

# Hidrotermalna sinteza i karakterizacija bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

---

Mužina, Katarina

Doctoral thesis / Disertacija

2022

*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:149:162780>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-02**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Katarina Mužina

# **HIDROTERMALNA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA BAKROM DOPIRANOGA CERIJEVA(IV) OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja **Katarina Mužina**

predala je dana: 5. svibnja 2022. 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:

prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
prof. dr. sc. Lidija Čurković, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Katarine Mužina, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 11. srpnja 2022. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 21. srpnja 2022.

D e k a n

prof. dr. sc. Ante Jukić



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Katarina Mužina

# **HIDROTERMALNA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA BAKROM DOPIRANOGA CERIJEVA(IV) OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



University of Zagreb  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Katarina Mužina

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND  
CHARACTERIZATION OF COPPER DOPED  
CERIUM(IV) OXIDE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Katarina Mužina

# **HIDROTERMALNA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA BAKROM DOPIRANOGA CERIJEVA(IV) OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2022.



University of Zagreb  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Katarina Mužina

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND  
CHARACTERIZATION OF COPPER DOPED  
CERIUM(IV) OXIDE**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2022.

## **Bibliografski podaci**

UDK: 546.655.4-31:620.3:542.973(043.3)  
Znanstveno područje: tehničke znanosti  
Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo  
Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala  
Institucija: Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Broj stranica: 114  
Broj slika: 39  
Broj tablica: 11  
Broj priloga: 0  
Broj literaturnih referenci: 147

Datum obrane:

Sastav povjerenstva za obranu:  
prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
prof. dr. sc. Juraj Šipušić,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
prof. dr. sc. Lidija Ćurković,  
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb i Knjižnici  
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20.



Tema rada prihvaćena je na 227. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 8. srpnja 2019., te odobrena na 4. redovitoj sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu u 351. akademskoj godini (2019./2020.), održanoj 10. prosinca 2019.

## Životopis mentora

Stanislav Kurajica [REDACTED] Od 1991. g. 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 temeljne tehničke znanosti, grana materijali izabran je 2013. g. Bio je dekan i prodekan Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u dva mandata, član Senata Sveučilišta u Zagrebu, član Vijeća tehničkog područja Sveučilišta u Zagrebu u dva mandata, član Financijskog povjerenstva i Povjerenstva za prostorno i investicijsko planiranje Sveučilišta u Zagrebu, predstojnik Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u više mandata te koordinator studija Kemija i inženjerstvo materijala. S. Kurajica predaje na doktorskom studiju Inženjerska kemija, diplomskim i preddiplomskim studijima Kemija i inženjerstvo materijala, Primijenjena kemija i Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu te na preddiplomskom studiju Konzervacija i restauracija na Sveučilištu u Dubrovniku. Bio je mentor četiri doktorske disertacije 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. Trenutno je voditelj jednog znanstvenog projekta Hrvatske zaklade za znanost i suradnik na jednom međunarodnom znanstvenom projektu. Bio je suvoditelj jednog međunarodnog znanstvenog projekta, tri domaća znanstvena projekta i jednog tehnološkog projekta, suradnik na četiri međunarodna i sedam domaćih projekata. Primio je devet financijskih potpora za znanstveni rad Sveučilišta u Zagrebu. Objavio je 123 znanstvena rada, od toga 83 u časopisima citiranim u tercijarnim publikacijama, 4 u domaćim časopisima i 36 u zbornicima skupova. Prema podacima SCOPUS-a citiran je 1119 puta a prema podacima WoS-a citiran je 1031 puta i ima h-indeks 15 prema prvoj, odnosno 16 prema drugoj bazi. Sudjelovao je u radu više od 100 međunarodnih i domaćih znanstvenih skupova i na njima održao sedam pozvanih te veći broj plenarnih i sekcijских predavanja. Dobitnik je nekoliko medalja na međunarodnim smotrama inovatora i koautor jedne patentne prijave. S. Kurajica je osnivač i prvi predsjednik Hrvatskog društva za keramičke materijale, član Hrvatske akademije tehničkih znanosti, American Nano Society, Hrvatskog društva kemijskih inženjera i Hrvatskog društva za materijale i tribologiju. Nagrađen je Državnom nagradom za znanost za područje tehničkih znanosti (2021.), nagradom „Fran Bošnjaković“ Sveučilišta u Zagrebu (2014.) i nagradom „Franjo Hanaman“ Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016.). Veteran je Domovinskog rata. Oženjen je i ima dvije kćeri.

## Zahvale

*U prvom redu hvala mom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici što me odabrao za svoju asistenticu i tako mi pružio priliku da gradim svoju karijeru u znanosti i obrazovanju te bez kojeg ovog doktorata ne bi ni bilo. Beskrajno sam zahvalna na svim idejama, savjetima, kritikama, podršci i povjerenju tijekom ovih 5 godina zajedničkog rada.*

*Hvala Hrvatskoj zakladi za znanost (Projekt HOuDiNi, IP-2018-01-2963, voditelj projekta: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica), L'Oreal-UNESCO programu „Za žene u znanosti“, Sveučilištu u Beču te Sveučilištu u Zagrebu na financijskoj potpori mog istraživanja.*

*Hvala brojnim vanjskim suradnicima koji su ustupili svoje instrumente i znanje za izradu ovog rada, a posebice prof. dr. sc. Goranu Dražiću s Kemijskog Inštituta u Ljubljani, prof. dr. sc. Dražanu Joziću sa Sveučilišta u Splitu, izv. prof. dr. sc. Robertu Peteru sa Sveučilišta u Rijeci te Patricku Guggenbergeru sa Sveučilišta u Beču. Hvala prof. dr. sc. Lidiji Čurković što je pristala biti dio povjerenstva za ocjenu i obranu doktorata, te na svim korisnim savjetima i podršci. Hvala i dragim suradnicama na FKIT-u, prof. dr. sc. Gordani Matijašić na interpretaciji rezultata fizisorpcije te dr. sc. Marini Duplančić na provedenim mjerenjima katalitičke aktivnosti.*

*Hvala mom Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na ugodnoj radnoj atmosferi, jutarnjim raspravama uz kavu i veselim gablecima. Hvala profesoru Ivankoviću, profesorici Vrbos, profesoru Šipušiću, docentici Rogini te asistentici Dajani što su bili uvijek tu za mene da mi udijelev savjet, saslušaju moje probleme i raduju se mojim uspjesima. Hvala i mojim kolegama asistentima, posebno ekipi iz „Najbolje sobe ikad“, koji su trpili moju nervozu u lošim, a veselili se sa mnom u dobrim trenucima. Hvala svim kolegama koji su dijelili sa mnom čari doktorskog studija te uspona i padova znanstveno-istraživačkog rada, a posebno Ivani Katarini, Leu i Ani - hvala na podršci, savjetima i prijateljstvu.*

*Hvala Filipu Brlekoviću koji je bio uz mene u najgorim i najboljim trenucima mog istraživačkog rada, slušao moje probleme, bio oslonac i rame za plakanje, radovao se sa mnom te me poticao da budem bolja znanstvenica, kolegica i osoba. Hvala na svim idejama, savjetima, pomoći u vezi obrade rezultata kinetičke analize rasta zrna, svim zajednički odrađenim laboratorijskim vježbama i radionicama te degustacijama prehrambenih proizvoda.*

*Hvala mojim studentima Aleksandru, Marinu, Luciji i Heleni koji su marljivim radom u sklopu svojih znanstvenih istraživanja i završnih radova doprinijeli kvaliteti ovoga rada te unijeli puno veselja i dobre energije u laboratorij.*

*Hvala mojim roditeljima koji su puno toga žrtvovali da bih ja mogla ostvariti svoje želje i snove. Hvala na beskrajnoj ljubavi i podršci, neprospavanim noćima, tata taksi službi, brizi, nježnosti, molitvama i dugim razgovorima o svemu što mi je na duši. Hvala što strpljivo podnosite moje loše strane, i što ste uvijek uz mene u dobru i u zlu. Ovaj doktorski rad posvećujem vama. Hvala i ostatku moje male obitelji, a posebno sestrični Sanji na podršci i ljubavi.*

*Hvala mojim prijateljima koje neću sve poimence nabrajati da nekoga ne zaboravim, ali znate tko ste i sve vas jako volim. Hvala vam što ste bili uz mene sve ove godine, radovali se i ponosili mojim uspjesima, živcirali se sa mnom zbog neuspjelih pokusa i odbijenih radova, trpili moja loša raspoloženja, ohrabivali me i davali mi snage da idem dalje i vjerujem u sebe. Posebno hvala Anastaziji i Tarequ koji su se najviše naslušali mojih jadicovki tijekom ovih 5 godina te se javljali u bilo koje doba dana i noći da bi mi pružili emocionalnu podršku i ohrabrenje.*

*I za kraj, Bogu hvala na završetku još jednog poglavlja života.*

## Sažetak

Cerijev(IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) jedan je od najvažnijih oksida lantanoida te se intenzivno primjenjuje u različitim područjima od poliranja, proizvodnje i skladištenja energije, zaštite okoliša do najistraživanije katalize. Svojstvo  $\text{CeO}_2$  ključno za primjenu u katalizi je sposobnost parcijalne redukcije  $\text{Ce}^{4+}$  u  $\text{Ce}^{3+}$  unutar kristalne rešetke bez narušavanja strukture pri čemu nastaju vakancije kisika. Kisikove vakancije mogu se slobodno kretati unutar kristalne rešetke te se na njih mogu lako adsorbirati molekule kisika iz okoline. Smanjenje veličine čestica te dopiranje raznim elementima s nižom valencijom i radijusom dodatno potiče stvaranje vakancija kisika te poboljšava primjenska svojstva cerijevog oksida. Među brojnim metodama sinteze nanomaterijala hidrotermalna metoda ističe se svojom jednostavnošću, ekološkom prihvatljivošću, niskom cijenom te mogućnošću dobivanja produkata visoke čistoće i homogenosti te male veličine čestica.

U ovom radu hidrotermalnom metodom pripremljene su nanočestice bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida ( $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$  i  $0,5$ ), toplinski obrađene i temeljito analizirane različitim metodama karakterizacije nanomaterijala. Katalitička aktivnost pripremljenih nanokatalizatora ispitivana je na procesu oksidacije hlapivih organskih spojeva korištenjem plinovite mješavine benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX). Provedena je i kinetička analiza rasta zrna pri izotermnim uvjetima s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka bakra na toplinsku stabilnost cerijeva(IV) oksida.

Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) utvrđeno je da do nominalnog udjela od 40 mol. % Cu ne dolazi do pojave sekundarnih faza. Veličine kristalita uzoraka bez toplinske obrade dosad su nezabilježene za bakrom dopirani cerijev(IV) oksid te iznose ispod 4 nm. Veličine čestica određene transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) u suglasju su s vrijednostima dobivenim za veličine kristalita. Masenom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-MS), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) utvrđeno je da je stvarni udio bakra u uzorcima manji od nominalnog. Međutim, sveukupni rezultati pokazuju kako dodatak bakra ima pozitivan utjecaj na brojna svojstva  $\text{CeO}_2$ , što uključuje smanjenje zabranjene zone, poboljšanje reducibilnosti i toplinske stabilnosti, te povećanje katalitičke aktivnosti. Dobiveni rezultati ukazuju na postojanje snažne interakcije između bakra i  $\text{CeO}_2$ , što bi značilo je došlo do stvaranja čvrste otopine. Među

pripremljenim uzorcima posebno se ističe uzorak s nominalnim udjelom bakra od 40 mol. % kao uzorak s najboljom toplinskom stabilnošću u cijelom ispitivanom području (od 300 do 700 °C), najboljom katalitičkom aktivnošću za ispitivane hlapive organske spojeve, te najvećim udjelom vakancija kisika u strukturi.

**Ključne riječi:** bakar, cerijev(IV) oksid, dopiranje, hidrotermalna sinteza, hlapivi organski spojevi, kataliza, rast zrna

## Abstract

Cerium(IV) oxide ( $\text{CeO}_2$ ) is one of the most important lanthanide oxides extensively used in various fields such as polishing, energy production and storage, environmental protection and the most researched catalysis. The key property of  $\text{CeO}_2$  for catalytic application is the ability of a partial reduction of  $\text{Ce}^{4+}$  to  $\text{Ce}^{3+}$  within the crystal lattice without the collapse of structure. During this process oxygen vacancies are formed, which can move freely within the crystal lattice and adsorb oxygen molecules from the environment. The reduction of particle size and doping with various elements with lower valence and radius further encourage the creation of oxygen vacancies and improve the properties of cerium oxide. Among many nanomaterial's synthesis methods, the hydrothermal method stands out for its simplicity, environmental friendliness, low cost and the ability to obtain products of high purity and homogeneity, as well as small particle size.

In this work, nanoparticles of copper doped cerium(IV) oxide ( $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$  i  $0,5$ ) were prepared by hydrothermal method, thermally treated and thoroughly characterized. The catalytic activity of the prepared nanocatalysts was investigated in the oxidation of volatile organic compounds using a gaseous mixture of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene (BTEX). An isothermal grain growth kinetics analysis was also performed in order to determine the effect of copper addition on the thermal stability of cerium(IV) oxide.

X-ray diffraction analysis (XRD) showed that no secondary phases occur up to the nominal share of 40 mol. % Cu. The crystallite sizes of samples without thermal treatment have not been recorded so far for copper doped cerium oxide and are below 4 nm. Particle sizes determined by transmission electron microscopy (TEM) are in agreement with the values obtained for crystallite sizes. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the actual copper content in the samples is lower than nominal. However, the overall results show that the addition of copper has a positive effect on a number of  $\text{CeO}_2$  properties, which includes the reduction of the band gap, improvement of reducibility and thermal stability, and an increase in catalytic activity. The obtained results indicate the existence of a strong interaction between copper and  $\text{CeO}_2$ , which would mean that a solid solution was formed. Among the prepared samples, the

sample with the nominal copper share of 40 mol. % stands out as the sample with the best thermal stability in the studied temperature range (from 300 to 700 ° C), the best catalytic activity for the tested volatile organic compounds, and the largest share of oxygen vacancies in the structure.

**Keywords:** copper, cerium(IV) oxide, doping, hydrothermal synthesis, volatile organic compounds, catalysis, grain growth



## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	5
2.1. Cerijev(IV) oksid.....	6
2.2. Poboljšanje primjenskih svojstava cerijeva(IV) oksida.....	9
2.2.1. Nanomaterijali.....	9
2.2.2. Dopiranje.....	10
2.3. Primjene cerijeva(IV) oksida.....	12
2.3.1. Poliranje .....	12
2.3.2. Energetika .....	14
2.3.3. Kataliza .....	18
2.4. Metode sinteze nanočestičnoga cerijeva(IV) oksida .....	21
2.4.1. Hidrotermalna sinteza .....	22
2.5. Bakrom dopirani cerijev(IV) oksid.....	25
2.6. Procjena toplinske stabilnosti nanočestičnog cerijeva(IV) oksida .....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	29
3.1. Priprava nanočestica bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida.....	30
3.2. Metode karakterizacije pripremljenih nanomaterijala .....	31
3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu .....	31
3.2.2. Elektronska mikroskopija.....	32
3.2.2.1. SEM .....	32
3.2.2.2. STEM, EELS i EDS.....	32
3.2.3. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme .....	33
3.2.4. Spektroskopske metode.....	33
3.2.4.1. XPS .....	33
3.2.4.2. UV-Vis DRS .....	33
3.2.5. Adsorpcija .....	34
3.2.5.1. Fizisorpcija.....	34
3.2.5.2. Kemisorpcija .....	35
3.2.6. Katalitičko testiranje .....	35

4. REZULTATI I RASPRAVA.....	36
4.1. Karakterizacija sintetiziranih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida .....	37
4.2. Karakterizacija toplinski obrađenih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida ...	53
4.3. Kinetika rasta zrna bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida.....	73
5. ZAKLJUČCI.....	86
6. LITERATURA .....	89
ŽIVOTOPIS .....	103
POPIS PUBLIKACIJA .....	104

# **1. UVOD**

Cerijev(IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) je lantanoidni oksid koji je u posljednjih nekoliko desetljeća dobio na važnosti zbog svojih povoljnih svojstava u kombinaciji s ekonomičnošću zbog obilja cerijevog oksida u prirodnim resursima. Najvažnije svojstvo  $\text{CeO}_2$  jest mogućnost značajne redukcije  $\text{Ce}^{4+}$  u  $\text{Ce}^{3+}$  unutar fluoritne kristalne rešetke cerijevog oksida, bez promjene ili kolapsa kristalne strukture. Prilikom toga dolazi do oslobađanja viška kisika zbog kompenzacije naboja te stvaranja vakancija kisika, koje se zatim mogu slobodno kretati kroz kristalnu rešetku te biti popunjene kisikom iz zraka. [1] Navedeno svojstvo predstavlja temelj primjenama cerijevog oksida u različitim područjima poput katalize, superkondenzatora, senzora, gorivnih članaka, itd. [2] Posebno se ističe primjena u katalizi budući da cerijev(IV) oksid pokazuje dobru katalitičku aktivnost u različitim procesima, a uz to ima i dobru toplinsku stabilnost, nisku cijenu i puno bolju otpornost na „trovanje“ u odnosu na klasične katalizatore poput plemenitih metala.

