, unatoč izostanku savršenog preklapanja s određenom ICDD karticom, utvrđeno je da maksimumi pripadaju maloj količini zaostalog prekursora (tj. manganova acetilacetona). Dakle, dio manganova acetilacetona ne ugrađuje se u gel te kristalizira tijekom sušenja gela. Budući da je preostali dio uzorka gel, odnosno trodimenzijska mreža cerijevih i manganovih atoma povezanih s mostovima kisika amorfne strukture, uzorke je bilo potrebno termički

obraditi kako bi se dobili kristalični uzorci. Kako bi se odredila prikladna temperatura termičke obrade koja bi osigurala visoku kristaliničnost uzorka, a ne bi izazvala pretjeran rast kristalita, provedene su termogravimetrijske analize, a potom su uzorci termički obrađeni na različitim temperaturama i potom analizirani pomoću rendgenske difrakcijske analize i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

Termogravimetrijskom analizom (slika 40) utvrđeno je da za sve uzorke postoje četiri područja u kojima dolazi do većih gubitaka mase. Prvi korak s masenim gubitkom od ~2 % za uzorak  $\text{SGCeO}_2$  vidljiv je u temperaturnom intervalu između sobne temperature i ~60 °C. Između 135 i 385 °C javlja se drugi toplinski efekt s značajnijim gubitkom mase od oko 17 %. Treći korak javlja se između 385 i 515 °C te s gubitkom mase od oko 16 %. Četvrti gubitak mase odnosi se na visoke temperature u intervalu od 515 do 1000 °C s kontinuiranim gubitkom mase od oko 14 %. Ukupni gubitak mase, za  $\text{SGCeO}_2$  uzorak, iznosi oko 50 %. Za dopirani uzorak gela  $\text{SGCeMn10}$  TG krivulja ukazuje na prvi gubitak mase od ~3 % u intervalu između sobne temperature i 95 °C. Drugi gubitak mase zbiva se na temperaturama između 140 i 360 °C, dok pripadajući gubitak mase iznosi ~16 %. U trećem koraku između 360 i 520 °C prisutan je gubitak mase od oko 13 %. U četvrtom temperaturnom intervalu od 520 do 1000 °C nastavlja se gubitak mase do ukupno oko 51 % za cijeli uzorak. Uzorak  $\text{SGCeMn20}$  pokazuje gubitak mase od ~2 % u prvom intervalu gubitka mase, slično kao i  $\text{SGCeO}_2$  uzorak. Drugi korak je od 145 do 370 °C i popraćen je velikim gubitkom mase od oko 15 %. U trećem stupnju također je prisutan povećani gubitak mase od oko 14 % pri temperaturama između 370 i 520 °C. Zadnji interval gubitka mase pri temperaturi do 1000 °C popraćen je gubitkom mase od 14 %, što za ovaj uzorak čini ukupni gubitak mase od 45 %. Za uzorak  $\text{SGCeMn30}$  prvi korak javlja se pri temperaturi između sobne i 80 °C, a gubitak mase iznosi ~4 %, što je najviše od svih uzoraka dobivenih sol-gel sintezom. Drugi korak javlja se u intervalu između 115 i 325 °C, a popraćen je gubitkom mase od oko 15 %. Treći gubitak mase vidljiv je na temperaturama od 325 do 505 °C s gubitkom mase od oko 21 %. Gubitak mase kontinuirano se nastavlja do 1000 °C, a ukupna za uzorak iznosi 53 %. Veliki gubitci mase od oko 50 % upućuju na značajnu količinu organske faze u uzorcima gela, što je i očekivano s obzirom na korištene prekursore i zapažene difrakcijske maksimume prekursora. Najveći gubitak mase, u iznosu od 53 % ima uzorak  $\text{SGCeMn30}$ , što bi dalo naslutiti kako u ovom uzorku zaostaje najviše organske faze, a moguć je i zaostatak manganova acetilacetonata. Početni gubitak mase uzorka zajednički je svim uzorcima, javlja se do temperature od 80 °C i pripisuje se gubitku adsorbirane vode na površini uzorka.

Najveći početni gubitak uočen je za uzorak SGCeMn30 koji ima i najveći ukupni gubitak mase. Praćenjem temperatura pri kojima se javljaju početki gubitci mase jasno je vildjivo da se povećanjem udjela dopanta ta temperatura kreće prema nižim vrijednostima to jest da u uzorcima koji imaju veći postotak mangana ugrađen u rešetku CeO<sub>2</sub> prije nastupa raspad organske faze. Također, kod svih uzoraka, izuzev SGCeMn10, prisutan je mali ali nagli gubitak mase od 2 do 3 % koji nije moguće pripisati odedenom procesu.

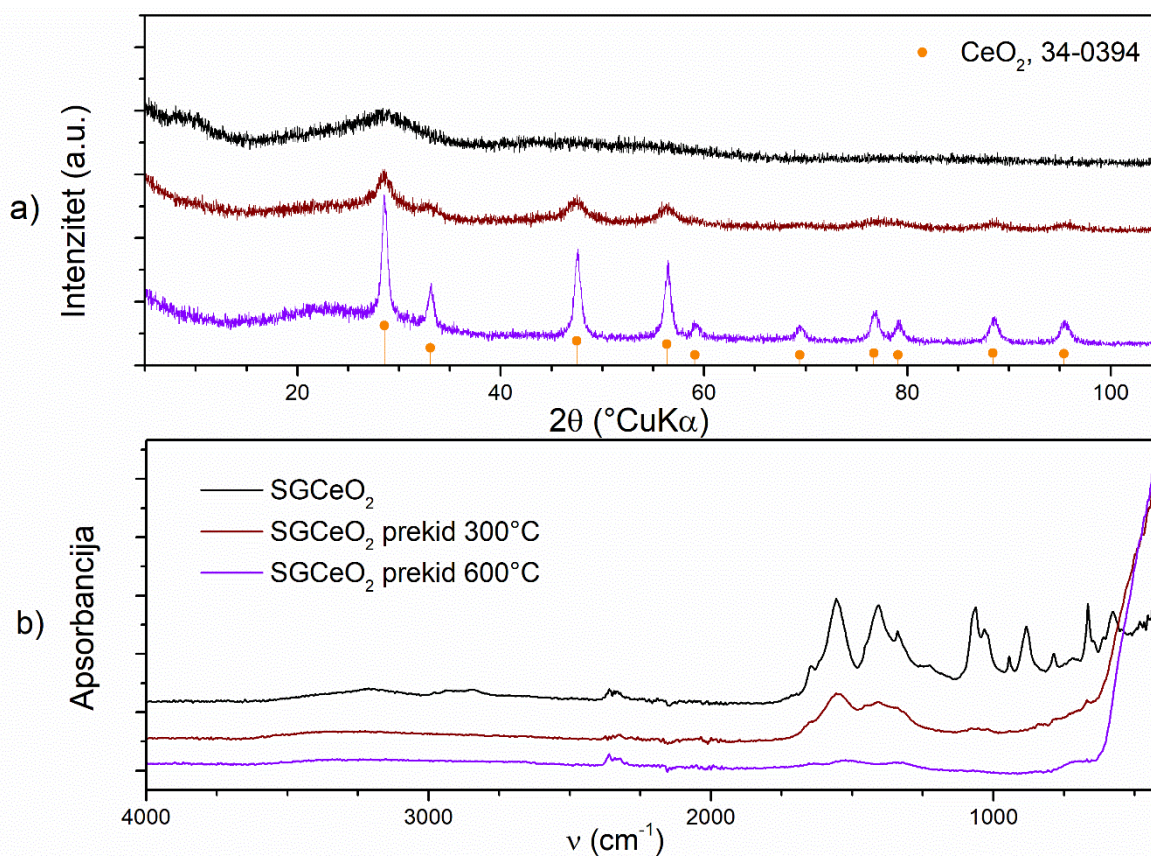


Slika 40. Termogravimetrijske i derivirane termogravimetrijske krivulje gubitka mase za sve uzorke dobivene sol-gel sintezom

S obzirom na to da toplinska analiza svih uzoraka ukazuje na veliki gubitak mase između 350 i 515 °C, uzorak SGCeO<sub>2</sub> podrobnije je istražen kako bi se odgovorilo na pitanje što se događa između tih temperatura. Zbog toga je na slici 41a) prikazan difraktogram uzorka SGCeO<sub>2</sub> čije je zagrijavanje prekinuto pri 300 i 600 °C. Termički neobrađen uzorak pokazao se amorfan, dok se uzorak čije je zagrijavanje prekinuto na 300 °C odlikuje vrlo širokim maksimumima karakterističnim za CeO<sub>2</sub>. Nakon zagrijavanja do temperature od 600 °C



difrakcijski maksimumi se sužavaju te im intenzitet raste, pa je vidljivo mnogo više maksimuma, od kojih se svi mogu pripisati fazi cerijeva(IV) oksida (ICDD PDF #34-0394).