Moderna istraživanja posvećena razvoju katalizatora uglavnom su usmjerena na katalizatore nanometarskih dimenzija. Istraživanja pokazuju da su katalizatori na bazi nano-cerijeva(IV) oksida znatno bolji od onih baziranih na istovrsnom makromaterijalu [3], što je dalo dodatan poticaj istraživanjima sinteze, svojstava i primjene  $\text{CeO}_2$  nanočestica. Poboljšana katalitička aktivnost nanočestičnih materijala najčešće se pripisuje znatno većoj specifičnoj površini u usporedbi s makromaterijalima. Naime, nanočestice imaju veći broj atoma na površini spram broja atoma u unutrašnjosti čestice, a budući da površinski atomi imaju nezasićene kemijske veze, posjeduju i veću energiju od atoma u unutrašnjosti. Veća energija utječe na morfologiju, reaktivnost, katalitički potencijal te ostala svojstva nanomaterijala [4].

Jedna od strategija povećanja mobilnosti kisika i kapaciteta pohrane kisika u cerijevu oksidu je uvođenje defekata u kristalnu rešetku ugradnjom metalnih iona s manjim radijusom i manjom valencijom, odnosno dopiranje. Pokazalo se da dopirani cerijev oksid ima bolja svojstva od čistoga cerijeva oksida [5], što se pripisuje postojanju dodatnih vakancija kisika [1] i sniženoj energetskej barijeri za migraciju kisika. Dopanti također mogu stabilizirati veličinu kristalita i specifičnu površinu nanočestica cerijeva oksida, odnosno povećati otpor rastu zrna pri povišenim temperaturama [6].

Među brojnim metodama sinteze nanomaterijala ističe se hidrotermalna metoda, budući da u odnosu na druge metode sinteze ima mnogobrojne prednosti poput jednostavnosti, niske cijene i

ekološke prihvatljivosti te omogućuje pripremu nanočestica visoke čistoće, željene veličine i morfologije te velike specifične površine, što je vrlo bitno za katalitičku primjenu [7].

Ovaj doktorski rad predstavlja nastavak istraživanja istraživačke skupine prof. dr. sc. Kurajice i suradnika usmjerenih na sintezu i karakterizaciju nanokatalizatora na bazi cerijeva(IV) oksida. U sklopu istraživanja koja su prethodila ovome radu optimiran je proces hidrotermalne sinteze cerijeva oksida i to u pogledu koncentracije reaktanata te temperature i trajanja sinteze, a sve u cilju pripreme materijala s velikom specifičnom površinom. [8] Dobiveni uzorci nanočestičnog  $\text{CeO}_2$  detaljno su karakterizirani, a na kalciniranim uzorcima provedeni su katalitički testovi, koji su pokazao dobru aktivnost  $\text{CeO}_2$  u procesu oksidacije toluena. [8,9] Doktorskom radu neposredno je prethodilo istraživanje cerijeva(IV) oksida dopiranoga različitim prijelaznim metalima, u kojem se bakar pokazao kao dopant koji ima najpovoljniji utjecaj na svojstva, a posebice katalitičku aktivnost  $\text{CeO}_2$  [10], stoga je upravo on odabran za glavnog aktera ovog istraživanja. Shodno tome postavljeni su ciljevi i hipoteze istraživanja navedeni u nastavku.

#### **Ciljevi istraživanja:**

- Utvrditi koliko se bakra najviše može ugraditi u kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida tijekom hidrotermalne sinteze,
- istražiti utjecaj bakra na strukturu, mikrostrukturu, teksturu, fizikalna svojstva i katalitičku aktivnost dobivenog cerijeva(IV) oksida,
- provesti kinetičku analizu procesa rasta zrna za procjenu toplinske stabilnosti nanokatalizatora.

#### **Hipoteze istraživanja:**

- U kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida moguće je ugraditi zamjetan udio bakra bez pojave dodatnih kristalnih faza,
- dopiranje bakrom povoljno će utjecati na toplinsku stabilnost i katalitičku aktivnost pripremljenog nanokatalizatora.

Dobiveni rezultati grupirani su u 3 cjeline:

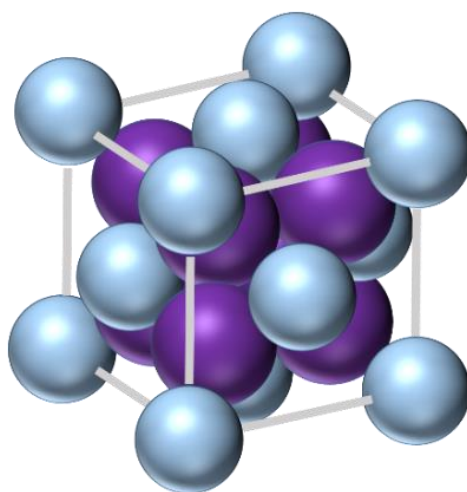
1. Karakterizacija sintetiziranih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida
2. Karakterizacija toplinski obrađenih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida
3. Kinetika rasta zrna bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

U prvoj i drugoj cjelini opisani su rezultati detaljne karakterizacije tek sintetiziranih te toplinski obrađenih uzoraka  $\text{CeO}_2$  dopiranoga bakrom u različitim nominalnim udjelima, navedeni su stvarni udjeli bakra ugrađeni u strukturu cerijevog oksida te su dani rezultati katalitičkih testova u procesu oksidacije mješavine hlapivih organskih spojeva (benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena). U trećoj cjelini prikazani su rezultati kinetičke analize procesa rasta zrna u svrhu procjene toplinske stabilnosti pripremljenih nanokatalizatora.

## **2. OPĆI DIO**

## 2.1. Cerijev(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid jedan je od najznačajnijih i najprimjenjivanih oksida lantanoida. Posjeduje kristalnu strukturu fluoritnog tipa s  $Fm\bar{3}m$  prostornom grupom u kojoj cerijevi kationi tvore plošno centriranu kubičnu ćeliju, dok kisikovi anioni zauzimaju tetraedarske intersticije. Tako je svaki cerijev kation okružen s osam susjednih kisikovih aniona, dok je svaki kisikov anion okružen s četiri cerijeva kationa (slika 1). Ova struktura stabilna je od sobne temperature sve do temperature taljenja cerijeva(IV) oksida. [1] U tablici 1 navedena su neka od najvažnijih fizikalnih svojstava  $CeO_2$ .



**Slika 1.** Jedinična ćelija cerijeva(IV) oksida: Cerijevi kationi (plave sfere) tvore plošno centriranu kubičnu rešetku, a kisikovi anioni (ljubičaste sfere) zauzimaju tetraedarske intersticije.

Čisti stehiometrijski cerijev(IV) oksid je svijetložute boje za koju se smatra da je posljedica prijenosa naboja između  $Ce^{4+}$  i  $O^{2-}$  iona. [1] Cerij ima dva stabilna oksidacijska stanja,  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$ . Posebnost  $CeO_2$  leži u tome što fluoritna rešetka podnosi značajnu redukciju  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$  bez promjene ili kolapsa strukture, posebice pri povišenim temperaturama.



Nastali nestehiometrijski cerijev oksid,  $CeO_{2-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ), plave je boje, a može postati i crn pri velikom udjelu nestehiometrije. [1,11] Ukoliko dođe do potpune redukcije  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$ ,  $CeO_2$  se



pretvara u cerijev(III) oksid ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) koji ima heksagonsku strukturu sa P3m1 prostornom grupom.

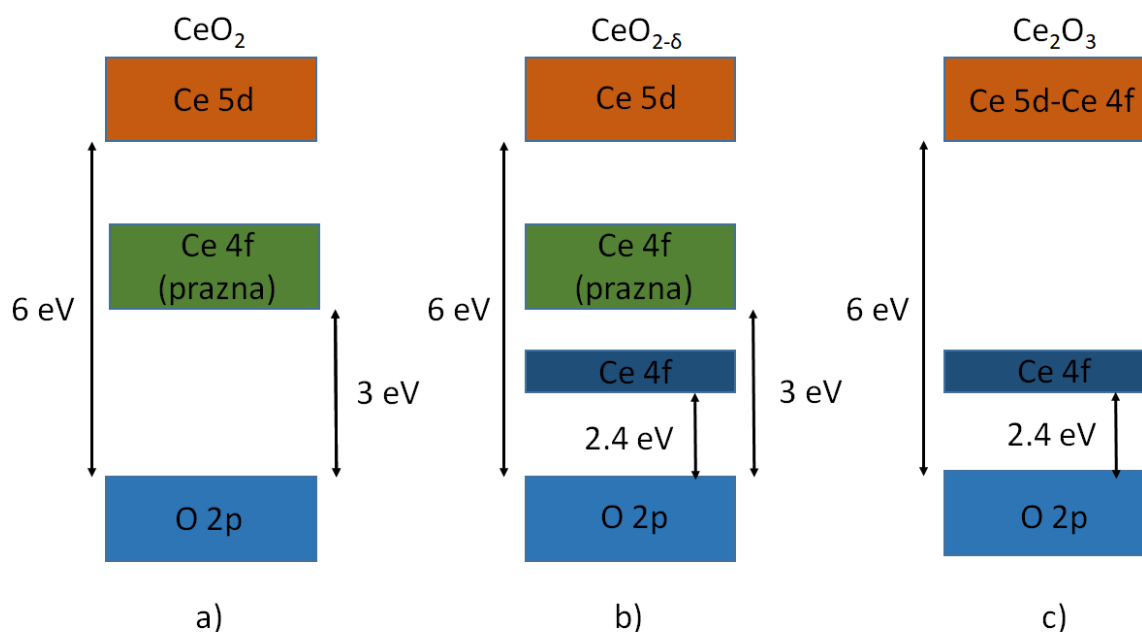
**Tablica 1.** Fizikalna svojstva čistog stehiometrijskog  $\text{CeO}_2$ . [7]

Svojstvo	Vrijednost/Mjerna jedinica
Parametar jedinične ćelije ( $a$ )	5,411 Å
Molarna masa	172,12 g mol <sup>-1</sup>
Gustoća	7,22 g cm <sup>-3</sup>
Talište	~ 2750 K
Vrelište	~ 3773 K
Topljivost u vodi	netopiv
Specifični toplinski kapacitet	~ 460 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Toplinska vodljivost	~ 12 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Indeks loma (pri $\lambda = 632$ nm)	~ 2,1 vidljivo svjetlo
Relativna dielektrična konstanta (0.5 – 50 MHz)	11
Youngov modul elastičnosti	~ 165 × 10 <sup>9</sup> N m <sup>-2</sup>
Tvrdoća (Mohsova ljestvica)	5 - 6
Električna provodnost (25 °C)	2,48 × 10 <sup>-8</sup> S cm <sup>-1</sup>
Ionska provodnost (1273,15 K u zraku)	3,13 × 10 <sup>-3</sup> S cm <sup>-1</sup>
(873,15 K u zraku)	4,08 × 10 <sup>-5</sup> S cm <sup>-1</sup>
Standardna entalpija stvaranja (25 °C, 1 atm)	-1025,379 kJ mol <sup>-1</sup>
Magnetska susceptibilnost ( $\chi_{\text{mol}}$ )	26 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

Lakoća prijelaza između  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$  iona rezultira oslobađanjem viška kisika zbog kompenzacije naboja te stvaranjem vakancija kisika, koje se zatim mogu slobodno kretati kroz kristalnu rešetku (jednadžbe 1 i 2). Upravo je to uzrok poluvodičkih svojstava te miješane ionske i električne vodljivosti cerijeva(IV) oksida. [7,12]



$Ce^{3+}$  može lako oksidirati u  $Ce^{4+}$  u prisutnosti kisika, što čini  $CeO_2$  prikladnim materijalom za redoks pufere ili katalitičke primjene koje uključuju redoks procese. [7,13] Dobra katalitička svojstva  $CeO_2$  uglavnom su posljedica lakog prijelaza između  $Ce^{4+}$  i  $Ce^{3+}$  oksidacijskih stanja, stvaranja vakancija kisika te lake pokretljivosti i visokog kapaciteta pohrane kisika unutar kristalne rešetke. [1,7] Vakancije kisika predstavljaju defekte u kristalnoj rešetci te su podložne promjeni ovisno o fizikalnim parametrima poput temperature, parcijalnog tlaka kisika, dopiranja  $CeO_2$  sa stranim ionima, električnog polja i površinskog naprezanja. Električna i kemijska svojstva cerijeva(IV) oksida velikim dijelom ovise o vakancijama kisika te se može reći da one predstavljaju ključno obilježje  $CeO_2$ . [7]



**Slika 2.** Shematski prikaz električne strukture za (a) stehiometrijski  $CeO_2$ , (b) djelomično reducirani  $CeO_{2-x}$  i (c)  $Ce_2O_3$ .

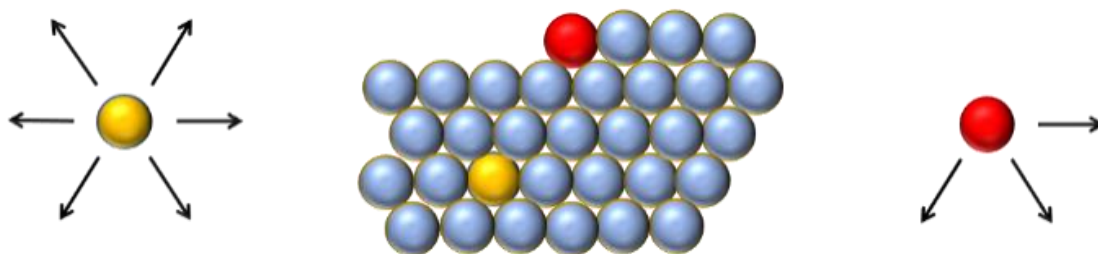
Slika 2 prikazuje razlike u električnoj strukturi stehiometrijskog  $CeO_2$ , djelomično reduciranog  $CeO_2$  te  $Ce_2O_3$ . Električna struktura cerijeva(IV) oksida sastoji se od O 2p valentne vrpce i Ce 5d vodljive vrpce između kojih se nalazi uska i prazna Ce 4f vrpca (slika 2a). Kada, potaknuti redukcijom  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$ , kisikovi ioni napuste kristalnu rešetku cerijeva oksida, nastaje pola molekule kisika  $\frac{1}{2} O_2$ , dok se dva preostala elektrona lokaliziraju uz dva najbliža cerijeva iona. S obzirom da elektron na takvom mjestu ima tendenciju zauzeti mjesto u praznoj Ce 4f

vrpci, dolazi do cijepanja Ce 4f vrpce u dvije pod-vrpce: praznu i punu Ce 4f vrpca (slika 2b). Potpuna redukcija  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$  rezultira nastankom cerijeva(III) oksida, čija je struktura slična strukturi djelomično reduciranog  $CeO_2$ , s iznimkom što su prazna Ce 4f vrpca i Ce 5d vrpca spojene u vodljivu vrpca (slika 2c). [12,14,15] Može se uočiti kako je vrijednost zabranjene zone ( $E_g$ ) između O 2p vrpce i prazne Ce 4f vrpce oko 3 eV, što je vrijednost zabranjene zone  $CeO_2$  koja se može pronaći u literaturi. Ova vrijednost zabranjene zone ukazuje na sposobnost  $CeO_2$  da apsorbira elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom području te ljubičastom dijelu vidljivog spektra. [10,16] Ostala svojstva cerijeva oksida koja omogućuju njegovu široku primjenu su velika mehanička čvrstoća, toplinska stabilnost te niska cijena zbog relativno dobre rasprostranjenosti cerija u Zemljinoj kori. [17,18]

## 2.2. Poboljšanje primjenskih svojstava cerijeva(IV) oksida

### 2.2.1. Nanomaterijali

Razvoj nanotehnologije doživio je procvat u posljednjih dvadesetak godina te je znatan broj modernih istraživanja usredotočen na pripremu nanočestičnih materijala. Ono što nanomaterijale čini toliko zanimljivima jest činjenica da se svojstva materijala drastično mijenjaju smanjenjem njihovih dimenzija. Ova pojava često proizlazi iz činjenice da nanočestice nekog materijala imaju puno veću specifičnu površinu od istovrsnog makromaterijala, što se može detaljnije objasniti pomoću slike 3. Atomi u unutrašnjosti materijala imaju zadovoljene sve moguće kemijske veze, dok oni na površini nemaju te stoga imaju veću energiju od atoma u unutrašnjosti, odnosno reaktivniji su jer teže smanjenju energije. Kod makromaterijala veći udio atoma nalazi se u unutrašnjosti, dok se kod nanomaterijala više atoma nalazi na površini čestice. [4]



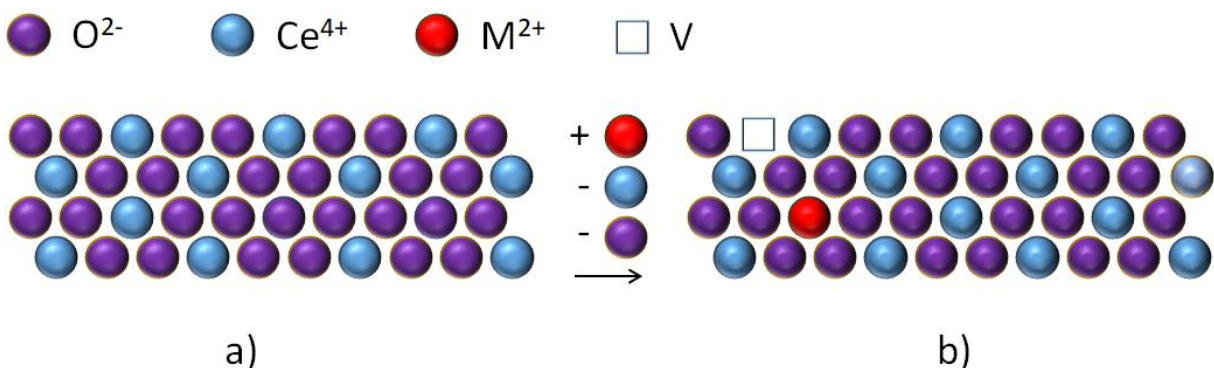
**Slika 3.** Površinski atomi (od kojih je jedan prikazan crvenom bojom kao primjer) zbog neostvarenih kemijskih veza imaju veću energiju od atoma unutar kristalne rešetke (jedan je prikazan kao primjer žutom bojom).

Veća energija površinskih atoma utječe na morfologiju, reaktivnost, katalitički potencijal te ostala svojstva nanomaterijala. U nanokristaliničnim oksidima smanjena je energija potrebna za stvaranje defekata, što rezultira povećanjem razine nestehiometrije i generiranja nosača naboja. [7] Novija istraživanja stoga su usredotočena na pripravu, karakterizaciju i primjenu nanokristaliničnoga cerijeva(IV) oksida.

Uz smanjenje veličine čestica, bitan utjecaj na svojstva imaju morfologija te izloženost kristalnih ploha. Veliki broj istraživanja cerijevog oksida usmjeren je na pripravu nanostrukture definirane veličine i morfologije. [19] Li i suradnici istraživali su utjecaj morfologije na katalitičku aktivnost nanodimenzioniranog  $\text{CeO}_2$  u katalitičkoj oksidaciji ugljikovog monoksida. Utvrđeno je da, unatoč manjoj veličini i većim specifičnim površinama nanočestica  $\text{CeO}_2$  nepravilnog oblika, nanoštapići cerijevog oksida pokazuju tri puta veću aktivnost, što je objašnjeno većom izloženošću reaktivnijih kristalnih forma  $\{001\}$  i  $\{110\}$  u nanoštapićima za razliku od stabilnije  $\{111\}$  forme izložene u nanočesticama. [19,20] Ovo istraživanje ukazalo je na važnost morfologije i njezin utjecaj na svojstva cerijevog(IV) oksida, te potaknulo razvoj metoda sinteze koje omogućuju kontrolu veličine, morfologije i izloženosti pojedinih kristalnih ravnina nanostrukturiranog  $\text{CeO}_2$ . [19] Neki primjeri istraživanja provedenih na ovu temu uključuju istraživanje Rena i suradnika koji su proučavali svojstva nanooktaedara, nanoštapića i kockastih nanočestica  $\text{CeO}_2$  dopiranog bakrom kao katalizatora za reakciju pretvorbe vodenog plina [21] te istraživanje nanostrukturiranog cerijevog oksida nalik božuru i dopiranog niklom Cunnija i suradnika. [22]

### **2.2.2. Dopiranje**

Stvaranje vakancija kisika, laka pokretljivost i visoki kapacitet pohrane kisika unutar kristalne rešetke ključna su svojstva cerijevog oksida. Stvaranje vakancija kisika moguće je promovirati dopiranjem  $\text{CeO}_2$  elementima niže valencije, poput prijelaznih metala. Dopiranje je uvođenje ekstrinzičnih defekata u kristalnu rešetku cerijevog oksida ugradnjom stranih metalnih kationa, kao što je shematski prikazano na slici 4.



**Slika 4.** (a) Modifikacija kristalne rešetke cerijevog(IV) oksida ugradnjom metalnih iona niže valencije. (b) Kao posljedica zamjene iona  $\text{Ce}^{4+}$  s  $\text{M}^{2+}$  ionom pojavljuje se vakancija kisika (V).

Istraživanja su pokazala da dopirani cerijev oksid ima bolja svojstva od čistog, tj. nedopiranog, što se pripisuje smanjenju energetske barijere za migraciju kisika te stvaranju dodatnih kisikovih vakancija. Dopanti također mogu modificirati i stabilizirati veličinu kristalita i specifičnu površinu nanočestica  $\text{CeO}_2$ , odnosno povećati njihovu otpornost na rast zrna pri povišenim temperaturama, što je posebno važno za katalitičke primjene. [5,23,24] Nadalje, visoka ionska vodljivost kisikovih aniona potaknula je istraživanje i razvoj primjene cerijevog oksida u gorivnim člancima s krutim oksidom kao elektrolitom. [7]

Slika 2a pokazuje da je vrijednost zabranjene zone između O 2p i prazne Ce 4f vrpce oko 3 eV, a upravo je to vrijednost zabranjene zone koji se prema literaturi pripisuje cerijevom(IV) oksidu. [10,16] Vrijednost pokazuje da  $\text{CeO}_2$  može snažno apsorbirati UV svjetlo, ali ne i vidljivo svjetlo. Uzimajući u obzir moguće fotokatalitičke i biomedicinske primjene, bilo bi poželjno smanjiti vrijednost zabranjene zone u područje vidljive svjetlosti. Dopiranje s različitim prijelaznim metalima može pomoći u postizanju tog cilja, zbog ranije spomenutog stvaranja dodatnih vakancija kisika. Kada se  $\text{Ce}^{4+}$  ion zamijeni ionom prijelaznog metala ( $\text{M}^{2+}$ ), broj kisikovih vakancija (V) raste kako bi se očuvala elektroneutralnost rešetke (slika 4). Dva preostala elektrona dalje pospješuju redukciju  $\text{Ce}^{4+}$  u  $\text{Ce}^{3+}$  te raste naprezanje u kristalnoj rešetci, što se zatim odražava u elektronskoj strukturi, a rezultat je smanjenje zabranjene zone. Ukratko, smanjenje zabranjene zone uzrokovano je povećanjem nereda u kristalnoj rešetki zbog stvaranja defektnih stanja između valentne i vodljive vrpce. [10,25]

U idućim poglavljima bit će spomenuti pozitivni učinci dopanata na svojstva cerijeva(IV) oksida u specifičnim primjenama, dok će zasebno poglavlje biti posvećeno bakrom dopiranom cerijevom(IV) oksidu.

### **2.3. Primjene cerijeva(IV) oksida**

Prethodno navedena svojstva cerijeva(IV) oksida, uz najvažnije svojstvo jednostavne pohrane i otpuštanja kisika, omogućila su široku primjenu ovog oksida u različitim područjima poput poliranja, izrade senzora, solarnih ćelija, gorivnih članaka i superkondenzatora, u UV-zaštiti te katalizi. [2,17,26,27] U nastavku će biti ukratko opisane neke od istaknutijih primjena, dok će naglasak biti stavljen na katalitičku primjenu koja je najistraživanija i za ovaj rad najrelevantnija primjena  $CeO_2$ .

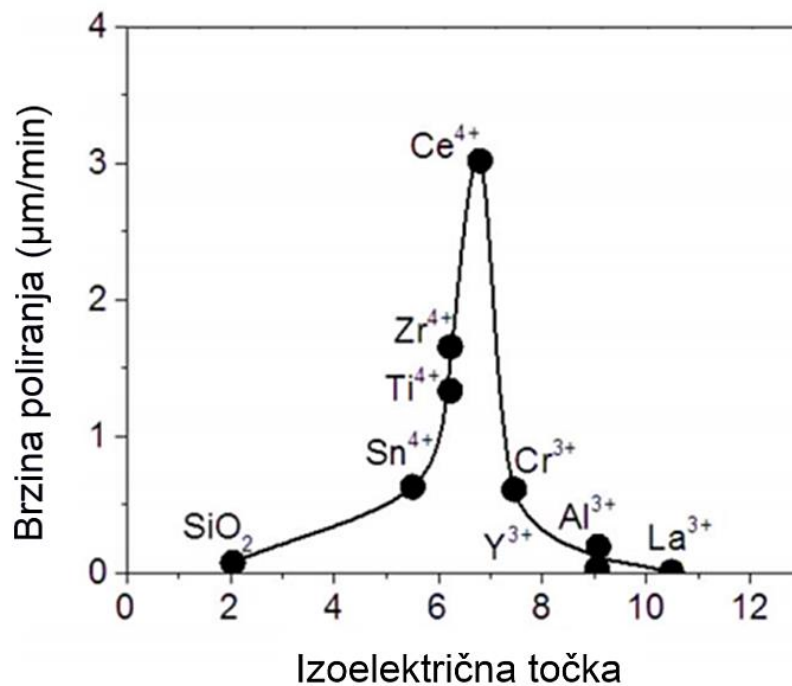
#### **2.3.1. Poliranje**

Jedna od najstarijih primjena cerijeva oksida je poliranje.  $CeO_2$  se intenzivno primjenjuje za kemijsko-mehaničko poliranje optičkih stakala u svrhu proizvodnje precizne optike, budući da zadovoljava dva ključna kriterija dobrog sredstva za poliranje: odgovarajuću tvrdoću i izoelektričnu točku. Tvrdoća sredstva za poliranje mora biti slična tvrdoći stakla kako bi se spriječilo duboko prodiranje i stvaranje velikih utora. Iz podataka u tablici 2 može se uočiti kako je tvrdoća praha za poliranje na bazi cerijeva(IV) oksida slična tvrdoći silikatnog stakla za čije se poliranje sukladno tome najčešće koristi. Bitno je naglasiti kako je veća tvrdoća sredstva za poliranje na bazi cerijeva oksida (tablica 2) u odnosu na čisti cerijev oksid (tablica 1) posljedica primjesa koje se dodaju u sredstvo za poliranje, a koje su najčešće neki od ostalih oksida lantanoida. [28,29]

**Tablica 2.** Vrijednosti tvrdoće različitih praškastih sredstava za poliranje i različitih vrsta stakla [30]

Sredstvo za poliranje	Tvrdoća (Mohsova ljestvica)	Vrsta stakla	Hardness (Mohsova ljestvica)
Dijamant	10	Silikatno	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	Natrijevo-kalcijevo	5,3
ZrO <sub>2</sub>	8	Borosilikatno	5,8
CeO <sub>2</sub>	7-8	Olovno	4,8

Izoelektrična točka je pH vrijednost pri kojoj je zeta potencijal nula. Ovisnost između izoelektrične točke praša za poliranje, tj. metalnog oksida i brzine poliranja stakla prikazana je na slici 5. Cerijev(IV) oksid je amfoterni oksid, što znači da može izmjenjivati i katione (npr. Na<sup>+</sup>) i anione (npr. silikatni anion), što ga čini vrlo dobrim sredstvom za poliranje u usporedbi s drugim sredstvima spomenutima u tablici 2. [28]

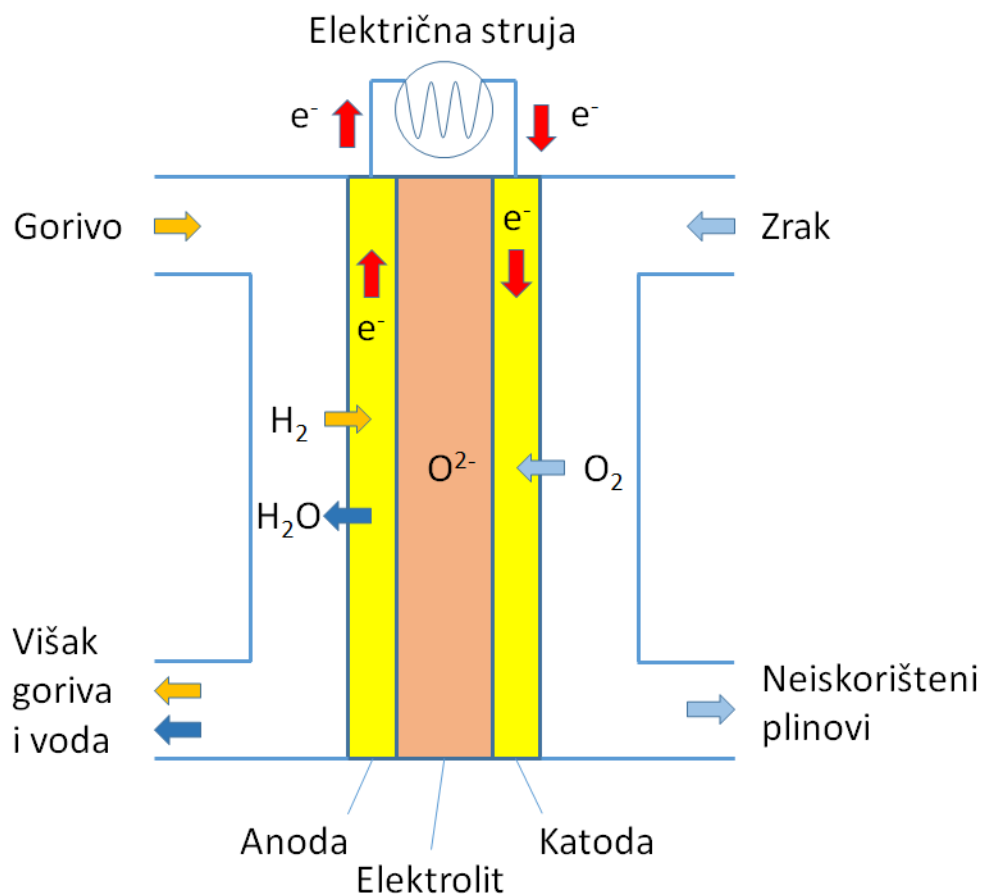


**Slika 5.** Ovisnost brzine poliranja o izoelektričnoj točki različitih spojeva za poliranje. [31]

### 2.3.2. Energetika

Novije primjene  $\text{CeO}_2$  uključuju proizvodnju i skladištenje energije u obliku gorivnih članaka i superkondenzatora. Gorivni članci s krutim oksidom kao elektrolitom (eng. *solid oxide fuel cells*, SOFCs) proizvode električnu energiju zahvaljujući elektrokemijskim reakcijama za razliku od tradicionalnih sustava za proizvodnju energije koji se baziraju na Carnotovom kružnom procesu. Visoka učinkovitost pretvorbe energije postiže se čistom, ekološki prihvatljivom, pouzdanom i prilagodljivom tehnologijom, što gorivne članke čini jednim od sustavom proizvodnje energije budućnosti. [32,33] Gorivni članak (slika 6) sastoji se od dvije porozne elektrode (katode i anode) između kojih se nalazi kruti elektrolit. Elektrolit mora biti vodljiv za kisikove ione, ali ne smije propuštati elektrone. Kisikovi anioni stvaraju se na katodi reakcijom između molekula kisika iz zraka i elektrona iz vanjskog električnog kruga, te zatim prolaze kroz elektrolit do anode gdje dolaze u interakciju s gorivom. Gorivo može biti čisti vodik ili mješavina vodika i ugljikovog monoksida nastala reformiranjem ugljikovodičnog goriva pri čemu anoda djeluje i kao katalizator za tu reakciju. Produkti reakcije na anodi u slučaju mješavine  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$  su vodena para,  $\text{CO}_2$  i elektroni (električna energija), koji preko vanjskog kruga dolaze do katode. [34]





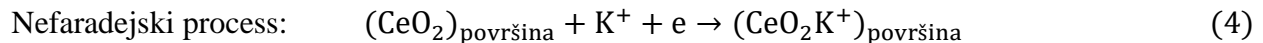
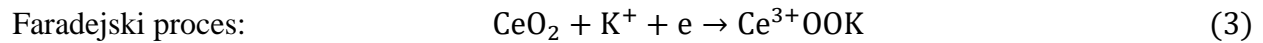
**Slika 6.** Princip rada gorivnog članka s krutim oksidom kao elektrolitom.