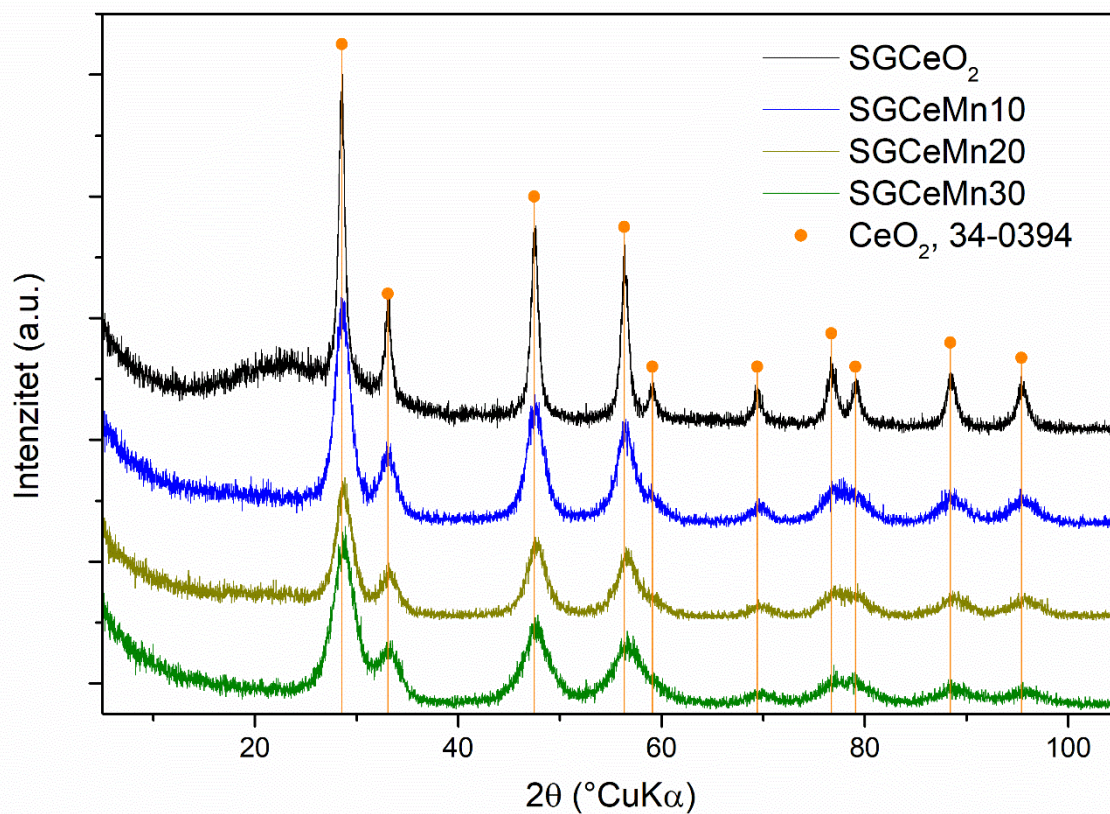


Slika 41. a) difraktogrami te b) FTIR spektri uzoraka čistog CeO<sub>2</sub> dobivenog sol-gel sintezom čije je zagrijavanje prekidano pri temperaturama od 300 i 600 °C

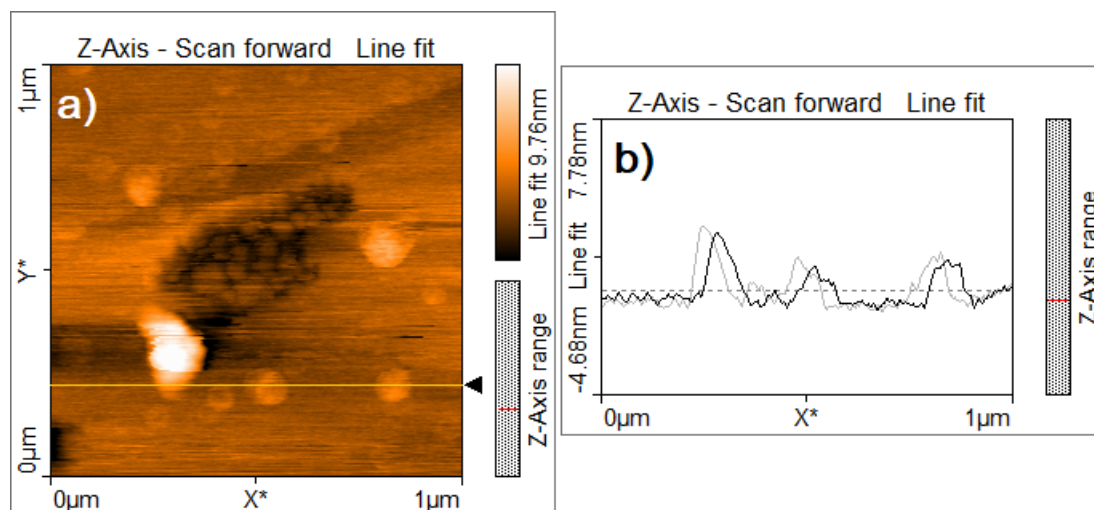
Usporedbom slike 41a) i slike na kojoj su prikazani FTIR spektri termički obrađivanih uzoraka (41b)) može se uočiti postupan gubitak organske faze iz uzorka. Uzorak koji nije zagrijavan posjeduje nekoliko vidljivih vrpca između 400 i 2000 cm<sup>-1</sup>. One se pripisuju vibracijama veza u produktima hidrolize acetilacetonatnih prekursora. Tijekom hidrolize oslobađa se enol te se keto-enolna ravnoteža pomiče u korist nastajanja keto tautomera. Time dolazi do nestajanja C=O vibracijskih vrpca te se pojavljuju vrpce C=O rastezanja iznad 1600 cm<sup>-1</sup> [170,171]. Osim ovih promjena uzrokovanih raspadom strukture acetilacetonata, javljaju se vibracije CH<sub>3</sub> grupe koje u odnosu na čisti acetilacetonat pokazuju male promjene u intenzitetima. Vibracije pri 1070 cm<sup>-1</sup> i 1030 cm<sup>-1</sup> pripisuju se vibraciji C–O veze kako su opisali Vladut i sur. [172] u svom radu, dok Yang i sur. [173] smatraju da su za vibracije između 800 i 1000 cm<sup>-1</sup> zaslužne Ce-O-Ce veze [174]. Nekoliko preklapljenih vrpca između

3000 i 2800  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se vrpčama etilen-glikola koji je služio kao otapalo, a pokazuje vibracijske vrpce u ovom području [171,172]. Osim vode, vrpca oko 3300  $\text{cm}^{-1}$  može biti i zbog OH skupina etilen-glikola [172]. S druge strane, uzorak zagrijavan na 300 °C pokazuje dvije vrpce između 1200 i 1700  $\text{cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati vibracijama konjugiranih C=O veza u acetilacetonatu [170,171]. Očito je da je do velikog gubitka mase između 300 i 600 °C došlo zbog sagorijevanja ostatka acetilacetonata u uzorcima. S obzirom na to da zagrijavanje do 300 °C nije u potpunosti uklonilo organsku fazu, a pri 600 °C se javljaju prilično uski maksimumi koji ukazuju na veće kristale  $\text{CeO}_2$ , odabrana je temperatura termičke obrade pri 500 °C u trajanju od 2 sata kako bi se očuvala mogućnost usporedbe sol-gel dobivenih uzoraka s uzorcima napravljenim drugim, ranije opisanim, metodama sinteze.

Nakon termičke obrade svih uzoraka, kako čistog  $\text{SGCeO}_2$ , tako i svih dopiranih uzoraka ( $\text{SGCeMn10}$ ,  $\text{SGCeMn20}$  te  $\text{SGCeMn30}$ ) dobiven je nanokristaliničan prah  $\text{CeO}_2$ . Difraktogrami na slici 42 dokazuju prisutnost jedne faze, cerijeva(IV) oksida. S obzirom na nedostatak faze koja sadrži mangan, zaostao u obliku acetilacetonata, pretpostavka je da se tijekom termičke obrade dio mangana koji nastaje raspadom prekursora ugradi u rešetku  $\text{CeO}_2$ . Veličina kristalita određena je Scherrerovom jednadžbom korištenjem vrijednosti širine na pola visine (220) maksimuma koji se nalazi oko 47 °2 $\theta$ . Difraktogrami svih termički obrađenih uzoraka prikazani na slici 41 ukazuju na pozitivan utjecaj koji ugradnja mangana ima na termičku stabilnost  $\text{CeO}_2$ , budući da se odlikuju širim maksimumima što indicira sporiji rast zrna tokom toplinske obrade u odnosu na uzorak  $\text{SGCeO}_2$ . Izračunate veličine kristalita, prikazane u tablici 5, iznose između 3,1 i 15,5 nm s padajućim trendom veličine povećanjem postotka dopanta. Kako bi se stekao uvid u veličinu čestica uzoraka provedena je AFM mikroskopija uzorka  $\text{SGCeMn30}$  koji ima najmanje veličine kristalita te je iz mikrografije (slika 43a)) izračunata veličina čestica ovog uzorka čiji medijan iznosi 36 nm. Međutim, za pretpostaviti je da je izmjerena veličina posljedica artefakata koji se javljaju zbog nesavršenosti mjernog sustava i mjerenja. Ukoliko se obrati pozornost na mjerni podatak koji se odnosi na os z (slika 43b)), a na koji artefakti nemaju utjecaj, visina tri čestice duž žute linije na slici 43a) može se procijeniti na prosječno 4 nm što bi značilo da su, ukoliko pretpostavimo sferičnost čestica, čestice veličine oko 4 nm.



Slika 42. XRD difraktogrami svih uzoraka dobiveni sol-gel sintezom nakon termičke obrade



Slika 43. AFM mikrografije uzorka SGCeMn30 a) pogled od gore b) visina topografije duž žute linije na slici 43a)

Svaka promjena u kristalnoj strukturi, kao što je zamjena atoma odnosno dopiranje, ima velik utjecaj na svojstva kristalne faze te uzrokuje promjenu parametra jedinične ćelije i brojnih svojstava. Ugradnja mangana u kristalnu strukturu najlakše se može potvrditi smanjenjem parametra jedinične ćelije  $a$ . Ovaj se parametar sa 5,40755 nm za  $\text{SGCeO}_2$  smanjivao proporcionalno udjelu dopanta do 5,38968 nm za  $\text{SGCeMn30}$  uzorak (tablica 5). Sukladno smanjenju parametra ćelije, volumen se također smanjuje dopiranjem. Parametar jedinične ćelije, veličina kristalita termički obrađenih uzoraka, specifična površina uzoraka te veličina pora dane su u tablici 5.