Cerijev(IV) oksid, najčešće u dopiranom obliku, sve se više istražuje i primjenjuje kao elektrolit u gorivnim člancima. Njegove prednosti u odnosu na standardno korišteni cirkonijev oksid stabiliziran itrijem (eng. *yttria stabilized zirconia*, YSZ) su niža cijena te veća ionska vodljivost pri temperaturama nižim od 750 °C, čime se smanjuje radna temperatura, a povećavaju jednostavnost kontrole i prijenosa topline te vijek trajanja gorivnog članka. [35-37] Nedostatak  $CeO_2$  je reducibilnost pri niskim parcijalnim tlakovima kisika, tj. lakoća redukcije  $Ce^{4+}$  do  $Ce^{3+}$  i stvaranje kisikovih vakancija, što dovodi do povećanja električne vodljivosti i mogućeg mehaničkog raspada pod velikim gradijentima kemijskog potencijala kisika uobičajenim tijekom SOFC procesa. [35,37] Ovaj problem može se riješiti smanjenjem radne temperature ispod 600 °C te se materijali na osnovi cerijeva(IV) oksida uspješno koriste kao elektroliti u modernim gorivnim člancima, primjerice tvrtke Ceres Power Limited (Ujedinjeno Kraljevstvo). [35,38] Nedostaci  $CeO_2$  kao elektrolita postaju prednosti za njegovu primjenu kao katalizatora za

oksidaciju goriva na anodi. Učestali problem pri korištenju ugljikovodika kao goriva je akumulacija ugljika koji može deaktivirati i uništiti anodu. Katalizatori na bazi cerijeva oksida pokazuju dobru otpornost na taloženje ugljika, što znači da se ugljikovodično gorivo može izravno dovoditi na anodu bez prethodnog reformiranja i pročišćavanja. [19,39-41] Problem  $\text{CeO}_2$  kao katalizatora je loša mehanička stabilnost u radnim uvjetima gorivnog članka. Jedno od mogućih rješenja je kombiniranje cerijevog i aluminijevog oksida, čime se povećavaju mehanička i toplinska stabilnost  $\text{CeO}_2$  bez negativnog utjecaja na ionsku vodljivost. Venancio i suradnici [39] pripravili su tako  $\text{CeAlO}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanočestični elektrokatalizator koji je pokazao zanimljivo reverzibilno redoks ponašanje – u reducirajućoj atmosferi postoji kao perovskitni  $\text{CeAlO}_3$ , dok se u oksidirajućoj atmosferi pretvara u  $\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Superkondenzatori, poznati i kao ultrakondenzatori ili elektrokemijski kondenzatori, uređaji su za skladištenje električne energije koji su posljednjih godina dobili na važnosti. Jedan od glavnih razloga razvoja superkondenzatora je neizbježno iscrpljivanje konvencionalnih izvora energije, što znači da će obnovljivi izvori preuzeti industriju proizvodnje energije. Budući da se obnovljivi izvori uglavnom oslanjaju na prirodne pojave poput sunca ili vjetra, koje su nepredvidljive i nestabilne, obnovljiva energija nije potpuno pouzdana. Rješenje je pronaći dobar način za pohranu proizvedene energije, a zatim je koristiti kasnije kada je to potrebno. Osim baterija, superkondenzatori su jedna od mogućih metoda rješenja, a njihove glavne prednosti u odnosu na baterije su veća gustoća snage, veća brzina punjenja/praznjenja, dobra stabilnost i duži vijek trajanja. [42-44] Superkondenzator se načelno sastoji od dvije elektrode između kojih se nalazi elektrolit i separator (slika 7). Separator mora biti propustan za ione, te istovremeno sprječavati prolazak elektrona, tj. služiti kao električna izolacija između elektroda. S obzirom na način pohrane naboja razlikuju se tri vrste superkondenzatora: elektrokemijski dvoslojni kondenzatori, pseudokondenzatori i hibridni superkondenzatori. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori koriste elektrode na bazi ugljika, poput grafena, a naboj se elektrostatski pohranjuje na granici faza elektroda/elektrolit. U pseudokondenzatorima elektrode su izrađene od elektroaktivnih materijala, primjerice oksida plemenitih i prijelaznih metala ili vodljivih polimera. Naboj se elektrokemijski pohranjuje reverzibilnim i brzim redoks reakcijama. Hibridni superkondenzatori koriste oba mehanizma skladištenja naboja (elektrostatski i elektrokemijski)

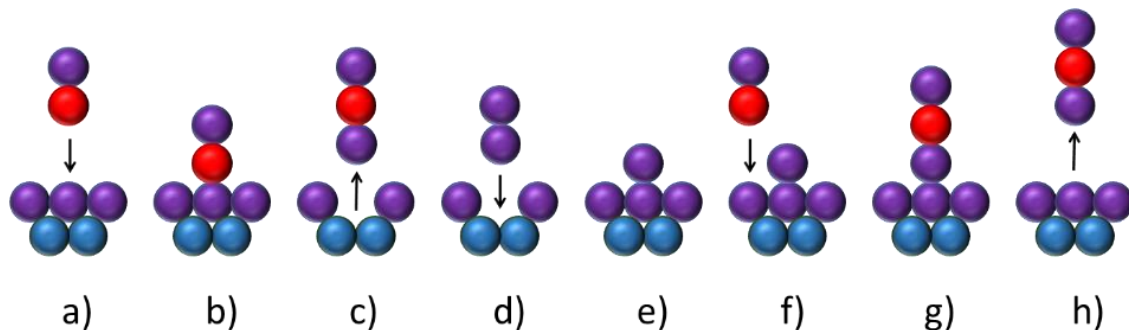




Oba procesa odvijaju se na površini elektrode te stoga jako ovise o njenoj specifičnoj površini. Uporaba nanočestičnog  $\text{CeO}_2$  poboljšava sposobnost skladištenja naboja zbog veće specifične površine nanomaterijala u odnosu na istovrsne makromaterijale. Dodatna poboljšanja mogu se postići dopiranjem. Ghosh i suradnici proučavali su cerijev oksid dopiran cirkonijem te utvrdili da dolazi do poboljšanja pseudokapacitivnog ponašanja zbog ugradnje Zr iona u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$ . Naime, dopiranje potiče stvaranje kisikovih vakancija te redoks reakciju između  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$  iona, čime se povećava faradejski doprinos pohranjivanju naboja. Nadalje, dopiranje uzrokuje smanjenje prosječne veličine kristalita i prosječne veličine čestica, zbog čega se povećava specifična površina i nefaradejski doprinos. [46]

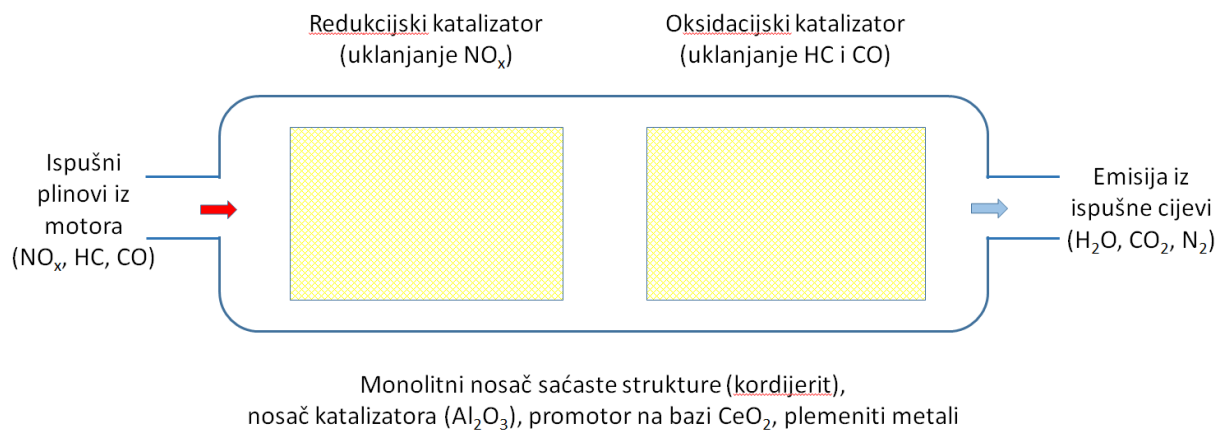
### 2.3.3. Kataliza

Najistaknutija primjena cerijeva(IV) oksida je u katalizi. Cerijev oksid koristi se kao heterogeni katalizator u brojnim važnim tehnološkim procesima, budući da posjeduje nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne katalizatore poput plemenitih metala. Plemeniti metali su skupi, rijetki, osjetljivi na visoke temperature i podložni „trovanju“. Cerijev(IV) oksid nameće se kao održiva alternativa zbog zastupljenosti u prirodnim resursima, niske cijene, dobre otpornosti na visoke temperature i „trovanje“, dok istovremeno omogućuje postizanje visokih konverzija za određene vrste kemijskih procesa.  $\text{CeO}_2$  široko se primjenjuje kao komponenta katalitičkih konvertera s trostrukim djelovanjem u ispušnim sustavima automobila [47], pri pretvorbi vodenog plina u svrhu dobivanja vodika za razne industrijske procese [21,48], u samočistećim pećnicama [49] te za uklanjanje atmosferskih onečišćivala poput hlapivih organskih spojeva. [9,10]



**Slika 8.** Postupak oksidacije ugljikovog monoksida u prisutnosti  $\text{CeO}_2$  katalizatora: plavi kružići predstavljaju atome cerija, ljubičasti atome kisika, a crveni ugljikove atome.

Katalitičko djelovanje cerijeva oksida može se ilustrirati procesom oksidacije ugljikovog monoksida (slika 8). Molekula CO prvo se adsorbira na površinu cerijeva oksida (a), a jednostavno stvaranje vakancija kisika olakšava reakciju između CO i površinskog kisika (b). Nastaje  $\text{CO}_2$  koji difundira s površine pri čemu zaostaje vakancija kisika (c), pa na tom mjestu dolazi do adsorpcije molekule kisika (d). Prisutnost vakancije kisika omogućuje vezu adsorbirane  $\text{O}_2$  molekule s površinom  $\text{CeO}_2$ , pri čemu veza između atoma kisika slabi (e). Potom se iduća molekula CO adsorbira na površinu cerijeva oksida (f), difundira do kisika u suvišku i reagira s njim (g) te na kraju difundira s površine (h). Upravo ova reakcija odvija se u katalitičkim konverterima s trostrukim djelovanjem u ispušnim sustavima automobila gdje se cerijev oksid primjenjuje kao katalizator i promotor kisika. [50,51]



**Slika 9.** Osnovne komponente katalitičkog konvertera s trostrukim djelovanjem.

Slika 9 prikazuje osnovne komponente katalitičkog konvertera s trostrukim djelovanjem (eng. *three-way catalytic converter*, TWC), koji se koristi u benzinskim motorima za uklanjanje štetnih tvari iz ispušnih plinova automobila. Pojam trostruko djelovanje odnosi se na tri vrste onečišćivala koje se uklanjaju iz ispušnih plinova automobila: dušikove okside ( $\text{NO}_x$ ), ugljikov monoksid (CO) i ugljikovodike (HC). Reakcije oksidacije CO u  $\text{CO}_2$  i ugljikovodika u  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , te redukcija dušikovih oksida u elementarni dušik i kisik odvijaju se istovremeno unutar katalitičkog konvertera, zbog čega su potrebne dvije vrste katalizatora – redukcijski i oksidacijski katalizator. Obje vrste se sastoje od monolitnog nosača koji je obično izrađen od kordijerita i ima saćastu strukturu. Saćasta struktura sastoji se od kanala čija je unutarnja površina prekrivena katalitički aktivnim materijalom. Ovaj materijal se sastoji od toplinski stabilnog nosača (najčešće  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), aktivne faze koja je uglavnom neki plemeniti metal (Pt i/ili Pd za reakcije oksidacije i Rh za reakcije redukcije) i promotora na bazi cerijevog oksida (obično  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ). Plinska faza koja dolazi iz motora u konverter stalno i brzo oscilira između siromašnih (maseni omjer zraka i goriva  $> 14,6$ ) i bogatih uvjeta (maseni omjer zraka i goriva  $< 14,6$ ). Kako bi konverter ispravno funkcionirao, prvo treba doći do redukcije  $\text{NO}_x$  spojeva tijekom bogatih uvjeta, a zatim oksidacije CO i HC tijekom siromašnih uvjeta. Glavna uloga cerijevog oksida je da djeluje kao pufer za kisik: reducirani cerijev oksid ( $\text{CeO}_{2-\delta}$ ) pohranjuje kisik tijekom prijelaza iz siromašnih u bogate uvjete i tako promiče redukciju  $\text{NO}_x$ , dok tijekom prijelaza iz bogatih u siromašne uvjete osigurava kisik neophodan za oksidaciju CO i HC. [19,47] Primjena u katalitičkim konverterima s trostrukim djelovanjem jedna je od dobro uhodanih komercijalnih primjena cerijevog oksida.

U dizelskim motorima dodatan ekološki problem su krute čestice (eng. *particulate matter*, PM), koje su jedan od glavnih izvora onečišćenja zraka, kao i ozbiljna prijetnja ljudskom zdravlju, usko povezana s respiratornim, kardiovaskularnim i kožnim bolestima. Dozvoljena emisija krutih čestica u Europskoj uniji propisana je Euro 6 standardom iz 2015. godine te dopušta  $0,005 \text{ g km}^{-1}$  za laka i komercijalna vozila s dizel motorom. Krute čestice uglavnom se sastoje od čađe, odnosno ugljičnih čestica koje su rezultat nepotpune oksidacije goriva. [24] Čestice čađe se skupljaju iz ispušnog plina u filterima krutih čestica (eng. *diesel particulate filter*, DPF) i zatim oksidiraju u procesu koji se naziva regeneracija. Tehnološki napredak omogućio je poboljšanje filtera dodavanjem katalizatora, obično oksida prijelaznih metala ili metala rijetkih zemalja, koji ubrzavaju reakciju oksidacije čađe i snižavaju temperaturu potrebnu za postizanje potpune oksidacije. Takvi se filteri nazivaju filterima krutih čestica s katalizatorom (eng.

*catalysed diesel particulate filters*, CDPF). Cerijev oksid se koristi u CDPF-u u obliku dopiranog ili miješanog oksida s ciljem povećanja pohrane kisika i sposobnost oksidacije čestica čađe. [52]

Hlapivi organski spojevi (eng. *volatile organic compounds*, VOC) definiraju se kao organski spojevi koji imaju nisko vrelište, točnije između sobne temperature i 260 °C pri standardnom tlaku od 101,3 kPa. Mnogi hlapivi organski spojevi, primjerice benzen i toluen, ne samo da su štetni za okoliš, već predstavljaju i opasnost za ljudsko zdravlje budući da su neugodnog mirisa, otrovni, kancerogeni i mutageni. Iz tog razloga uvedene su različite direktive za kontrolu VOC emisije iz antropogenih izvora kao što su promet, kemijska i farmaceutska industrija, prerada nafte, prehrambena industrija, tiskarska i tekstilna industrija, itd. [53,54] U skladu s time, razvijene su mnoge metode za smanjenje hlapivih organskih spojeva, poput adsorpcije, biološke razgradnje, apsorpcije, pirolize, kondenzacije, katalitičke i fotokatalitičke oksidacije. Katalitička oksidacija smatra se najperspektivnijom metodom jer omogućuje uništavanje hlapivih organskih spojeva i njihovu pretvorbu u bezopasne spojeve, ugljikov dioksid i vodu, s visokom učinkovitošću i selektivnošću, kao i nižom potrošnjom energije u odnosu na druge metode. [53-55] Najvažniji čimbenik u katalitičkoj oksidaciji je izbor odgovarajućeg katalizatora. Poželjno je da katalizator bude aktivan pri nižim temperaturama, budući da zagrijavanje plinova prije ulaska u katalizator troši mnogo energije te postoji opasnost od eksplozije i razvoja dušikovih oksida kao nusprodukata. Katalizator je sklon sinteriranju pri višim temperaturama, što uzrokuje smanjenje specifične površine i katalitički povoljnih svojstava. Također je važno da je katalizator otporan na „trovanje“ raznim tvarima koje mogu biti prisutne u struji plina kao što su amonijak, ugljikov monoksid, tvari koje sadrže sumpor, organohalogeni itd. [53] Kao što je spomenuto, cerijev(IV) oksid odlikuje se dobrom otpornošću na „trovanje“, toplinskom stabilnošću te visokim kapacitetom pohrane i otpuštanja kisika zbog čega se intenzivno istražuje kao katalizator u ovome procesu. Upravo je proces katalitičke oksidacije hlapivih organskih spojeva ciljane primjena materijala čija je priprava i karakterizacija tema ovog doktorskog rada.

#### **2.4. Metode sinteze nanočestičnoga cerijeva(IV) oksida**

Mnogo je poznatih metoda koje se koriste za pripravu nanočestica cerijeva(IV) oksida, a svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke. Jedna od najčešće korištenih i najjednostavnijih jest koprecipitacija, a dobrom kontrolom reakcijskih parametara moguće je dobiti različite veličine čestica i morfologije pripremljenih nanomaterijala. [56-59] Često se koriste i

mikroemulzijska tehnika [60-62] te sol-gel metoda [17,63-65], koje preciznom kontrolom reakcijskih parametara omogućuju dobivanje produkata željene veličine čestica, visoke čistoće i dobre kemijske homogenosti, no koriste organska otapala te mogu biti dugotrajne poput sol-gel procesa. Mehanokemijska metoda u posljednje vrijeme dobiva na popularnosti zbog ekološke prihvatljivosti, izbjegavanja organskih otapala i mogućnosti dobivanja velike količine produkta, međutim problem su loša kontrola reakcijskih uvjeta i kontaminacija produkata materijalom mlina. [66-68] Zanimljiva metoda je sinteza sagorijevanjem [69-72] - brza, jeftina i jednostavna metoda koja omogućava dobivanje produkata visoke čistoće i poroznosti, no koristi organske tvari kao gorivo te se uslijed sinteze oslobađaju dušikovi oksidi. U ovome radu za metodu sinteze odabrana je hidrotermalna sinteza, budući da nudi najpovoljniji omjer prednosti i nedostataka za istraživanje nanočestičnog cerij oksidnog katalizatora.

#### **2.4.1. Hidrotermalna sinteza**

Pojam „hidrotermalno“ prvi je upotrijebio britanski geolog Sir Roderick Murchison sredinom 19. stoljeća kako bi opisao nastanak minerala iz vruće vodene otopine koja je posljedica hlađenja magme. Uslijedila su istraživanja koja su se bavila razvojem hidrotermalnih metoda u svrhu sinteze novih i naprednijih materijala te proučavanjem reakcijskog mehanizma, dok su suvremena istraživanja uglavnom usredotočena na reaktivnost reaktanata i kontrolu reakcijskih uvjeta te njihov utjecaj na strukturu i svojstva konačnog produkta. [73] Hidrotermalna sinteza definira se kao formiranje i rast kristala putem kemijskih reakcija i promjena u topljivosti tvari u vodenom mediju pri visokim temperaturama (100 – 1000 °C) i umjerenim do visokim tlakovima (1 – 100 MPa). [73,74] Osnova metode je sposobnost vode ili vodene otopine da u uvjetima povišene temperature i tlaka uzrokuje raspad gotovo svih anorganskih tvari pri čemu dolazi do kristalizacije novih faza. [73,75] Voda kao reakcijski medij ima višestruke prednosti: ekološki je prihvatljiva, dostupna, jeftina i dobro istražena te je poznato kako se njena svojstva mijenjaju s promjenom tlaka i temperature. Pod hidrotermalnim uvjetima visoke temperature i tlaka, gustoća, površinska napetost i viskoznost vode bit će niži, a tlak pare i ionski produkt veći. Posljedica je puno veća pokretljivost molekula i iona u vodi u hidrotermalnim uvjetima nego u standardnim uvjetima. Tlak u hidrotermalnoj sintezi ovisi o stupnju ispunjenosti reakcijske posude reakcijskom smjesom. Najčešće taj stupanj ispunjenosti iznosi 50 do 80 % volumena reakcijske posude što odgovara tlakovima od 20 do 300 MPa. U navedenim uvjetima visokog tlaka i



temperature voda može djelovati kao otapalo ili reaktant u nekim slučajevima, promijeniti kemijska i fizikalna svojstva reaktanata i produkata, ubrzati reakciju i prenositi tlak. [73]

Sinteza se obično provodi u posebno hermetički zatvorenoj posudi ili visokotlačnom autoklavu u subkritičnim ili superkritičnim uvjetima otapala, tj. vode. Idealni autoklav trebao bi zadovoljavati sljedeće uvjete: visoka mehanička čvrstoća za dugotrajno podnošenje eksperimentalnih uvjeta visokog tlaka i temperature, izvrsna otpornost na kiseline, lužine i oksidanse, jednostavna mehanička konstrukcija za lako rukovanje i održavanje, dobre brtvene sposobnosti za postizanje potrebne temperature i tlaka te odgovarajuća veličina i oblik za postizanje željenog temperaturnog gradijenta. Najpoznatiji i najčešće korišteni autoklav je Moreyjev autoklav (slika 10) – jednostavan autoklav od nehrđajućeg čelika s unutarnjom Teflonskom posudom volumena od 25 do 100 mL. Autoklav stvara autogeni tlak ovisno o stupnju punjenja, tekućini i temperaturi te se koristi za provođenje hidrotermalnih i solvotermalnih reakcija u blagim uvjetima. Može izdržati temperature do 270 °C te tlakove do 150 MPa. [73]



**Slika 10.** Moreyjev autoklav najčešće korišten za hidrotermalnu sintezu. [73]

Precizna kontrola uvjeta hidrotermalne sinteze ključna je za uspješnu pripremu različitih vrsta anorganskih nanostrukture. Uvjeti podložni regulaciji dijele se na unutarnje uvjete koji se odnose na reakcijski sustav (npr. koncentracija, pH vrijednost, vrijeme, tlak, organski aditivi ili matrice) i vanjske uvjete koji se odnose na okolinu (npr. načini dovođenja energije u sustav). Na temelju prilagodbe tih dviju vrsta uvjeta razvijeno je nekoliko različitih strategija hidrotermalne sinteze, no najstarija i najčešće korištena hidrotermalna strategija za pripremu anorganskih materijala jest hidrotermalna metoda bez prisustva organskih aditiva i matrica zbog toga što omogućuje relativno jednostavnu kontrolu reakcije i svojstava produkata te izbjegavanje vanjskih nečistoća. U ovoj vrsti hidrotermalne sinteze koriste se kemijske reakcije i promjene topljivosti tvari u hidrotermalnim uvjetima bez uvođenja bilo kakvih organskih dodataka ili predložaka za ostvarivanje uspješne sinteze i kontrole strukture anorganskih nanostrukturiranih materijala. [74] Ovom metodom moguće je pripremiti većinu anorganskih poluvodičkih materijala, a dobiveni produkti imaju visoku čistoću i homogenost. Princip metode sastoji se u hidrotermalnoj obradi metastabilnih prekursora formiranih reakcijom između monoatomnih kationa i  $\text{OH}^-$  iona. Neke monometalne oksidne nanostrukture ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  itd.) mogu se dobiti izravno, dok se druge mogu dobiti i neizravno kalciniranjem hidrotermalno pripremljenih hidroksidnih nanostrukturiranih prekursora. Ove neizravno dobivene nanostrukture monometalnih oksida uglavnom uključuju: nanoploče  $\text{MgO}$ , nanoploče  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  nanožice,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  nanožice i nanocjevčice,  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanokocke,  $\text{CdO}$  nanoploče i nanožice, nanokocke  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  nanolistove i tako dalje. [74]  $\text{OH}^-$  ioni najčešće se dobivaju iz koncentrirane otopine  $\text{NaOH}$ . Utvrđeno je da visoka koncentracija  $\text{NaOH}$  olakšava brzu nukleaciju i stvaranje velikog broja jezgri (nukleusa), te utječe na ravnotežu između kemijskog potencijala i brzine gibanja iona u otopini prekursora, što rezultira ujednačenijim strukturama manje veličine. [74]

Rast kristala u hidrotermalnoj sintezi bez organskih aditiva i matrica najčešće je kontroliran kinetički ili termodinamički te je podložan Ostwaldovom zrenju. S obzirom da se smatra da su nukleacijske jezgre bez defekata, Ostwaldovo zrenje je ono koje određuje morfologiju konačnog produkta. Tijekom Ostwaldovog zrenja veće čestice rastu na račun manjih čestica, što znači da se manje čestice postepeno otapaju u matičnoj otopini, te se tako mogu dobiti specifične morfologije, ovisno o reakcijskim uvjetima. Naime, nanočestice imaju različite kristalne ravnine i svaka ravnina posjeduje različitu površinsku energiju. Ravnine s visokom površinskom energijom imaju snažnu tendencija vezanja monomera iz matične otopine s ciljem smanjenja površinske

energije, što dovodi do rasta duž tih ravnina. Konačni produkti su anorganske poluvodičke nanostrukture s anizotropnim morfologijama, kao što su nanožice, nanoštapići, nanodiskovi, nano-poliedri itd. [74] Drugi mehanizam rasta koji se pojavljuje u ovoj vrsti hidrotermalne sinteze jest mehanizam orijentiranog vezivanja. Ovaj mehanizam uključuje spontanu samoorganizaciju susjednih nanokristala, što rezultira rastom kristala dodavanjem krutih čestica koje imaju zajedničku kristalografsku orijentaciju. Povezivanje čestica smanjuje ukupnu energiju uklanjanjem površina, odnosno smanjenjem velike površinske energije koja je posljedica neostvarenih kemijskih veza karakterističnih za nanokristalinične materijale. [74,76]

Budući da hidrotermalna metoda bez prisustva organskih aditiva i matrica omogućava dobivanje nanočestičnog cerijevog oksida visoke čistoće i homogenosti koristeći jednostavnu aparaturu i ekološki prihvatljivo otapalo uz relativno nisku temperaturu i kratko trajanje procesa, odabrana je za metodu pripreme bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida. [8,21,77,78]

## **2.5. Bakrom dopirani cerijev(IV) oksid**

Odabir odgovarajućeg dopanta za pojedinu primjenu jedan je od ključnih koraka za dobivanje materijala optimalnih svojstava. Imajući na umu primjenu u katalizi, posebice oksidaciji hlapivih organskih spojeva, kao logičan izbor nameće se bakar. Bakrov(II) oksid (CuO) jedan je od najistraživanijih nano metalnih oksida te se koristi kao napredni materijal u širokom spektru primjena poput visokotemperaturnih supravodiča, plinskih senzora, katalizatora u reakciji pretvorbe vodenog plina, parnog reformiranja, oksidacije ugljikovog monoksida, itd. [79] Brojni radovi izvješćuju o sinergijskom efektu između bakra i cerija u katalitičkim sustavima Cu-CeO<sub>2</sub> koji rezultira poboljšanom aktivnošću u oksidacijskim reakcijama. [72,80,81]

Materijali na bazi bakra i cerijevog oksida pokazali su se kao dobri katalizatori u brojnim procesima, poput pretvorbe vodenog plina [21,48], oksidacije hlapivih organskih spojeva [54,55,62,82,83] te oksidacije ugljikovog monoksida [77,84,85]. U literaturi se mogu pronaći brojni primjeri istraživanja bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida u kojima se koriste različite metode sinteze i različiti udjeli bakra te proučavaju različite katalitičke primjene. Ono što je zajedničko svim istraživanjima jest da bakar poboljšava svojstva CeO<sub>2</sub>. Naime, ugradnjom iona bakra u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub> dolazi do pojave ekstrinzičnih defekata u strukturi, čime se potencira nastajanje vakancija kisika i pokretljivost kisika unutar kristalne rešetke. Posljedica je poboljšanje katalitičke aktivnosti i selektivnosti za određene procese poput potpune oksidacije

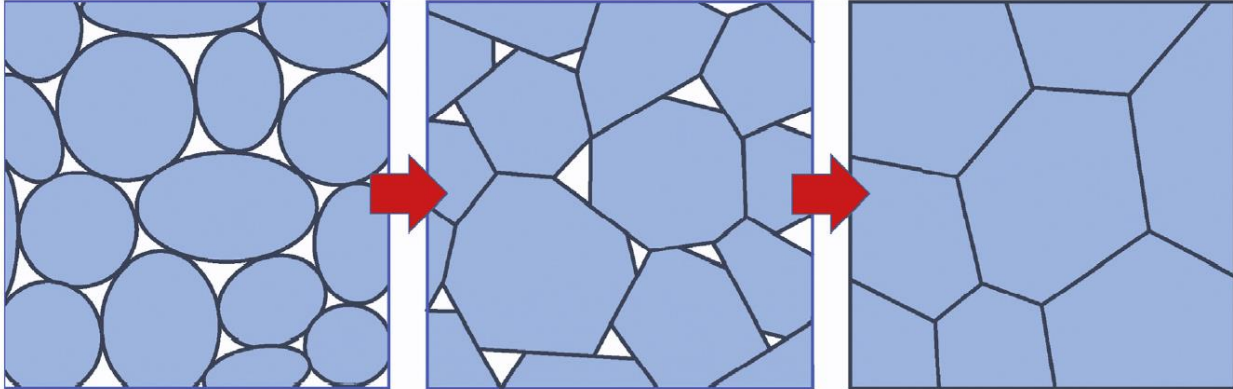
naftalena [55] ili oksidacije ugljikovog monoksida [84,85], povećanje specifične površine, reducibilnosti pri nižim temperaturama [54] i toplinske stabilnosti [86] CeO<sub>2</sub>.

Što se tiče bakrom dopiranog CeO<sub>2</sub> pripremljenog hidrotermalnom metodom, maksimalni proučavani nominalni udio bakra iznosi 20 mol. % [21,77,78] te se većina radova bazira se na dobivanju specifičnih morfologija. Primjerice, Wang i suradnici [87] pripremili su i karakterizirali šuplje CeO<sub>2</sub> nanostrukture s više ljusaka za primjenu u fotokatalizi, dok su Zhang i suradnici proučavali primjenu jednoslojnih i višeslojnih šupljih mikrosfera cerijevog oksida u katalitičkoj oksidaciji ugljikovog monoksida [88]. Većinom se u navedenim istraživanjima koristi hidrotermalna metoda uz pomoć organskih aditiva [21-23,25,35], što je s ekološkog gledišta nepovoljnija vrsta sinteze od hidrotermalne sinteze bez organskih aditiva i matrica, koja je korištena u ovome radu. U ostalim istraživanjima hidrotermalni tretman se koristi kao korak nakon same sinteze; primjerice Jung i suradnici sintetizirali su cerijev oksid s različitim udjelima bakra koprecipitacijskom metodom te zatim hidrotermalno tretirali produkte sinteze kako bi poboljšali njihova katalitička, kemijska i fizikalna svojstva. [85] Može se uočiti kako u literaturi nema sistematskog istraživanja bakrom dopiranog cerijeva oksida pripremljenog hidrotermalnom metodom koje bi obuhvaćalo različite udjele bakra (i iznad 20 mol. %) i pružilo uvid u kemijska, fizikalna i katalitička svojstva te toplinsku stabilnost takvih nanokatalizatora.