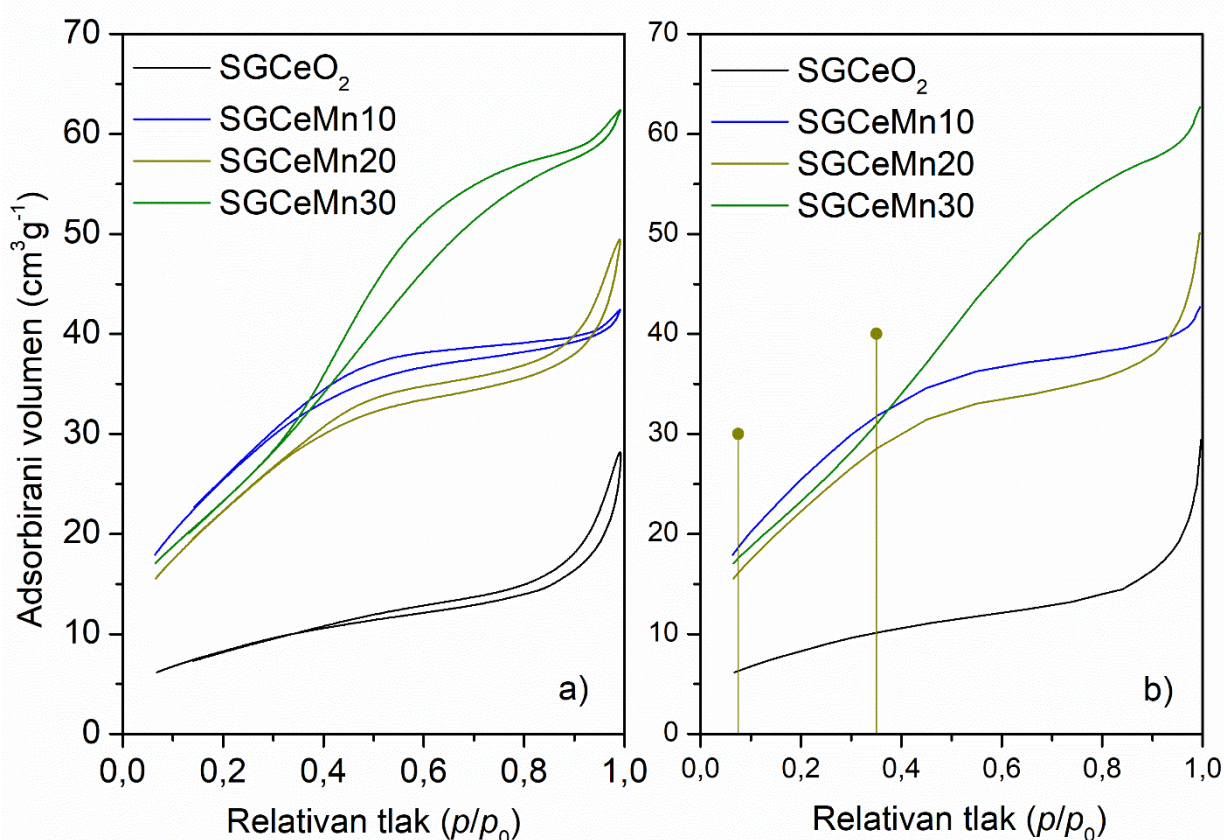
Tablica 5. Parametar jedinične ćelije, veličina kristalita te specifična površina i prosječna veličina pora za termički obrađene uzorke dobivene sol-gel sintezom

Uzorak	$a$ (Å)	$d$ (nm)	Specifična površina ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Veličina pora (nm)
$\text{SGCeO}_2$	5,4075	15,5	30,7	4,80
$\text{SGCeMn10}$	5,4052	5,0	96,4	2,66
$\text{SGCeMn20}$	5,3988	4,5	84,9	3,42
$\text{SGCeMn30}$	5,3897	3,1	86,0	4,39

Kako bi se utvrdio kemijski sastav uzorka provedena je EDS analiza koja je potvrdila prisutnost atoma zlata, cerija, mangana, ugljika i kisika. Zlato je na uzorak napareno kako bi se osigurala dobra vodljivost uzorka, a ugljik potječe od ugljične ljepljive trake koja služi za fiksiranje uzorka na nosač uzorka. Nakon računalne analize EDS pikova izračunati postotak mangana u uzorcima iznosio je: 14,7 % ( $\text{SGCeMn10}$ ), 21 % ( $\text{SGCeMn20}$ ) te 23,4 % ( $\text{SGCeMn30}$ ). Ove vrijednosti, zajedno s vrijednostima parametra jedinične ćelije ukazuju na približavanje limitu ugradnje mangana u rešetku  $\text{CeO}_2$  za ovu metodu sinteze. Kao i za prijašnje dvije metode, i ovdje se radi o izotermama tipa IV po IUPAC-u. Specifična površina je za sve dopirane uzorke dosta veća od one čistog  $\text{SGCeO}_2$ , no ne prati nikakav trend već se



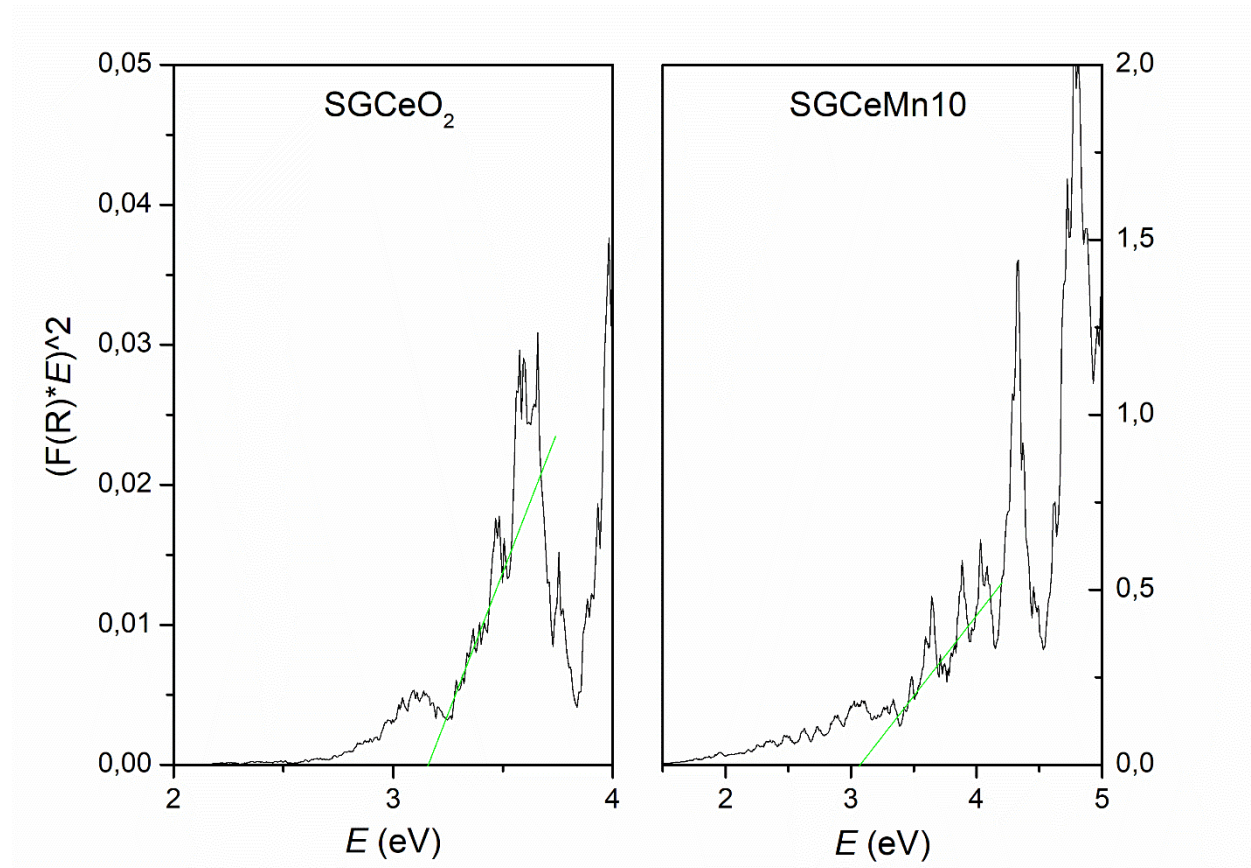
uzorak SGCeMn10 odlikuje najvećom specifičnom površinom, dok su za SGCeMn20 te SGCeMn30 specifične površine približno jednake i iznose oko  $85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Zanimljivo je također, da iako uzorak SGCeMn30 ima sličnu veličinu pora kao i nedopirani uzorak, iznos specifične površine, prikazane u tablici 5, je skoro tri puta veća. Zašto je to tako može se vidjeti uvidom u adsorpcijsko-desorpcijske izoterme prikazane na slici 44a), na kojima je vidljivo da izoterma za 30 % dopirani uzorak ima puno strmiju krivulju koja ukazuje na to da je ukupan volumen plina adsorbiran na uzorak puno veći. Stoga bi, sudeći po adsorpcijsko-desorpcijskoj izotermi, uzorak SGCeMn30 trebao imati najveću specifičnu površinu, no s obzirom na to da se BET model temelji na adsorpcijskoj krivulji u rasponu od 0,05 do 0,3 relativnog tlaka (slika 44b)), a u tom području ovaj uzorak ima manji adsorbirani volumen, po računatom modelu specifična površina mu je nešto manja od one za SGCeMn10 uzorak. [175]



Slika 44. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika napravljene na uzorcima dobivenim sol-gel sintezom

Poluvodička svojstva materijala također je moguće mijenjati dopiranjem, stoga su na uzorcima SGCeO<sub>2</sub> i SGCeMn10 provedena mjerenja difuzne refleksijske spektroskopije.

Problem kod mjerenja predstavljalo je smještanje ovih uzoraka u nosač uzorka, pri čemu je vrlo fine uzorke trebalo dosta pritisnuti kako se pri mjerenju ne bi prašili i zagadili sferu. Pri tome je površina uzorka postala pretjerano glatka, gotovo masnog izgleda što je vjerojatno povećalo zrcalnu refleksiju koja nije poželjna zbog Kubelka-Munk računa koji traži da difuzna refleksija bude dominantna vrsta refleksije.