## **2.6. Procjena toplinske stabilnosti nanočestičnog cerijeva(IV) oksida**

U većini spomenutih primjena cerijev oksid se koristi u svom nanočestičnom obliku te gotovo sve primjene uključuju povišene temperature; primjerice gorivni članci obično zahtijevaju temperature od oko 600 °C [35], katalitički konverter ima radnu temperaturu iznad 400 °C [89], dok se potpuna oksidacija toluena uz CeO<sub>2</sub> kao katalizator odvija između 400 i 500 °C [9]. Nanočestice su općenito sklone aglomeraciji zbog visoke površinske energije, a pri povišenim temperaturama neminovno dolazi do sinteriranja, odnosno povećanja veličine čestica te smanjenja specifične površine, što negativno utječe na katalitička svojstva materijala. Glavno pitanje je kako povećati toplinsku stabilnost i smanjiti redukciju specifične površine nanočestica cerijevog oksida. Jedno od već spomenutih mogućih rješenja je dopiranje. Nakon pripreve željenog dopiranog materijala, poželjno je provesti procjenu toplinske stabilnosti, odnosno kinetičku analizu rasta zrna nanomaterijala. Rast zrna pretpostavlja unarni sustav sastavljen od nanočestica (zrna) u bliskom kontaktu (slika 11). Do rasta zrna dolazi migracijom granica zrna s

ciljem smanjenja zakrivljenosti i međufazne površine, što dovodi do smanjenja i nestanka manjih zrna, dok veća zrna rastu. Rezultat je povećanje prosječne veličine čestica te smanjenje ukupnog broja zrna.



**Slika 11.** Shematski prikaz procesa rasta zrna. [23]

Kinetičku analizu rasta zrna moguće je provesti korištenjem Lifshitz, Slyozov i Wagner (LSW) teorije [90-92]:

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (1)$$

gdje je  $d_t$  prosječna veličina čestica u vremenu  $t$ ,  $d_0$  početna prosječna veličina čestica kad je  $t = 0$ ,  $t$  je vrijeme,  $k$  je konstanta brzine rasta zrna, a  $n$  je eksponent rasta zrna. Eksperimentalni dio analize obuhvaća toplinsku obradu uzorka na različitim temperaturama s različitim vremenima zadržavanja, te zatim određivanje prosječne veličine čestica. Jednadžba 1 može se preurediti u oblik:

$$d_t = (kt + d_0^n)^{1/n} \quad (2)$$

Pri čemu je  $d_t$  zavisna varijabla,  $t$  nezavisna varijabla,  $d_0$  konstanta, a  $n$  i  $k$  parametri koje je potrebno odrediti utočnjavanjem modela na temelju eksperimentalnih podataka.

Eksponent rasta zrna  $n$  indicira kakav je mehanizam rasta zrna. Iz jednadžbe 1 vidljivo je da viša vrijednost  $n$  implicira spori rast zrna, koji je karakterističan za niske temperature obrade i najvjerojatnije posljedica ograničene pokretljivosti granica, dok niže vrijednosti  $n$  ukazuju na brzi rast zrna karakterističan za visoke temperature. [93] Mnogo autora pokušalo je pripisati određeno fizikalno značenje vrijednosti eksponenta rasta zrna [93-96], međutim objašnjenja nisu usuglašena, a dodatan problem je i što se ista jednadžba koristi za opisivanje procesa

okrupnjavanja koji uključuje drugačije fizikalne pojave od procesa rasta zrna. Naime, okrupnjavanje pretpostavlja binarni sustav koji se sastoji od nanočestica ugrađenih u matricu. Manje nanočestice se otapaju u matrici te se atomi zaostali kao posljedica otapanja prenose difuzijom kroz matricu i ugrađuju u veće čestice. Rezultat je, kao i u slučaju rasta zrna, nestanak manjih čestica i rast većih. Ovaj proces se naziva i Ostwaldovo zrenje. [94] U slučaju procesa okrupnjavanja vrijednosti  $n$  definirane u literaturi i vezane uz određeni mehanizam okrupnjavanja kreću se od 2 do 5 [94,95], dok se u slučaju rasta zrna prvo spominjao samo eksponent 2 koji ukazuje na dvodimenzionalni rast [97], a kasnije su u različitim istraživanjima dobivene vrijednosti od 2 do 10 [98,99]. S vremenom se izgubilo razlikovanje ta dva zasebna procesa, te većina autora upotrebljava pojmove rast zrna i okrupnjavanje kao istoznačnice. Razlog tome je vjerojatno činjenica da većina realnih ili eksperimentalnih uvjeta rasta nanočestica ne odgovara osnovnim postavkama ni procesa okrupnjavanja ni rasta zrna. Preciznije rečeno, vrlo često ne postoji prikladan medij u kojem bi se otapanje i difuzija mogli odvijati kako je potrebno u procesu okrupnjavanja, a također vrlo često nanočestice nisu u tako bliskom kontaktu kako to zahtijeva proces rasta zrna. S obzirom da je jednačba koja opisuje oba procesa suštinski ista, a realan proces je negdje između, na autoru je da odabere koji pojam bolje opisuje njegov sustav. S druge strane, to znači da se ne može jednoznačno pripisati fizikalno značenje vrijednosti eksponenta  $n$ , već on zadržava samo matematičko značenje, tj. što je manji  $n$ , to će biti veća brzina rasta zrna. U ovome radu radi se o nanočesticama u donekle bliskom kontaktu, te nema matrice u kojoj se otapaju, stoga će se u nastavku koristiti pojam rast zrna.

Ovisnost konstante brzine rasta o temperaturi opisuje se Arrheniusovom jednačbom:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

gdje je  $k_0$  predeksponencijalni factor,  $E_a$  energija aktivacije,  $R$  je opća plinska konstanta, a  $T$  je temperature izražena u Kelvinima. Linearizirani oblik Arrheniusove jednačbe omogućava jednostavno određivanje  $E_a$  i  $k_0$  iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\ln k$  o  $1/T$ :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Priprava nanočestica bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

Za sintezu nanočestica cerijeva(IV) oksida korištene su sljedeće kemikalije cerijev(IV) sulfat tetrahidrat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a., Merck, Njemačka,) bakrov(II) sulfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , p.a., Alkaloid AD Skopje, Sjeverna Makedonija) i natrijev hidroksid (NaOH, p.a., Grammol, Hrvatska). Uzorci čistog cerijevog oksida i cerijevog oksida dopiranog s 10, 20, 30, 40 i 50 mol.% bakra pripremljeni su hidrotermalnom metodom u optimalnim uvjetima određenim u preliminarnom istraživanju Kurajice i suradnika [8]. Odgovarajuće množine  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (tablica 3) te 80 mL 8 M otopine NaOH stavljene su u Teflonsku posudu kapaciteta 100 mL, koja je zatim prebačena u autoklav od nehrđajućeg čelika. Autoklav je čvrsto zatvoren i stavljen u peć zagrijanu na 120 °C na 16 sati. Nakon isteka zadanog vremena reakcije, autoklav je ohlađen u vodenoj kupelji, te je dobiveni produkt odvojen od reakcijskog medija procesom dekantiranja. Produkt reakcije ispran je 3 puta demineraliziranom vodom uz korake tretiranja u ultrazvučnoj kupelji 5 minuta i centrifugiranja pri 3500 o/min također 5 minuta, kako bi se osiguralo da je lužina potpuno uklonjena iz uzorka. Talog je nakon toga stavljen u sušionik na sušenje pri 60 °C u trajanju od 24 sata, a kao rezultat je dobiven fini praškasti produkt. Oznake uzoraka s pojedinim nominalnim molarnim udjelom bakra navedene su u tablici 3, te će se navedena nomenklatura koristiti kroz rad. Uzorci čistoga i bakrom dopiranoga  $\text{CeO}_2$  detaljno su analizirani različitim metodama karakterizacije opisanim u idućem potpoglavlju.

**Tablica 3.** Množine cerijevog i bakrovog sulfata korištene u hidrotermalnoj sintezi za dobivanje uzoraka s odgovarajućim nominalnim molarnim udjelom bakra.

Uzorak	$x$ (Cu), mol. %	$n$ ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ), mmol	$n$ ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ), mmol
$\text{CeO}_2$	0	0,8	0
10Cu: $\text{CeO}_2$	10	0,72	0,08
20Cu: $\text{CeO}_2$	20	0,64	0,16
30Cu: $\text{CeO}_2$	30	0,56	0,24
40Cu: $\text{CeO}_2$	40	0,48	0,32
50Cu: $\text{CeO}_2$	50	0,40	0,40



Budući da je ciljana primjena pripremljenog materijala u katalitičkoj oksidaciji hlapivih organskih spojeva koja zahtijeva povišene temperature, toplinska obrada bila je neophodna kako bi se ispravno proveli testovi katalitičke aktivnosti. Temperatura obrade odabrana je na temelju prethodnih istraživanja gdje je maksimalna temperatura postignuta tijekom procesa katalitičke oksidacije toluena kao modelne molekule bila 500 °C [9,10]. Uzorci su stoga toplinski obrađeni pri 500 °C u trajanju od 2 sata u Ivoclar Vivadent Programat P310 peći te detaljno karakterizirani različitim metodama.

U spomenutoj peći provedena je i toplinska obrada u sklopu kinetičke analize rasta zrna. Uzorci su obrađeni pri 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 i 700 °C u trajanju od 15 i 30 minuta, te 1, 2 i 4 sata. 50 mg uzorka odvagano je u keramički lončić te stavljeno u peć prethodno zagrijanu na željenu temperaturu obrade. Nakon isteka odabranog vremena, lončić je izvađen iz peći, a uzorak analiziran rendgenskom difrakcijom na prahu.

## **3.2. Metode karakterizacije pripremljenih nanomaterijala**

### **3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu**

Svi uzorci primarno su karakterizirani rendgenskom difrakcijom na prahu (eng. *X-ray diffraction analysis*, **XRD**) s ciljem određivanja prisutnih kristalnih faza i izračuna veličine kristalita. XRD analiza provedena je većinskim dijelom na uređaju Shimadzu XRD 6000 s CuK $\alpha$  zračenjem pri naponu od 40 kV i struji od 30 mA. Difraktogrami su dobiveni u koračnom načinu rada u rasponu kutova od 20 do 105 °2 $\theta$ , s korakom od 0,02 °2 $\theta$  i zadržavanjem po koraku od 0,6 sekundi. Dio uzoraka za kinetičku analizu rasta zrna analiziran je na uređaju Malvern Panalytical Empyrean Series 3 u istom rasponu kutova. Veličine kristalita izračunate su pomoću Scherrerove jednadžbe [100]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

gdje je  $d$  veličina kristalita izražena u nm,  $k$  je konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu te iznosi 0,94 za sferične kristalite kubične simetrije,  $\lambda$  je valna duljina CuK $\alpha$  zračenja koja iznosi 0.15405 nm,  $\theta$  je Braggov kut difrakcijskog maksimuma s ravnine (220), a  $\beta$  je širina na pola visine spomenutog difrakcijskog maksimuma korigirana za instrumentalno proširenje. Iako

difrakcijski maksimum s ravnine (220) nije onaj najjačeg intenziteta, odabran je za izračun veličine kristalita zbog toga što je u svim dobivenim difraktogramima bio najbolje definiran budući da nije došlo do njegovog preklapanja s drugim difrakcijskim maksimumima. Kao instrumentalno proširenje uzeta je vrijednost širine na pola visine (220) difrakcijskog maksimuma uzorka cerijeva(IV) oksida žarenog pri 1000 °C 4 sata. Za uređaj Shimadzu XRD 6000 instrumentalno proširenje iznosilo je 0,21 °2θ, dok je za Malvern Panalytical Empyrean Series 3 dobivena vrijednost 0,14 °2θ. Parametar jedinične ćelije kubične kristalne rešetke (*a*) cerijeva(IV) oksida određena je iz difraktograma toplinski obrađenih uzoraka pomoću Unitcell programa, dok je kod neobrađenih uzoraka velika širina difrakcijskih maksimuma onemogućavala precizno očitavanje kuta potrebno za smisljeno određivanje konstante *a*.

### 3.2.2. Elektronska mikroskopija

#### 3.2.2.1. SEM

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*, **SEM**) korištena je za određivanje površinskih svojstava i grube morfologije neobrađenih uzoraka. Mikrografije su snimane na uređaju Tescan Vega 3 pri naponu od 10 kV. Uzorci su pričvršćeni na nosač uzorka pomoću dvostrane ugljične vodljive trake te obloženi slojem zlata i paladija pomoću Quorum SC 7620 neparivača.

#### 3.2.2.2. STEM, EELS i EDS

Morfologija neobrađenih i toplinski obrađenih uzoraka (500 °C, 2 sata) ispitivana je metodom pretražne transmisijske elektronske mikroskopije (eng. *scanning transmission electron microscopy*, **STEM**), koja je puno pogodnija za analizu nanočestičnih materijala od SEM metode. Praškasti uzorak nanesen je direktno na mrežicu od nikla te analiziran pri naponu od 80 kV na uređaju Jeol ARM 200 CF. Dobivene mikrografije analizirane su ImageJ programom [101]. Navedeni uređaj posjeduje i Gatan Quantum ER sustav za spektroskopiju gubitka energije elektrona (eng. *electron energy loss spectroscopy*, **EELS**) te Jeol Centurio 100 mm<sup>2</sup> SDD detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (eng. *energy dispersive X-ray spectrometry*, **EDS**), koji su omogućili elementnu analizu uzoraka.

### 3.2.3. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme

Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (eng. *inductively coupled plasma mass spectrometry*, **ICP-MS**) korištena je za određivanje omjera bakra i cerija u uzorcima. Oko 5 mg svakog uzorka otopljeno je u 1 mL koncentrirane otopine HNO<sub>3</sub>:HCl u omjeru 4:1 te zatim razrijeđeno do faktora razrjeđenja 1:2000 pomoću 3 mas. % otopine HNO<sub>3</sub>. Dobivene otopine analizirane su na uređaju Agilent ICP-MS 7800. Molarni omjeri bakra i cerija izračunati su iz dobivenih masenih koncentracija.

### 3.2.4. Spektroskopske metode

Osim prethodno spomenutih EELS i EDS spektroskopskih metoda, u istraživanju su korištene još dvije metode: rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*, **XPS**) i UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (eng. *UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy*, **UV-Vis DRS**).

#### 3.2.4.1. XPS

Oksidacijska stanja bakra i cerija u uzorcima CeO<sub>2</sub> i 40Cu:CeO<sub>2</sub>, kao i količine bakra i cerija prisutne u svim dopiranim uzorcima, određeni su rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom na SPECS spektrometru opremljenom s monokromatskim izvorom rendgenskog zračenja (AlK $\alpha$  linija, 1486,74 eV) i analizatorom elektrona Phoibos MCD 100. Za dekonvoluciju eksperimentalnih krivulja korištena je mješovita Gauss-Lorentzova funkcija sa Shirleyevom metodom za korekciju bazne linije.

#### 3.2.4.2. UV-Vis DRS

UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija provedena je s ciljem određivanja širine zabranjene zone čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida. Mjerenja su provedena pomoću Ocean Insight QE Pro High-Performance spektrometra opremljenog integrirajućom sferom za refleksiju, dok je barit (BaSO<sub>4</sub>) korišten kao standard bjeline. Izmjereni spektri transformirani su u Kubelka-Munk funkcije [102]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (6)$$

gdje je  $F(R_\infty)$  Kubleka-Munk funkcija koja je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu ( $\alpha$ ), a  $R_\infty$  je reflektancija beskonačno debelog uzorka koja se računa prema formuli:

$$R_\infty = \frac{R_{uzorak}}{R_{standard}} \quad (7)$$

Širina zabranjene zone ( $E_g$ ) određena je iz Taucovog grafičkog prikaza, odnosno grafičke ovisnosti  $[F(R)hv]^n$  o energiji fotona ( $E = hv$ ), gdje  $n$  iznosi 2 za direktni te  $\frac{1}{2}$  za indirektni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu,  $h$  je Planckova konstanta, a  $v$  je frekvencija, definirana kao kvocijent brzine svjetlosti ( $c$ ) i valne duljine korištenog zračenja ( $\lambda$ ). [102] Linearni dijelovi dobivenih krivulja ekstrapolirani su na apscisu te je energija koja odgovara zabranjenoj zoni određena sjecištem pravca i apscise.

### 3.2.5. Adsorpcija

Mjerenja fizisorpcije dušika provedena su s ciljem određivanja specifične površine te raspodjele veličina pora, dok su kemisorpcijska mjerenja uz vodik kao redukcijsko sredstvo poslužila za određivanje temperature maksimalne brzine redukcije pripremljenih uzoraka i uzoraka toplinski obrađenih pri 500 °C 2 sata.

#### 3.2.5.1. Fizisorpcija

$N_2$  adsorpcijsko-desorpcijske izoterme tek pripremljenih uzoraka snimljene su na Micromeritics ASAP-2000 uređaju pri temperaturi od 77 K. Uzorci su prethodno otplinjavani pri 100 °C u dinamičkom vakuumu od 7 mPa kako bi se uklonile bilo kakve potencijalno adsorbirane tvari. Analiza prikupljenih podataka provedena je u ASiQWin 5.0 softveru. Specifična površina ( $S_{BET}$ ) izračunata je pomoću Brunauer-Emmet-Teller (BET) modela u rasponu relativnih tlakova  $0,06 \leq p/p_0 \leq 0,20$ . Za izračunavanje ukupnog volumena pora primijenjeno je Gurvichovo pravilo pri  $p/p_0 = 0,97$ . [103] Funkcionalna teorija nelokalne gustoće (eng. *nonlocal density functional theory*, NLDFT) za cilindrične pore korištena je za određivanje raspodjele veličina pora iz desorpcijske grane izoterme, uz siliku kao modelni adsorbens i dušik pri 77 K kao adsorbat. Mjerenja za uzorke toplinski obrađene pri 500 °C 2 sata provedena su na uređaju Quantachrome Autosorb iQ3. Uzorci su otplinjavani pri 150 °C u dinamičkom vakuumu 12 sati. Analiza rezultata odrađena je u već spomenutom softveru s razlikama što je u BET modelu korišten raspon relativnih tlakova  $0,10 \leq p/p_0 \leq 0,25$ , dok je za izračunavanje ukupnog

volumena pora manjih od 40 nm na temelju Gurvichovog pravila korišten  $p/p_0 = 0,95$ . Raspodjela veličina pora određena je na temelju NLDFT teorije za cilindrične pore iz adsorpcijske grane izoterma, uz silicijev dioksid kao modelni adsorbens i dušik pri 77 K kao adsorbat.

### 3.2.5.2. Kemisorpcija

Temperaturno programirana redukcija vodikom (eng. *temperature programmed reduction by hydrogen*, H<sub>2</sub>-TPR) izvršena je na Quantachrome autosorb IQ instrumentu s detektorom toplinske vodljivosti. Redukcijski plin sastojao se od mješavine 5 vol. % H<sub>2</sub> u N<sub>2</sub> s volumnim protokom od 30 mL min<sup>-1</sup>. Proces redukcije proveden je u intervalu od sobne temperature do 600 °C uz brzinu zagrijavanja od 5 °C min<sup>-1</sup>. Temperaturni interval je odabran na temelju ciljane katalitičke primjene u reakcijama ispod 500 °C. Bakrov(II) oksid (CuO) korišten je kao standard za izračun potrošnje H<sub>2</sub>.

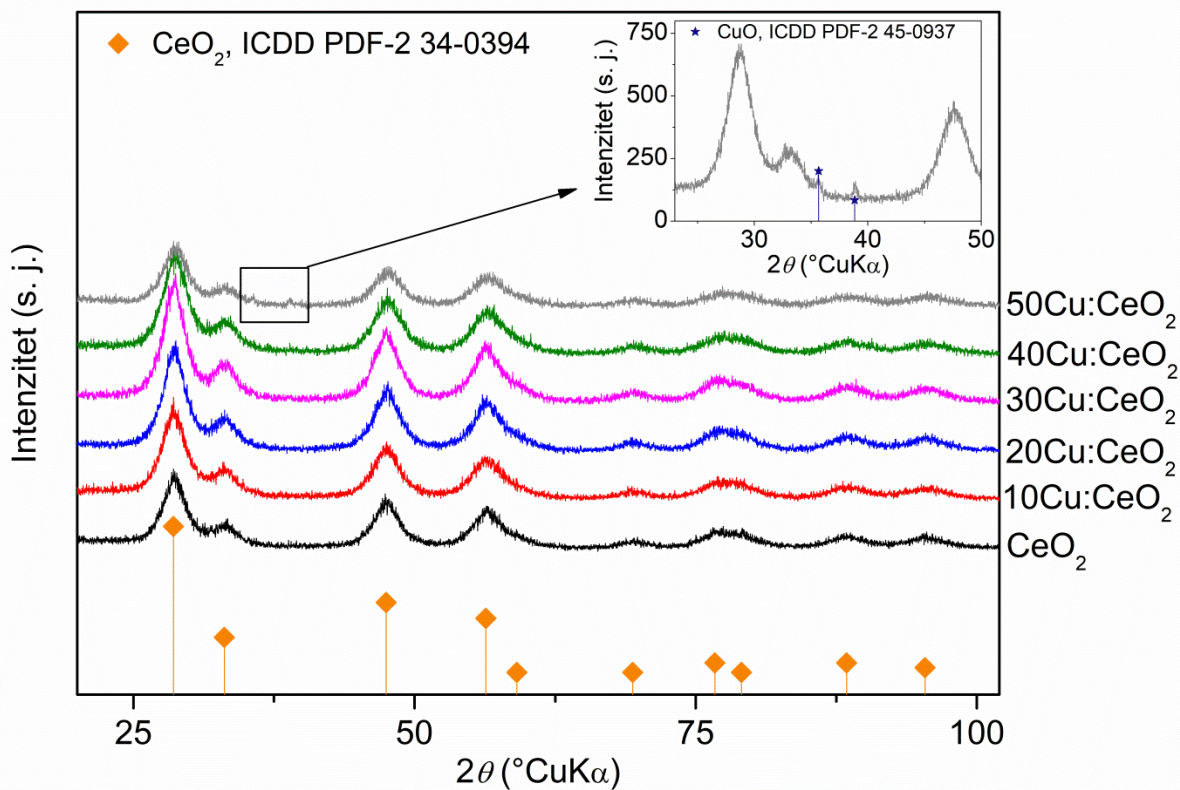
### 3.2.6. Katalitičko testiranje

Katalitička aktivnost uzoraka čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida u katalitičkoj oksidaciji hlapivih organskih spojeva testirana je u integralnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora unutarnjeg promjera 7 mm pri atmosferskom tlaku. Kao modelni VOC korištena je mješavina benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (eng. *benzene, toluene, ethylbenzene, xylene*, BTEX). 0,05 g praškastog katalizatora stavljeno je unutar reaktora između dva čepa od SiO<sub>2</sub> vune. Mrtvi volumeni na oba kraja sloja katalizatora ispunjeni su inertnim SiO<sub>2</sub> umetcima kako bi plinska smjesa zagrijala prije nego što dođe do sloja katalizatora. Plinska smjesa sastojala se od 52,1 ppm benzena, 52,4 ppm toluena, 49,9 ppm etilbenzena i 55,4 ppm o-ksilena u dušiku (Messer Croatia Plin d.o.o) volumnog protoka 80 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> i zraka kao oksidansa (SOL Group, Monza, Italija) s volumnim protokom od 12 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Brzine protoka plina regulirane su regulatorima masenog protoka (MFC 4800 Series, Brooks), dok je temperatura reaktora kontrolirana pomoću termokontrolera (serija TC208) spojenog na termopar smješten unutar reaktora i grijača oko reaktora. *Online* plinski kromatograf (GC-2014, Shimadzu) opremljen plameno-ionizacijskim detektorom i RTX-WAX kolonom (1 μm) korišten je za određivanje koncentracije BTEX u efluentu reaktora.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Karakterizacija sintetiziranih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

Pripremljeni uzorci bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida prvo su karakterizirani rendgenskom difrakcijskom analizom kako bi se utvrdio njihov fazni sastav. Na slici 12 prikazani su difraktogrami uzoraka čistog  $\text{CeO}_2$  i  $\text{CeO}_2$  dopiranog s 10, 20, 30, 40 i 50 mol. % bakra. Može se uočiti kako su kod svih uzoraka prisutni difrakcijski maksimumi koji odgovaraju cerijevom(IV) oksidu (ICDD PDF-2 34-0394), dok se kod uzorka s 50 mol. % bakra uočavaju i maksimumi niskog intenziteta koji odgovaraju bakrovom(II) oksidu (ICDD PDF Br. 45-0937). S obzirom da je došlo do pojave nove faze, uzorak s 50 mol. % Cu isključen je iz daljnjeg istraživanja te je zaključeno da je 40 mol. % Cu maksimalni nominalni udio bakra u šarži hidrotermalne sinteze pri kojem još uvijek ne dolazi do pojave dodatnih faza.



**Slika 12.** Difraktogrami uzoraka čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida. Umetak prikazuje uvećano područje pojave difrakcijskih maksimuma bakrovog(II) oksida na uzorku 50Cu: $\text{CeO}_2$ .

Velika širina difrakcijskih maksimuma ukazuje na malu veličinu kristalita, no istovremeno onemogućuje smislen izračun parametara jedinične ćelije. Međutim, nije uočen pomak difrakcijskih maksimuma s dodatkom bakra. Veličine kristalita izračunate su pomoću Scherrerove jednadžbe, a rezultati su prikazani u tablici 4. Veličine kristalita svih uzoraka su ispod 4 nm, što je bez presedana za ovu metodu pripreve. Iako su razlike u veličinama kristalita između uzoraka neznatne, posebno uzimajući u obzir pogrešku primijenjene metode, uočljiv je trend smanjenja veličine s povećanjem količine bakra u uzorcima. Dobiveni rezultati odgovaraju literaturnim rezultatima jer većina radova o cerijevom oksidu dopiranom bakrom izvještava o smanjenju veličine kristalita s povećanjem koncentracije bakra. [48,55,59,62,104] Prema Arandi i suradnicima [55], smanjenje veličine kristalita CeO<sub>2</sub> s povećanjem udjela bakra posljedica je utjecaja heteroatoma na proces kristalizacije cerijevog oksida. Iz izostanka dodatnih faza te smanjenja veličine kristalita s dodatkom bakra može se zaključiti da bakar ulazi u kristalnu rešetku cerijevog oksida.

**Tablica 4.** Veličine kristalita izračunate pomoću Scherrerove jednadžbe ( $d_{XRD}$ ), veličine čestica dobivene analizom TEM mikrografija ( $d_{STEM}$ ) te molarni udjeli bakra prema ICP-MS i EDS analizama za pripremljene uzorke čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida.

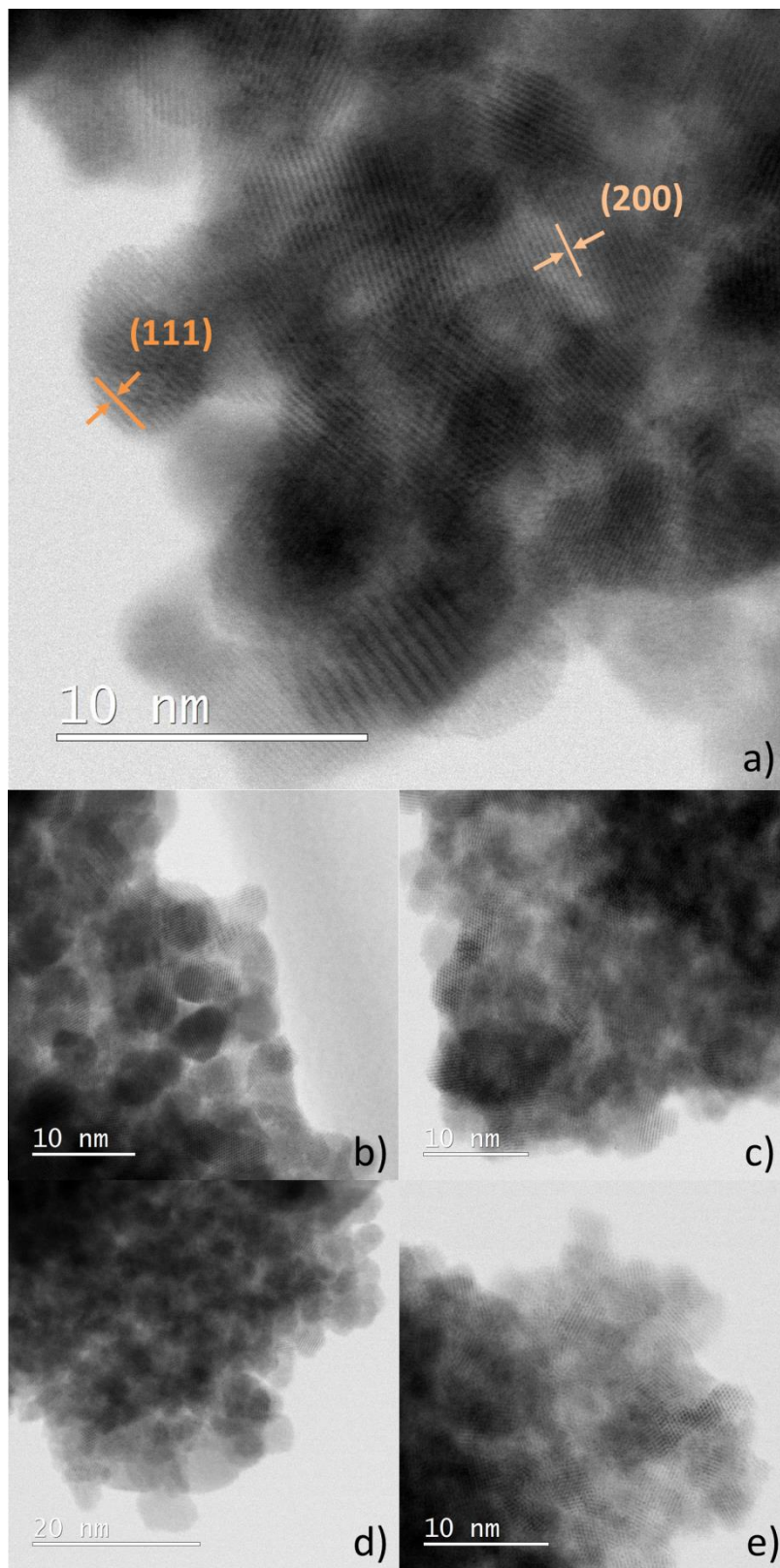
Uzorak	$x(Cu)_{ICP-MS}$ , mol. %	$x(Cu)_{EDS}$ , mol. %	$d_{XRD}$ , nm	$d_{STEM}$ , nm
CeO <sub>2</sub>	0,4	-	3,7 ± 0,1	6,0 ± 1,0
10Cu:CeO <sub>2</sub>	4,7	1,7	3,5 ± 0,1	4,9 ± 0,5
20Cu:CeO <sub>2</sub>	7,1	5,1	3,3 ± 0,1	4,3 ± 0,8
30Cu:CeO <sub>2</sub>	7,9	6,3	3,3 ± 0,1	4,2 ± 0,7
40Cu:CeO <sub>2</sub>	12,4	11,3	3,2 ± 0,1	3,8 ± 0,5

Kako bi se stekao uvid u stvarnu količinu bakra u kristalnoj rešetki CeO<sub>2</sub>, provedena je ICP-MS analiza pripremljenih uzoraka (tablica 4). Iznenadujuće, ICP-MS analiza pokazala je da je udio bakra u uzorcima daleko niži od nominalnog udjela. Usporedba dobivenih rezultata s literaturnim izvorima otežana je raznolikošću metoda sinteze. Nije pronađeno istraživanje koje bi bilo u potpunosti usporedivo s ovim, ali u većini studija maksimalna količina bakra koja se mogla