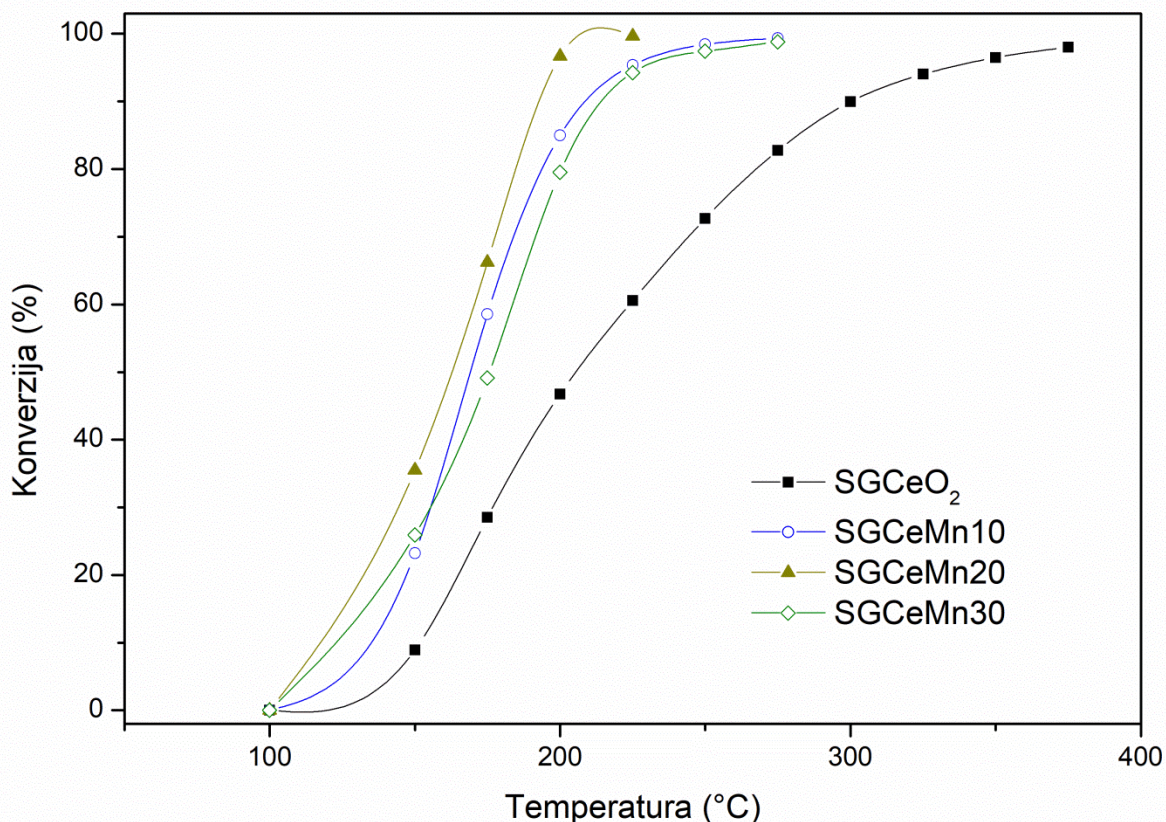


Slika 45. Taucov prikaz za određivanje energije zabranjene zone za SGCeO<sub>2</sub> i SGCeMn10 uzorke

Taucov grafički prikaz za direktan prijelaz ova dva razrijeđena uzorka nalazi se na slici 45. Na temelju ovih grafičkih prikaza nije moguće pouzdano odrediti zabranjenu zonu niti dati relevantan komentar.

Kako bi se utvrdila katalitička aktivnost ovih katalizatora za razgradnju/katalitičku oksidaciju lako hlapivih organskih spojeva, korišten je toluen kao modelna komponenta, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 46. Na temelju dobivenih rezultata potvrđeni su ranije

opaženi trendovi konverzije toluena o temperaturi. Također je uočeno da se  $\text{SGCeO}_2$  uzorak ponaša kao najlošiji katalizator, s relativno slabom aktivnosti koja tek pri  $207\text{ }^\circ\text{C}$  postiže konverziju toluena od 50 %.



Slika 46. Oksidacija toluena u protočnom reaktoru s različitim katalizatorima dobivenim sol-gel sintezom

S druge strane,  $T_{50}$  za ostale uzorke iznosi 169, 163 te  $175\text{ }^\circ\text{C}$  za  $\text{SGCeMn10}$ ,  $\text{SGCeMn20}$  odnosno  $\text{SGCeMn30}$ . Prema tome, dopiranjem  $\text{SGCeO}_2$  uzorka s manganom  $T_{50}$  smanjuje se za približno  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , što nije zanemarivo. Uspoređujući aktivnost dopiranih uzoraka može se uočiti da su najbolji rezultati dobiveni primjenom uzorka  $\text{SGCeMn20}$ , potom slijede  $\text{SGCeMn10}$  i  $\text{SGCeMn30}$  s podjednakim aktivnostima, dok su najlošiji rezultati postignuti primjenom nedopiranog uzorka ( $\text{SGCeO}_2$ ). Zbog podjednakih katalitičkih aktivnosti dopiranih uzoraka za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva korištenih u ovom radu kao predstavnika hlapljivih organskih spojeva teško je izvoditi zaključke o „najboljem“ katalizatoru. Međutim, i u ovom slučaju je potvrđeno da dopiranje manganom poboljšava katalitičke značajke cerijeva(IV) oksida analizirana u ovom radu.

#### 4. Usporedba sinteza

Prvo što je bitno napomenuti kada se govori o usporedbi navedenih sinteza jest činjenica da je samo hidrotermalnom sintezom moguće dobiti nanokristalinični cerijev(IV) oksid bez dodatne termičke obrade. U slučaju sol-gel sinteze, uzorak koji se dobiva je amorfan dok se kod mehanokemijske sinteze, bez termičke obrade, dobiva cerijev(III) karbonat hidroksid.

Zbog gore navedenog zapažanja, u ostatku poglavlja govoriti će se samo o termički obrađenim uzorcima.

Kod usporedbe veličina kristalita za žarene uzorke vidljiv je trend smanjena veličine dopiranjem za sve metode sinteze, međutim, jasno je vidljivo da je početna veličina za HT uzorke najmanja dok je za MK uzorke čak tri puta veća. U sljedeći tablični prikaz (tablica 6), uvrštene su vrijednosti izračunatih veličina kristalita.

Tablica 6. Veličine kristalita određene Scherrerovom jednadžbom za sve termički obrađene uzorke dobivene MK, HT i SG metodom

Uzorak	$d$ (nm)	Uzorak	$d$ (nm)	Uzorak	$d$ (nm)
MKCeO <sub>2</sub>	35,8	HTCeO <sub>2</sub>	10,1	SGCeO <sub>2</sub>	15,5
MKCeMn10	22,8	HTCeMn10	6,1	SGCeMn10	5,0
MKCeMn20	22,7	HTCeMn20	5,8	SGCeMn20	4,5
MKCeMn30	18,9	HTCeMn30	5,4	SGCeMn30	5,1

Za razliku od veličine kristalita, veličina čestica se često spominje kao najbitnija stavka za primjenu nanomaterijala. Ona može imati veliku ulogu u određivanju načina primjene odnosno grane primjene materijala pa se tako za poliranja uzimaju čestice veličina između 10

i 200 nm dok se za katalizu uglavnom primjenjuju manje čestice. To je uglavnom tako zbog toga što je veličina čestice usko vezana za specifičnu površinu materijala koja je, za primjene u katalitičke svrhe, glavni pokazatelj katalitičke aktivnosti. Bitno je napomenuti kako nisu sve veličine određene istom metodom (AFM za SG i MK, TEM za HT) te su zbog toga moguća neka odstupanja. U tablici 7 prikazane su veličine čestica te specifične površine svakog uzorka.

Tablica 7. Veličine čestica i specifična površina 30 % dopiranih, termički obrađenih uzoraka dobivenih MK, HT i SG metodom

Uzorak	<i>D</i> (nm)	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Uzorak	<i>D</i> (nm)	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Uzorak	<i>D</i> (nm)	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
MKCeMn30	25,6	32,00	HTCeMn30	4,7	75,70	SGCeMn30	3,0	86,00

Usporedbom rezultata iz tablice 7 vidljivo je da trend smanjenja veličine čestica prati povećanje specifične površine uzorka te da uzorci s većom specifičnom površinom pokazuju niže temperature potpune konverzije toluena koja iznosi 310, 278 te 226 °C za MKCeMn30, HTCeMn30 i SGCeMn30. Katalitičkoj aktivnosti sigurno pridonosi omjer oksidacijskih stanja mangana i količina adsorbiranog kisika na površini koja je određena XPS metodom. Stoga bi, zbog veće količine adsorbiranog kisika (76,0 u odnosu na 70 % za HTCeMn30) po svemu sudeći, MKCeMn30 uzorak trebao imati bolju katalitičku aktivnost pri oksidaciji lakohlapivih organskih spojeva. No, usporedbom temperature oksidacije pri konverziji od 95 % ustanovljeno je da čak i nedopirani (najslabiji) uzorak pripremljen sol-gel sintezom pokazuje bolju katalitičku aktivnost od najuspješnijeg katalizatora u seriji dobivenoj mehanokemijskom sintezom. To se može pripisati veličinama čestica kod MK uzoraka, odnosno manjom specifičnom površinom koja očito ima više više utjecanja od samih oksidacijskih stanja unutar čestice. Dopirani hidrotermalni uzorci pokazuju puno veće smanjenje temperature potrebne za postizanje određene konverzije u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub> dobiven istom metodom sinteze. Primjerice, razlika između HTCeMn30 i HTCeO<sub>2</sub> katalizatora je za T<sub>95</sub> veća od 250 °C. Međutim, prednost sol-gel postupka za pripremu katalizatora slijedi i iz činjenice da je za 95 %-tne konverzije pri istoj temperaturi, sol-gel metodom u cerijev(IV) oksid potrebno dopirati

samo 20 % mangana, dok taj postotak za hidrotermalno dobiveni katalizator iznosi 30 %. Ovdje vjerojatno igraju ulogu i veličine pora koje su za neke uzorke (MK) veće pa smanjuju specifičnu površinu dok je veličina pora za HT nešto manja od onih za SG uzorak, no ne mora značiti da ih ima više pa stoga niti da više utječu na oksidaciju različitih spojeva.

Osim navedenih parametara koji su ključni kod uporabe nanomaterijala, važan čimbenik je količina produkta dobivena sintezom. Količina produkta izravno utječe na ekonomičnost postupka proizvodnje, što u nekim slučajevima može biti značajno, gotovo kao i očekivana svojstva materijala, posebice ukoliko su svojstva slična, a razlika u količini produkta velika. Zbog toga se količina produkta dobivena u sintezi pokazala kao najveća prednost mehanokemijske sinteze nanokristaliničnog  $\text{CeO}_2$ , koja u odnosu na ostale dvije metode opisane u ovom radu, iznosi barem dva do tri puta više po jednoj sintezi.

# Zaključak

---



U ovom radu dokazano je da se svakom od tri istraživane metode sinteze može pripremiti nanokristalinični cerijev(IV) oksid te da su metode pogodne za pripremu nanokristaliničnog cerijevog(IV) oksida dopiranog s manganom. Sol-gel metoda omogućuje ugradnju iona mangana u strukturu cerijeva(IV) oksida bez pojave novih faza no s zaostatkom prekursora manganova(II) acetilacetonata, dok se u uzorcima pripremljenim hidrotermalnom i mehanokemijskom sintezom uz  $\text{CeO}_2$  u uzorcima pojavljuje i birnesit. Nastanak birnesita posljedica je prisutnosti iona natrija tijekom sinteze koji se smještaju između slojeva manganovog oksida. Iako se dio mangana u mehanokemijskoj i hidrotermalnoj sintezi troši za nastajanje birnesita, utvrđeno je da se dio ugrađuje u  $\text{CeO}_2$ . Negativna strana sol-gel sinteze jest ta da uzorci dobiveni ovom metodom nisu kristalični nakon sinteze. Međutim, i uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom potrebno je dodatno termički obrađivati kako bi se dobio  $\text{CeO}_2$ . Ukoliko se  $\text{CeO}_2$  dobiven hidrotermalnom sintezom namjerava koristiti kao katalizator za proces oksidacije do kojeg dolazi pri povišenim temperaturama i on se mora termički obraditi. Termička obrada uzoraka nepoželjna je budući da su nanočestice na povišenim temperaturama veoma podložne okrupnjavanju čime im se smanjuje specifična površina. No, s druge strane, termičku obradu svakako je bolje provesti u kontroliranim uvjetima uzimajući u obzir radnu temperaturu pri kojoj se provodi reakcija. Stoga su svi uzorci termički obrađeni, a kako bi bili usporedivi odabrana je temperatura termičke obrade pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od dva sata. Usporedbom žarenih uzoraka dobivenih pojedinom metodom očit je trend smanjenja parametra jedinične ćelije kao i veličine kristalita što ukazuje na uspješnu ugradnju iona mangana u kubičnu kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida. Trend smanjenja nastavlja se za sve dopirane uzorke za sve metode sinteze. S druge strane, pozitivan utjecaj mangana na termičku stabilnost  $\text{CeO}_2$  vidljiv je u manjim vrijednostima kristalita dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirane, gdje se sol-gel sinteza pokazala kao metoda koja dovodi do nastajanja kristalita koji pokazuju najmanji rast. Iako sol-gel postupkom za nedopirani uzorak nastaju veći kristaliti u odnosu na isti uzorak dobiven hidrotermalnom sintezom, svi dopirani uzorci dobiveni ovom metodom odlikuju se manjim veličinama kristalita pri termičkoj obradi u odnosu na druge uzorke. Veličine čestica iz praktičnih su razloga određene na različite načine za svaki od pripremljenih setova uzoraka, što ih čini teško usporedivim. Problem kod određivanja veličine čestica stvara i aglomeracija čestica koja se javlja u svim pripremljenim uzorcima. Zbog toga je prikladnije usporediti specifične površine koje su za sve žarene nedopirane uzorke reda veličine oko  $30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , za žarene SG dopirane uzorke iznose između  $85$  i  $96\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , za žarene HT dopirane uzorke iznose između  $65$  i  $76\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , dok za sva tri žarena uzorka dopirana manganom dobivena MK



metodom iznose oko  $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Naravno, specifična površina ovisi o veličini čestica te je zbog toga puno veća za uzorke koji nisu termički obrađeni, pa za HT uzorke iznosi i do  $212 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Katalitička aktivnost pripremljenih uzoraka testirana je za oksidaciju toluena i/ili smjese aromatskih spojeva (BTEX). Uvidom u dobivene rezultate uočene su krivulje *S* oblika koji ukazuje na to da s povećanjem temperature dolazi do naglog povećanja aktivnosti katalizatora za reakciju oksidacije. Svi dopirani uzorci pokazali su povećanje aktivnosti u odnosu na nedopirane uzorke koje je u slučaju SG i HT uzoraka uočljivije u odnosu na MK uzorke. U slučaju sol-gel sinteze postignuto je poboljšanje katalitičke aktivnosti dopiranjem za više od  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Za sve tri vrste sinteze, dopirani uzorci postigli su konverziju od 95 % pri nižim temperaturama u odnosu na nedopirane uzorke. Povećanje katalitičke aktivnosti svih uzoraka u kojima je dio cerija zamijenjen manganom posljedica je ulaska iona nižeg oksidacijskog stanja ( $\text{Mn}^{3+}$ ), umjesto  $\text{Ce}^{4+}$ , u kristalnu strukturu  $\text{CeO}_2$ . Zbog toga dolazi do stvaranja vakancija kisika i površinskih aktivnih (nezasićenih) mjesta kojima se kompenzira negativan naboj. Također, dopirani uzorci su toplinski stabilniji te imaju manje čestice i veće specifične površine u odnosu na nedopirane.

Iz usporedbe rezultata koji govore o kristalčnosti uzoraka razvidno je da uzorci dobiveni sol-gel postupkom imaju najmanju veličinu kristalita, kao i najveću specifičnu površinu, što podrazumijeva i bolje rezultate kod testiranja katalitičke aktivnosti. Također je potrebno napomenuti da, iako uzorci dobiveni mehanokemijskom sintezom ne pokazuju najbolje rezultate u vidu veličine kristalita te katalitičke aktivnosti, dopiranje  $\text{CeO}_2$  mehanokemijskim putem rezultira značajnim smanjenjem energije zabranjene zone, što ove uzorke potencijalno može činiti idealnima za primjenu u fotokatalizi.

Još jedna zanimljivost kod usporedbe triju sinteza rađenih u ovom doktorskom radu jest ta da je količina uzorka dobivena nakon mehanokemijske sinteze nekoliko puta veća od one dobivene sol-gel ili hidrotermalnim postupkom.

# Literatura

---

- [1] X. Wu, H.-R. Lee, S. Liu, D. Weng, Sulfur poisoning and regeneration of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for soot oxidation, *Journal of Rare Earths*. 30 (2012) 659–664. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60108-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60108-2).
- [2] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'keefe, W.G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surf Coat Technol.* 176 (2004) 349–356. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00742-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00742-4).
- [3] S.R. Lakhota, M. Mukhopadhyay, P. Kumari, Cerium oxide nanoparticles embedded thin-film nanocomposite nanofiltration membrane for water treatment, *Sci Rep.* 8 (2018) 4976. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23188-7>.
- [4] M. Anwar, S.A. Muhammed Ali, A. Muchtar, M.R. Somalu, Synthesis and characterization of M-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes (M = erbium, lanthanum and strontium) for low-temperature solid oxide fuel cells, *J Alloys Compd.* 775 (2019) 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.076>.
- [5] P. Saxena, S. Sonwani, *Criteria air pollutants and their impact on environmental health*, Springer Singapore, Singapore, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-9992-3>.
- [6] D. V Bates, The effects of air pollution on children., *Environ Health Perspect.* 103 (1995) 49–53. <https://doi.org/10.1289/ehp.95103s649>.
- [7] S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran, Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review, *Journal of Rare Earths*. 33 (2015) 567–590. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60457-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60457-9).
- [8] C. Sun, D. Xue, Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15 (2013) 14414. <https://doi.org/10.1039/c3cp51959g>.
- [9] M. Yoshimura, K. Byrappa, *Hydrothermal technology for nanotechnology - a technology for processing of advanced materials*, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375090-7.00010-410.3390/ma3073794>.
- [10] S. Kurajica, I.K. Munda, G. Dražić, V. Mandić, K. Mužina, L. Bauer, G. Matijašić, Manganese-doped, hydrothermally-derived ceria: The occurrence of birnessite and the distribution of manganese, *Ceram Int.* 46 (2020) 29451–29458. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.025>.
- [11] S. Kurajica, I. Minga, M. Guliš, V. Mandić, I. Simčić, High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experiment design, *J Nanomater.* 2016 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/7274949>.
- [12] T. Tsuzuki, P. McCormick, J.S. Robinson, P.G. McCormick, UV-shielding ceramic nanoparticles synthesised by mechanochemical processing, *Journal of the Australian Ceramic Society*. 38 (2002) 15–19. <https://www.researchgate.net/publication/233409207>.
- [13] L.V. Morozova, A.E. Lapshin, T.I. Panova, V.B. Glushkova, Mechanochemical synthesis of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  solid solutions, *Inorganic Materials*. 38 (2002) 153–158.

- [14] I.K. Ivković, S. Kurajica, M. Duplančić, F. Faraguna, T. Grbešić, Properties and potential applications of manganese-doped ceria gained by mechanochemical synthesis, *ChemistrySelect*. 7 (2022). <https://doi.org/10.1002/slct.202104181>.
- [15] S.V. Lazareva, N.V. Shikina, L.E. Tatarova, Z.R. Ismagilov, Synthesis of high-purity silica nanoparticles by sol-gel method, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 19 (2017) 295. <https://doi.org/10.18321/ectj677>.
- [16] S. Gnanam, V. Rajendran, Facile sol-gel preparation of Cd-doped cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles and their photocatalytic activities, *J Alloys Compd*. 735 (2018) 1854–1862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.330>.
- [17] M. Bechelany, A. Amin, A. Brioude, D. Cornu, P. Miele, ZnO nanotubes by template-assisted sol-gel route, *Journal of Nanoparticle Research*. 14 (2012) 980. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0980-8>.
- [18] A.M. Mansour, A.B. Abou Hammad, A.M. El Nahrawy, Sol-gel synthesis and physical characterization of novel MgCrO<sub>4</sub>-MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered films and MgCrO<sub>4</sub>-MgCrO<sub>4</sub>-MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Si based photodiode, *Nano-Structures & Nano-Objects*. 25 (2021) 100646. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100646>.
- [19] S. Azalim, M. Franco, R. Brahmi, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts, *J Hazard Mater*. 188 (2011) 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.135>.
- [20] D.A. Valyaev, G. Lavigne, N. Lugan, Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present, and prospects, *Coord Chem Rev*. 308 (2016) 191–235. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.015>.
- [21] National Nanotechnology Initiative, About Nanotechnology, (n.d.). <https://www.nano.gov/about-nanotechnology> (accessed October 14, 2022).
- [22] J.J. Ramsden, What is nanotechnology?, in: *Nanotechnology*, Elsevier, 2016: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39311-9.00007-8>.
- [23] S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [24] M. Byakodi, N.S. Shrikrishna, R. Sharma, S. Bhansali, Y. Mishra, A. Kaushik, S. Gandhi, Emerging 0D, 1D, 2D, and 3D nanostructures for efficient point-of-care biosensing, *Biosens Bioelectron X*. 12 (2022) 100284. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100284>.
- [25] M. Luisa García-Betancourt, S. I. Ramírez Jiménez, A. González-Hodges, Z. E. Nuñez Salazar, I. Leilani Escalante-García, J. Ramírez Aparicio, Low dimensional nanostructures: measurement and remediation technologies applied to trace heavy metals in water, in: *Trace Metals in the Environment - New Approaches and Recent Advances*, IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93263>.

- [26] J.J. Ramsden, The impact of nanotechnology, in: *Nanotechnology*, Elsevier, 2016: pp. 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39311-9.00018-2>.
- [27] K. Konstantinov, I. Stambolova, P. Peshev, B. Darriet, S. Vassilev, Preparation of ceria films by spray pyrolysis method, *International Journal of Inorganic Materials*. 2 (2000) 277–280. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00024-6).
- [28] X. Yao, X. Yang, R. Yu, P. Xu, J. Chen, X. Xing, Controlled synthesis and properties of porous Cu/CeO<sub>2</sub> microspheres, *Mater Res Bull*. 61 (2015) 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.083>.
- [29] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, *Proceedings of the Combustion Institute*. 31 (2007) 1789–1795. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>.
- [30] R. Pournajaf, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Jafari, Reverse microemulsion synthesis of CeO<sub>2</sub> nanopowder using polyoxyethylene(23)lauryl ether as a surfactant, *Ceram Int*. 40 (2014) 8687–8692. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.086>.
- [31] A. Bumajdad, M.I. Zaki, J. Eastoe, L. Pasupulety, Microemulsion-Based Synthesis of CeO<sub>2</sub> Powders with High Surface Area and High-Temperature Stabilities, *Langmuir*. 20 (2004) 11223–11233. <https://doi.org/10.1021/la040079b>.
- [32] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, S. Thomas, Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier, 2018: pp. 121–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.
- [33] S. Hosokawa, K. Shimamura, M. Inoue, Solvothermal synthesis of ceria nanoparticles with large surface areas, *Mater Res Bull*. 46 (2011) 1928–1932. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.025>.
- [34] O.H. Laguna, M.A. Centeno, M. Boutonnet, J.A. Odriozola, Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions, *Appl Catal B*. 106 (2011) 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.025>.
- [35] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method, *J Mater Res*. 14 (1999) 957–967. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0127>.
- [36] D. Hari Prasad, H.R. Kim, J.S. Park, J.W. Son, B.K. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, Superior sinterability of nano-crystalline gadolinium doped ceria powders synthesized by co-precipitation method, *J Alloys Compd*. 495 (2010) 238–241. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.137>.
- [37] H. Oh, S. Kim, Synthesis of ceria nanoparticles by flame electrospray pyrolysis, *J Aerosol Sci*. 38 (2007) 1185–1196. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.09.007>.
- [38] H.S. Kang, Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S. Bin Park, Nano-sized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution,

- Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol. 127 (2006) 99–104.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.09.063>.
- [39] T. Jurkin, M. Gotić, Uvod u mikroemulzije, *Kemija u Industriji*. 62 (2013) 389–399.
- [40] R. Pournajaf, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Jafari, Reverse microemulsion synthesis of CeO<sub>2</sub> nanopowder using polyoxyethylene(23)lauryl ether as a surfactant, *Ceram Int*. 40 (2014) 8687–8692. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.086>.
- [41] Y. Zhou, Controllable design, synthesis and characterization of nanostructured rare earth metal oxides, *Physical Sciences Reviews*. 5 (2020). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0084>.
- [42] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites, in: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018: pp. 121–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.
- [43] C. Xu, S. De, A.M. Balu, M. Ojeda, R. Luque, Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications, *Chemical Communications*. 51 (2015) 6698–6713. <https://doi.org/10.1039/C4CC09876E>.
- [44] D. Tan, F. García, Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols, *Chem Soc Rev*. 48 (2019) 2274–2292. <https://doi.org/10.1039/C7CS00813A>.
- [45] C. Borchers, M.L. Martin, G.A. Vorobjeva, O.S. Morozova, A.A. Firsova, A. V. Leonov, E.Z. Kurmaev, A.I. Kukhareenko, I.S. Zhidkov, S.O. Cholakh, Cu–CeO<sub>2</sub> nanocomposites: mechanochemical synthesis, physico-chemical properties, CO-PROX activity, *Journal of Nanoparticle Research*. 18 (2016) 344. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3640-6>.
- [46] R.J. Gorte, Ceria in catalysis: From automotive applications to the water–gas shift reaction, *AIChE Journal*. 56 (2010) 1126–1135. <https://doi.org/10.1002/aic.12234>.
- [47] L. Wu, B. Mu, H. Yang, X. Wang, A. Wang, Mechanochemical synthesis of multifunctional kaolin@BiVO<sub>4</sub> hybrid pigments for coloring and reinforcing of acrylonitrile-butadiene-styrene, *J Appl Polym Sci*. 139 (2022). <https://doi.org/10.1002/app.52266>.
- [48] G.J. Lim, J.H. Lee, J.S. Kim, H.W. Lee, S.H. Hyun, Mechanochemical synthesis of nano-sized CeO<sub>2</sub>; and its application for CMP slurry, *Materials Science Forum*. 449–452 (2004) 1105–1108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.1105>.
- [49] A.P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth, Mechanochemical synthesis of catalytic materials, *Chemistry – A European Journal*. 27 (2021) 6819–6847. <https://doi.org/10.1002/chem.202004583>.
- [50] K. Tamura, T. Tanaka, Rate of ball milling and vibration milling on the basis of the comminution law. Probability theorem, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 9 (1970) 165–173. <https://doi.org/10.1021/i260034a002>.
- [51] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (2004) 1453–1458. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00859.x>.

- [52] K. Maca, J. Cihlar, K. Castkova, O. Zmeskal, H. Hadraba, Sintering of gadolinia-doped ceria prepared by mechanochemical synthesis, *J Eur Ceram Soc.* 27 (2007) 4345–4348. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.157>.
- [53] A.D. Li, W.C. Liu, Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites, in: *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*, Elsevier, 2010: pp. 108–158. <https://doi.org/10.1533/9780857090249.1.108>.
- [54] B.P. Kafle, Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization, in: *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Elsevier, 2020: pp. 147–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00006-3>.
- [55] M. Mat, Hydrothermal ore minerals, (n.d.). <https://geologyscience.com/ore-genesis/hydrothermal-ore-minerals/> (accessed May 10, 2023).
- [56] G.B. Nair, S.J. Dhoble, Phosphor-converted LEDs, in: *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, Elsevier, 2021: pp. 87–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819605-2.00004-5>.
- [57] L.W. McKeen, *Film Properties of Plastics and Elastomers*, Third edition, Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05606-5>.
- [58] H. Li, Y. Huang, J. Liu, H. Duan, Hydrothermally synthesized titanate nanomaterials for the removal of heavy metals and radionuclides from water: A review, *Chemosphere.* 282 (2021) 131046. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131046>.
- [59] P.W. Dunne, A.S. Munn, C.L. Starkey, T.A. Huddle, E.H. Lester, Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 373 (2015) 20150015. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0015>.
- [60] E.U. Franck, *High Pressure Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1978. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-9888-9>.
- [61] M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, Review: hydrothermal technology for smart materials, *Advances in Applied Ceramics.* 115 (2016) 354–376. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1157131>.
- [62] C. Tyrsted, K.M. Ørnsbjerg Jensen, E.D. Bøjesen, N. Lock, M. Christensen, S.J.L. Billinge, B. Brummerstedt Iversen, Understanding the formation and evolution of ceria nanoparticles under hydrothermal conditions, *Angewandte Chemie International Edition.* 51 (2012) 9030–9033. <https://doi.org/10.1002/anie.201204747>.
- [63] F. Gao, Q. Lu, S. Komarneni, Fast synthesis of cerium oxide nanoparticles and nanorods, *J Nanosci Nanotechnol.* 6 (2006) 3812–3819. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.609>.
- [64] T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, G. Adachi, Synthesis of cerium oxide nanoparticles by hydrothermal crystallization with citric acid, *J Mater Sci Lett.* 21 (2022) 489–491. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1015342925372>.

- [65] M.P. Chavhan, C.-H. Lu, S. Som, Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 601 (2020) 124944. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124944>.
- [66] Madhu, What is the difference between aerogel and xerogel, (n.d.). <https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-aerogel-and-xerogel/> (accessed September 3, 2023).
- [67] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, E. Kianfar, Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application, *Advances in Materials Science and Engineering.* 2021 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.
- [68] Y.J. Hong, G.R. Yi, Industrial applications of sol-gel technology, *Solid State Phenomena.* 124–126 (2007) 619–622. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.619>.
- [69] C. Laberty-Robert, J.W. Long, E.M. Lucas, K.A. Pettigrew, R.M. Stroud, M.S. Doescher, D.R. Rolison, Sol-gel-derived ceria nanoarchitectures: synthesis, characterization, and electrical properties, *Chemistry of Materials.* 18 (2006) 50–58. <https://doi.org/10.1021/cm051385t>.
- [70] J. Macan, Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala, *Kemija u Industriji.* 57 (2008) 355–361.
- [71] G.W. Scherer, Aging and drying of gels, *J Non Cryst Solids.* 100 (1988) 77–92. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90008-7).
- [72] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Elsevier, 1990. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>.
- [73] S. Kurajica, I.K. Ivković, K. Mužina, V. Mandić, I. Panžić, G. Matijašić, E.E. Alić, Sol-gel synthesis of manganese-doped ceria from acetylacetonate precursors, *J Solgel Sci Technol.* 101 (2022) 256–268. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05689-6>.
- [74] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, A. Alshahrie, M. Hafez, L.M. Bronstein, G.W. Beall, Structure and properties of the Mn doped CeO<sub>2</sub> thin film grown on LaAlO<sub>3</sub> (001) via a modified sol-gel spin-coating technique, *J Alloys Compd.* 640 (2015) 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.052>.
- [75] Y. Shimizu, T. Murata, Sol-gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol), *Journal of the American Ceramic Society.* 80 (2005) 2702–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03178.x>.
- [76] N.S. Ferreira, R.S. Angélica, V.B. Marques, C.C.O. de Lima, M.S. Silva, Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater Lett.* 165 (2016) 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.107>.
- [77] A.S. Fudala, W.M. Salih, F.F. Alkazaz, Synthesis different sizes of cerium oxide CeO<sub>2</sub> nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol-gel method, *Mater Today Proc.* 49 (2022) 2786–2792. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>.



- [78] G. Kastrinaki, S. Lorentzou, A.G. Konstandopoulos, Soot oxidation kinetics of different ceria nanoparticle catalysts, *Emission Control Science and Technology*. 1 (2015) 247–253. <https://doi.org/10.1007/s40825-015-0021-z>.
- [79] A. Younis, D. Chu, S. Li, Cerium oxide nanostructures and their applications, in: *Functionalized Nanomaterials*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/65937>.
- [80] H. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts I. Oxygen storage, *J Catal.* 86 (1984) 254–265. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3).
- [81] M. Flytzani-Stephanopoulos, Nanostructured cerium oxide “ecocatalysts,” *MRS Bull.* 26 (2001) 885–889. <https://doi.org/10.1557/mrs2001.229>.
- [82] S. Lin, Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO<sub>2</sub> catalysts, *Water Res.* 36 (2002) 3009–3014. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00539-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00539-5).
- [83] K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, B. Stadler, Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom?, *Environ. Sci.: Nano.* 1 (2014) 390–405. <https://doi.org/10.1039/C4EN00079J>.
- [84] W.G. Fahrenholtz, M.J. O’Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys, *Surf Coat Technol.* 155 (2002) 208–213. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00062-2).
- [85] B. Samai, S.C. Bhattacharya, Conducting polymer supported cerium oxide nanoparticle: Enhanced photocatalytic activity for waste water treatment, *Mater Chem Phys.* 220 (2018) 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.050>.
- [86] M. Yoshida, T. Ashizawa, H. Terazaki, Y. Kurata, J. Matsuzawa, K. Tanno, Y. Ootuki, Cerium oxide abrasive and method of polishing substrates, US6221118B1, n.d.
- [87] N.S. Arul, D. Mangalaraj, P.C. Chen, N. Ponpandian, C. Viswanathan, Strong quantum confinement effect in nanocrystalline cerium oxide, *Mater Lett.* 65 (2011) 2635–2638. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.022>.
- [88] A.A. Ansari, J.P. Labis, M. Alam, S.M. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Synthesis, structural and optical properties of Mn-doped ceria nanoparticles: a promising catalytic material, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 29 (2016) 265–273. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0387-0>.
- [89] C. Riley, A. De La Riva, S. Zhou, Q. Wan, E. Peterson, K. Artyushkova, M.D. Farahani, H.B. Friedrich, L. Burkemper, N. Atudorei, S. Lin, H. Guo, A. Datye, Synthesis of nickel-doped ceria catalysts for selective acetylene hydrogenation, *ChemCatChem.* 11 (2019) 1526–1533. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801976>.
- [90] S. Li, N. Wang, Y. Yue, G. Wang, Z. Zu, Y. Zhang, Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination, *Chem Sci.* 6 (2015) 2495–2500. <https://doi.org/10.1039/C5SC00129C>.

- [91] H.J. Kim, D. Shin, H. Jeong, M.G. Jang, H. Lee, J.W. Han, Design of an ultrastable and highly active ceria catalyst for CO oxidation by rare-earth- and transition-metal co-doping, *ACS Catal.* 10 (2020) 14877–14886. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03386>.
- [92] L. Liu, J. Shi, X. Zhang, J. Liu, Flower-Like Mn-Doped CeO<sub>2</sub> microstructures: synthesis, characterizations, and catalytic properties, *J Chem.* 2015 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2015/254750>.
- [93] P. Venkataswamy, D. Jampaiah, D. Mukherjee, C.U. Aniz, B.M. Reddy, Mn-doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures, *Catal Letters.* 146 (2016) 2105–2118. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1811-9>.
- [94] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method, *Appl Catal B.* 84 (2008) 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.006>.
- [95] G. Yu, Y. Wang, H. Cao, H. Zhao, Y. Xie, Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification, *Environ Sci Technol.* 54 (2020) 5931–5946. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00575>.
- [96] M. Nolan, J. Fearon, G. Watson, Oxygen vacancy formation and migration in ceria, *Solid State Ion.* 177 (2006) 3069–3074. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.045>.
- [97] M. Nolan, S.C. Parker, G.W. Watson, The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria, *Surf Sci.* 595 (2005) 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.015>.
- [98] G. Cai, R. Liu, C. Zhao, J. Li, S. Wang, T. Wen, Anode performance of Mn-doped ceria–ScSZ for solid oxide fuel cell, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 15 (2011) 147–152. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1079-8>.
- [99] E. Demir, A review on nanotoxicity and nanogenotoxicity of different shapes of nanomaterials, *Journal of Applied Toxicology.* 41 (2021) 118–147. <https://doi.org/10.1002/jat.4061>.
- [100] Birnessite, (2023). <https://www.mindat.org/min-680.html> (accessed September 14, 2022).
- [101] A.C. Scheinost, Metal oxides, in: *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, 2005: pp. 428–438. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00194-6>.
- [102] N.P. Arias, M.E. Becerra, O. Giraldo, Structural and electrical studies for birnessite-type materials synthesized by solid-state reactions, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1156. <https://doi.org/10.3390/nano9081156>.
- [103] R.M. McKenzie, The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineral Mag.* 38 (1971) 493–502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>.
- [104] M.E. Becerra, A.M. Suarez, N.P. Arias, O. Giraldo, Decomposition of the methylene blue dye using layered manganese oxide materials synthesized by solid state reactions, *International Journal of Chemical Engineering.* 2018 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2018/4902376>.

- [105] M.E. Becerra, N.P. Arias, O.H. Giraldo, F.E. López Suárez, M.J. Illán Gómez, A. Bueno López, Soot combustion manganese catalysts prepared by thermal decomposition of  $\text{KMnO}_4$ , *Appl Catal B*. 102 (2011) 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.006>.
- [106] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 19 (1961) 35–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).
- [107] S. Kurajica, I.K. Munda, F. Brleković, K. Mužina, G. Dražić, J. Šipušić, M. Mihaljević, Manganese-doped ceria nanoparticles grain growth kinetics, *J Solid State Chem*. 291 (2020) 121600. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121600>.
- [108] R. O’Hayre, *Materials kinetics fundamentals: principles, processes, and applications*, 2015th ed., Wiley, n.d.
- [109] H.F. Lopez, H. Mendoza, Temperature effects on the crystallization and coarsening of nano- $\text{CeO}_2$  powders, *ISRN Nanomater*. 2013 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/208614>.
- [110] J.F. Banfield, H. Zhang, Nanoparticles in the environment, *Rev Mineral Geochem*. 44 (2001) 1–58. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.44.01>.
- [111] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, Sintering study on commercial  $\text{CeO}_2$  powder with small amount of  $\text{MnO}_2$  doping, *Mater Lett*. 57 (2002) 507–512. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00820-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00820-0).
- [112] S.K. Ganapathi, D.M. Owen, A.H. Chokshi, The kinetics of grain growth in nanocrystalline copper, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 25 (1991) 2699–2704. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90142-N](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90142-N).
- [113] V.K. Ivanov, O.S. Polezhaeva, G.P. Kopitsa, P.P. Fedorov, K. Pranzas, V. V. Runov, Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 54 (2009) 1689–1696. <https://doi.org/10.1134/S0036023609110023>.
- [114] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Mazaheri, M. Aminzare, S.K. Sadrnezhad, Reverse precipitation synthesis and characterization of  $\text{CeO}_2$  nanopowder, *J Alloys Compd*. 491 (2010) 499–502. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.243>.
- [115] S. Kurajica, K. Mužina, G. Dražić, G. Matijašić, M. Duplančić, V. Mandić, M. Župančić, I.K. Munda, A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts, *Mater Chem Phys*. 244 (2020) 122689. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122689>.
- [116] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Nanocrystalline  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.35$ ) oxides via carbonate precipitation: synthesis and characterization, *J Solid State Chem*. 168 (2002) 52–59. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9678>.
- [117] G. Gottstein, *Crystal Defects*, in: *Physical Foundations of Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 63–106. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-09291-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09291-0_4).

- [118] R. Dangi, B. Basnet, M. Pandey, S. Bhusal, B. Budhathoki, K. Parajuli, S.K. Tiwari, B.P. Kafle, Effect of oxygen vacancy on the crystallinity and optical band gap in tin oxide thin film, *Energies (Basel)*. 16 (2023) 2653. <https://doi.org/10.3390/en16062653>.
- [119] Y. Huang, C.-F. Yan, C.-Q. Guo, Y. Shi, Experimental and first-principles DFT study on oxygen vacancies on cerium dioxide and its effect on enhanced photocatalytic hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy*. 41 (2016) 7919–7926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.151>.
- [120] H. Chen, B. Zhang, X. Liang, X. Zou, Light alloying element-regulated noble metal catalysts for energy-related applications, *Chinese Journal of Catalysis*. 43 (2022) 611–635. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63899-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63899-8).
- [121] D. Chen, M. Barreau, S. Turczyniak-Surdacka, K. Sobczak, M. Strawski, A.L.G. La Salle, A. Efimenko, D. Teschner, C. Petit, S. Zafeiratos, Ceria nanoparticles as promoters of CO<sub>2</sub> electroreduction on Ni/YSZ: An efficient preparation strategy and insights into the catalytic promotion mechanism, *Nano Energy*. 101 (2022) 107564. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107564>.
- [122] R. Sabia, H.J. Stevens, Performance characterization of cerium oxide abrasives for chemical-mechanical polishing of glass, *Machining Science and Technology*. 4 (2000) 235–251. <https://doi.org/10.1080/10940340008945708>.
- [123] Y.-T. Shi, X. Meng, L. Yao, M. Tian, A full-scale study of nanofiltration: Separation and recovery of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from coal chemical industry wastewater, *Desalination*. 517 (2021) 115239. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115239>.
- [124] A. Miri, H. Beiki, A. Najafidoust, M. Khatami, M. Sarani, Cerium oxide nanoparticles: green synthesis using banana peel, cytotoxic effect, UV protection and their photocatalytic activity, *Bioprocess Biosyst Eng*. 44 (2021) 1891–1899. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02569-9>.
- [125] M. Darroudi, M. Sarani, R. Kazemi Oskuee, A. Khorsand Zak, M.S. Amiri, Nanoceria: Gum mediated synthesis and in vitro viability assay, *Ceram Int*. 40 (2014) 2863–2868. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.026>.
- [126] S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, 2005. <http://journals.iucr.org>.
- [127] L. Tian, Z. Li, X. Xu, C. Zhang, Advances in noble metal (Ru, Rh, and Ir) doping for boosting water splitting electrocatalysis, *J Mater Chem A Mater*. 9 (2021) 13459–13470. <https://doi.org/10.1039/D1TA01108A>.
- [128] T. Zhang, Y. Zhu, J.Y. Lee, Unconventional noble metal-free catalysts for oxygen evolution in aqueous systems, *J Mater Chem A Mater*. 6 (2018) 8147–8158. <https://doi.org/10.1039/C8TA01363B>.
- [129] P. Herr, C. Kerzig, C.B. Larsen, D. Häussinger, O.S. Wenger, Manganese(i) complexes with metal-to-ligand charge transfer luminescence and photoreactivity, *Nat Chem*. 13 (2021) 956–962. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00744-9>.

- [130] M. Duplančić, V. Tomašić, Z. Gomzi, Catalytic oxidation of toluene: comparative study over powder and monolithic manganese-nickel mixed oxide catalysts, *Environ Technol.* 39 (2018) 2004–2016. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1346713>.
- [131] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, C. Bannister, Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering.* 234 (2020) 936–949. <https://doi.org/10.1177/0954407019859822>.
- [132] J.A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, J.B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J.Fdez. Sanz, J. Hrbek, Water-gas shift reaction on a highly active inverse CeO/Cu(111) catalyst: unique role of ceria nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition.* 48 (2009) 8047–8050. <https://doi.org/10.1002/anie.200903918>.
- [133] C. Ni, X. Ma, Z. Yang, H.W. Roesky, Recent advances in aluminum compounds for catalysis, *Eur J Inorg Chem.* 2022 (2022). <https://doi.org/10.1002/ejic.202100929>.
- [134] M. Reli, N. Ambrožová, M. Valášková, M. Edelmannová, L. Čapek, C. Schimpf, M. Motylenko, D. Rafaja, K. Kočí, Photocatalytic water splitting over CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ver photocatalysts, *Energy Convers Manag.* 238 (2021) 114156. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114156>.
- [135] F. Meng, X. Yan, Y. Zhu, P. Si, Controllable synthesis of MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite and its electrochemical capacitive property, *Nanoscale Res Lett.* 8 (2013) 179. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-179>.
- [136] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation, *Appl Catal B.* 75 (2007) 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.010>.
- [137] S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puntes, Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude, *Angewandte Chemie International Edition.* 43 (2004) 2538–2540. <https://doi.org/10.1002/anie.200353570>.
- [138] Q. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, Role and reduction of NO<sub>x</sub> in the catalytic combustion of soot over iron–ceria mixed oxide catalyst, *Chemical Engineering Journal.* 218 (2013) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.010>.
- [139] S. Xie, W. Tan, Y. Li, L. Ma, S.N. Ehrlich, J. Deng, P. Xu, F. Gao, L. Dong, F. Liu, Copper single atom-triggered niobia–ceria catalyst for efficient low-temperature reduction of nitrogen oxides, *ACS Catal.* 12 (2022) 2441–2453. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05661>.
- [140] Y. Ji, J.-S. Choi, T.J. Toops, M. Crocker, M. Naseri, Influence of ceria on the NO<sub>x</sub> storage/reduction behavior of lean NO<sub>x</sub> trap catalysts, *Catal Today.* 136 (2008) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.059>.
- [141] CleanAir Trust, Particulate soot, (n.d.). <http://www.cleanairtrust.org/particulatesoot.html> (accessed March 14, 2023).

- [142] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, Catalytic combustion of diesel soot on Co, K supported catalysts, *Catal Today*. 53 (1999) 631–638. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00151-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00151-0).
- [143] A. Bueno - Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, Active oxygen from CeO<sub>2</sub> and its role in catalysed soot oxidation, *Catal Letters*. 99 (2005) 203–205. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-2120-x>.
- [144] Occupational safety and health administration, Carbon monoxide poisoning, (2023). <https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/carbonmonoxide-factsheet.pdf> (accessed March 3, 2023).
- [145] M. Kang, Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite catalysts, *Appl Catal A Gen*. 251 (2003) 143–156. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00324-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00324-7).
- [146] C. Wang, Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Appl Catal A Gen*. 268 (2004) 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.040>.
- [147] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Selective CO oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method, *Appl Catal A Gen*. 244 (2003) 155–167. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00558-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00558-6).
- [148] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method, *Appl Catal B*. 89 (2009) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.003>.
- [149] L.L. Shaw, C. Shen, E.L. Thomas, Synthesis of gadolinia-doped ceria gels and powders from acetylacetonate precursors, *J Solgel Sci Technol*. 53 (2010) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2043-x>.
- [150] Y. Shimizu, T. Murata, Sol-Gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol), *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (2005) 2702–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03178.x>.
- [151] T.J.B. Holland, S.A.T. Redfern, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, *Mineral Mag*. 61 (1997) 65–77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>.
- [152] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-Ray Diffraction*, Springer US, Boston, MA, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>.
- [153] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [154] S. Kurajica, V. Mandić, M. Tkalčević, K. Mužina, I.K. Munda, Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije, *Kemija u Industriji*. 68 (2019) 415–426. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.044>.

- [155] M.G. Sujana, K.K. Chattopadhyay, S. Anand, Characterization and optical properties of nanoceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system, *Appl Surf Sci.* 254 (2008) 7405–7409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.341>.
- [156] Innovacera, Alumina is harder than zirconia, so it must be more wear resistant?, (n.d.). <https://www.innovacera.com/news/alumina-is-harder-than-zirconia-so-it-must-be-more-wear-resistant.html> (accessed July 5, 2023).
- [157] Y. Zhu, N. Jain, M.K. Hudait, D. Maurya, R. Varghese, S. Priya, X-ray photoelectron spectroscopy analysis and band offset determination of CeO<sub>2</sub> deposited on epitaxial (100), (110), and (111)Ge, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena.* 32 (2014) 011217. <https://doi.org/10.1116/1.4862160>.
- [158] F.T. Ling, J.E. Post, P.J. Heaney, E.S. Ilton, The relationship between Mn oxidation state and structure in triclinic and hexagonal birnessites, *Chem Geol.* 479 (2018) 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.011>.
- [159] D. Zhu, D. Duan, Y. Han, J. He, Y. He, Y. Chen, W. Zhang, Z. Yan, J. Wang, F. Yuan, Noble metal-free ceria-zirconia solid solutions templated by tobacco materials for catalytic oxidation of CO, *Catalysts.* 6 (2016) 135. <https://doi.org/10.3390/catal6090135>.
- [160] D. Zhang, F. Niu, H. Li, L. Shi, J. Fang, Uniform ceria nanospheres: Solvothermal synthesis, formation mechanism, size-control and catalytic activity, *Powder Technol.* 207 (2011) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.10.007>.
- [161] H. Huang, J. Liu, P. Sun, S. Ye, B. Liu, Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot, *RSC Adv.* 7 (2017) 7406–7412. <https://doi.org/10.1039/C6RA27007G>.
- [162] J. Shao, F. Lin, Y. Li, H. Tang, Z. Wang, P. Liu, G. Chen, Co-precipitation synthesized MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides for NO oxidation and enhanced resistance to low concentration of SO<sub>2</sub> by metal addition, *Catalysts.* 9 (2019) 519. <https://doi.org/10.3390/catal9060519>.
- [163] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts, *J Phys Chem.* 100 (1996) 785–789. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp952050+>.
- [164] A.M. Deml, New insights into the properties determining oxygen vacancy formation energies in oxides, ProQuest LLC, 2014.
- [165] S. Babu, R. Thanneeru, T. Inerbaev, R. Day, A.E. Masunov, A. Schulte, S. Seal, Dopant-mediated oxygen vacancy tuning in ceria nanoparticles, *Nanotechnology.* 20 (2009) 085713. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/8/085713>.
- [166] M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A.Z. Shafiullah, B.B. Saha, A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms, *Energies (Basel).* 12 (2019) 4565. <https://doi.org/10.3390/en12234565>.

- [167] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [168] B.H.-Y. Chen, H.-L. (Russell) Chang, Development of Low Temperature Three-Way Catalysts for Future Fuel Efficient Vehicles, *Johnson Matthey Technology Review*. 59 (2015) 64–67. <https://doi.org/10.1595/205651315X686011>.
- [169] E. Kumar, P. Selvarajan, D. Muthuraj, Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals by solvothermal route, *Materials Research*. 16 (2013) 269–276. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000021>.
- [170] I. V. Zagaynov, S. V. Kutsev, Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate, *Appl Nanosci*. 4 (2014) 339–345. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0210-4>.
- [171] C. Shen, L.L. Shaw, FTIR analysis of the hydrolysis rate in the sol–gel formation of gadolinia-doped ceria with acetylacetonate precursors, *J Solgel Sci Technol*. 53 (2010) 571–577. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2133-9>.
- [172] C.M. Vladut, S. Mihaiu, O.C. Mocioiu, I. Atkinson, J. Pandeale-Cusu, E.M. Anghel, J.M. Calderon-Moreno, M. Zaharescu, Thermal studies of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnO powders formation by sol–gel method, *J Therm Anal Calorim*. 135 (2019) 2943–2951. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7592-1>.
- [173] J. Yang, L. Lukashuk, H. Li, K. Föttinger, G. Rupprechter, U. Schubert, High surface area ceria for CO oxidation prepared from cerium t-butoxide by combined sol–gel and solvothermal processing, *Catal Letters*. 144 (2014) 403–412. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1162-8>.
- [174] P. Franco, M. Martino, V. Palma, A. Scarpellini, I. De Marco, Pt on SAS-CeO<sub>2</sub> nanopowder as catalyst for the CO-WGS reaction, *Int J Hydrogen Energy*. 43 (2018) 19965–19975. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.041>.
- [175] T. Allen, Other methods for determining surface area, in: *Particle Size Measurement*, Springer US, Boston, MA, 1981: pp. 514–537. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3063-7\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3063-7_17).





Ivana Katarina Ivković ██████████ Završila je preddiplomski te diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala 2018. godine. Trenutno studira poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primjenjena kemija na Sveučilištu u Zagrebu, Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zaposlena je na projektu Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Stanislava Kurajice. Uz to pomaže u vođenju nastave u vidu laboratorijskih vježbi i seminara te već tri godine sudjeluje u promicanju znanosti sudjelovanjem na radionicama na Festivalu znanosti. Članica je Hrvatskog i Europskog društva za keramičke materijale. Od sada ima 30 publikacija od kojih je 14 radova u časopisima.