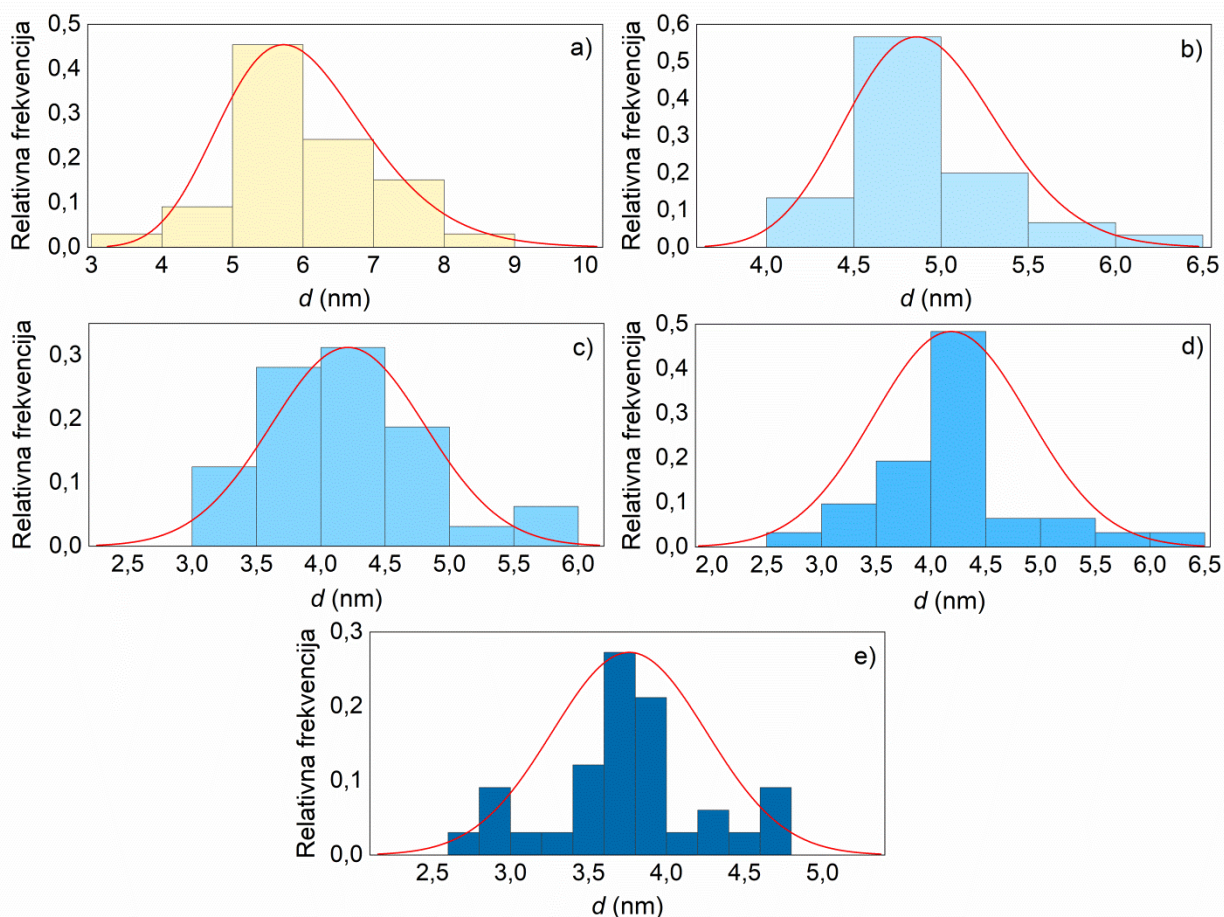
ugraditi u kristalnu rešetku cerijevog oksida bez pojave dodatnih faza je oko 30 mol. %. [61,62] Što se hidrotermalne metode tiče, maksimalni nominalni udio je 20 mol. % Cu. [21,77] U okviru spomenutih istraživanja uglavnom se ne utvrđuje stvarni udio, već se upotrebljavaju samo podaci o nominalnim udjelima dopanata. Uspoređuju li se nominalni udjeli, ovo istraživanje predstavlja presedan u istraživanju bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida budući da u uzorku s nominalnim udjelom od 40 mol. % Cu nije došlo do pojave dodatnih faza. Mala količina bakra pronađena u uzorku čistog cerijevog(IV) oksida najvjerojatnije je posljedica onečišćenja prilikom pripreme uzorka te se može smatrati eksperimentalnom pogreškom.

STEM i EDS analize provedene su s ciljem određivanja veličine čestica, morfologije i elementarnog sastava uzoraka. STEM mikrografije (slika 13) pokazuju da se svi uzorci sastoje od finih nanokristaliničnih aglomerata, što je i očekivano zbog težnje nanočestica da smanje svoju površinsku energiju. Dobivene nanočestice imaju sferičnu morfologiju i prosječnih su veličina nešto većih od veličina kristalita dobivenih Scherrerovom jednadžbom (tablica 4). Čestice se mogu sastojati od više od jednog kristalita, ali to u ovom istraživanju nije slučaj. Naime, na svakoj čestici vidljive su linije, tzv. rese (eng. *fringes*) koje su posljedica međudjelovanja elektrona transmitiranih kroz kristal te valova difraktiranih s mrežnih ravnina kristala. U slučaju vrlo tankog uzorka, kakav i mora biti za kvalitetnu TEM analizu, tamne linije mogu se interpretirati kao atomi, a svijetle linije kao međuatomi prostor. Prema tome, prisutnost resa potvrđuje kristaliničnu prirodu pripremljenih materijala, dok udaljenost resa odgovara udaljenosti mrežnih ravnina kristala. Na mikrografijama svih uzoraka vidljivo je da rese ne mijenjaju orijentaciju unutar jedne čestice, ali su nasumično orijentirane kada se razmatra više čestica, što bi ukazivalo da jedna čestica dogovara jednom kristalitu. Dominantne međuplošne udaljenosti određene analizom mikrografija su  $0,31 \pm 0,01$  nm i  $0,27 \pm 0,01$  nm (slika 13a), te odgovaraju ravninama (111) i (200) kubične fluoritne kristalne strukture CeO<sub>2</sub>.



**Slika 13.** STEM mikrografije uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida.

Prosječne veličine čestica izračunate su iz STEM mikrografija kao srednja vrijednost 30 analiziranih čestica te pokazuju jasan trend smanjenja veličine s povećanjem udjela bakra (tablica 4). Raspodjele veličina čestica na temelju spomenutih 30 analiziranih čestica prikazane su na slici 14. Čisti  $\text{CeO}_2$  posjeduje najširu raspodjelu veličina čestica, dok najužu ima uzorak s najvećom količinom bakra. S obzirom da se pri analizi STEM mikrografija doista vide čestice, dok se Scherrerova metoda bazira na brojnim pretpostavkama, može se ustvrditi da razlike između veličina određenih Scherrerovom metodom i analizom mikrografija nastaju zbog nedostataka Scherrerove metode. Dziembaj i suradnici [62] primijetili su jednako odstupanje i zaključili da je točnost Scherrerove metode veća za manje kristalite. Isti zaključak može se izvesti na temelju rezultata ovog istraživanja.

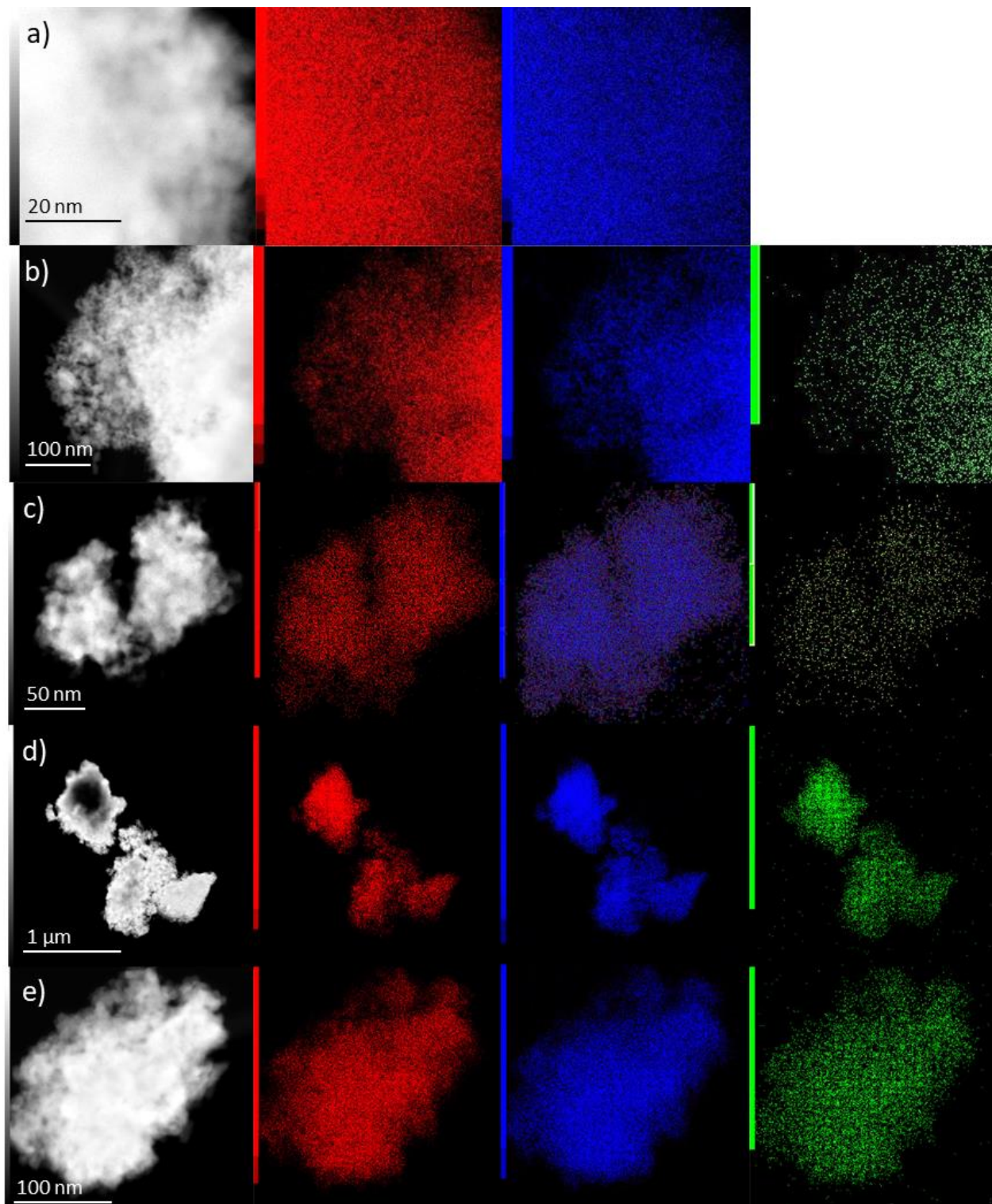


**Slika 14.** Raspodjele veličina čestica uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida određenih iz STEM mikrografija na temelju 30 analiziranih čestica.

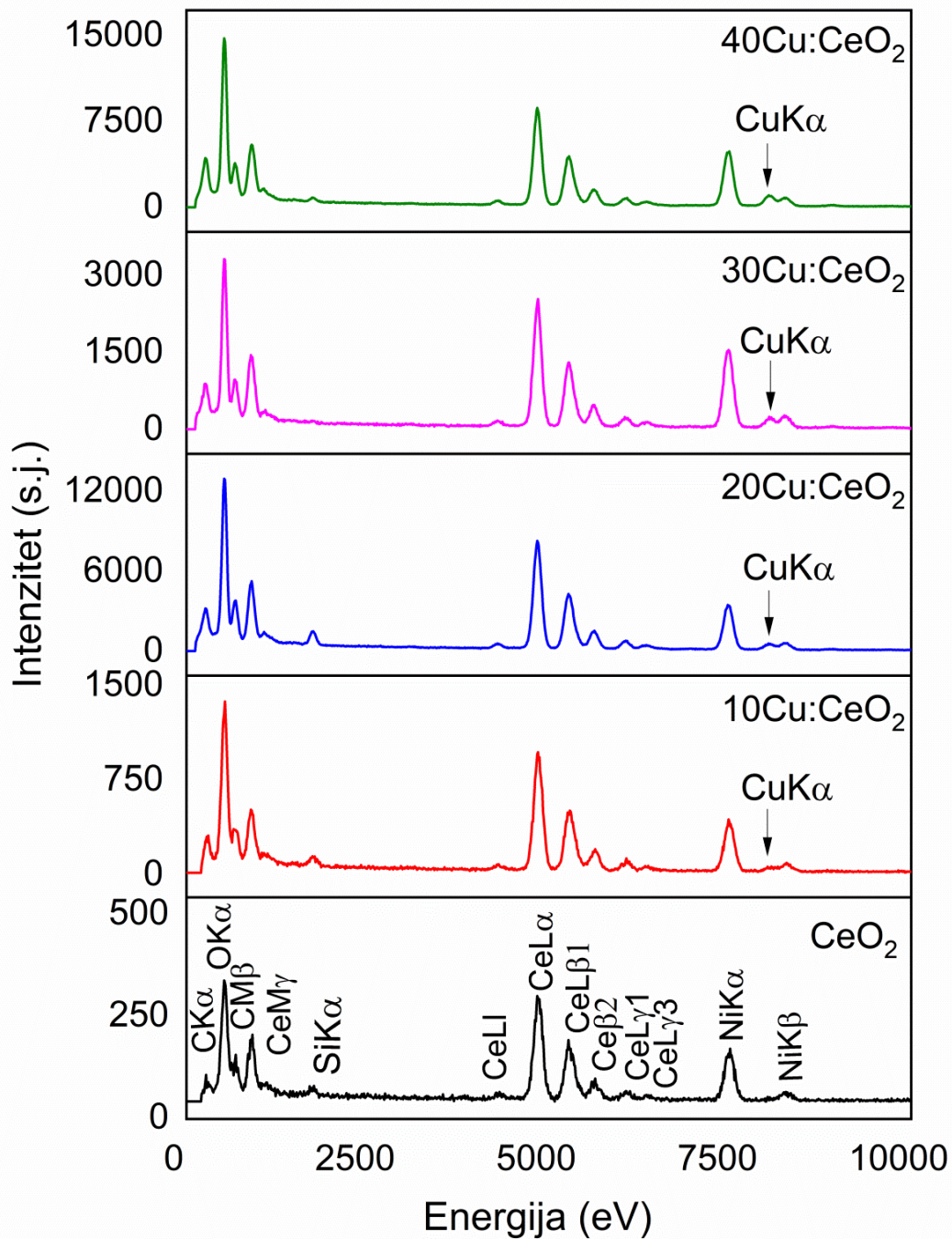
Odsutnost sekundarnih faza u difraktogramima svih uzoraka, trend smanjenja veličine čestica te čak i promjena boje uzoraka iz žute za čisti  $\text{CeO}_2$  do sve tamnije smeđe s povećanjem udjela bakra u uzorcima, ukazuju na ulazak bakra u kristalu rešetku cerijevog oksida, tj. stvaranje čvrste otopine. Kako bi se dodatno potvrdio jednofazni karakter ispitivanih uzoraka i dobio uvid u raspodjelu kemijskih elemenata u uzorcima, provedeno je EDS mapiranje. Rezultati prikazani na slici 15 pokazuju da se čisti uzorak sastoji samo od iona cerija i kisika, dok svi dopirani uzorci pokazuju dodatnu prisutnost iona bakra. Raspodjela spomenutih iona u uzorcima je homogena, što može poslužiti kao dodatni dokaz da je bakar doista ugrađen u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$ .

Za izračunavanje udjela bakra korišteni su EDS spektri (slika 16), rezultati su dati u tablici 4. Rezultati EDS analize su kompatibilni s ICP-MS analizom: prisutnost bakra potvrđena je u svim dopiranim uzorcima te udio bakra u uzorcima raste s povećanjem nominalnog udjela. Međutim, kao što je utvrđeno ICP-MS analizom, u svim dopiranim uzorcima udio bakra je daleko manji od nominalnog.

Na temelju obje metode korištene za određivanje omjera bakra i cerija u uzorcima, ICP-MS i EDS, sa sigurnošću se može reći da se samo dio bakra ugrađuje u rešetku cerijevog oksida tijekom hidrotermalne sinteze. Ostatak bakra je ostao u otopini i eliminiran je iz uzoraka tijekom postupka ispiranja. Iako se količina bakra u uzorcima povećava s povećanjem njegovog nominalnog udjela, udio bakra ugrađenog u kristalnu rešetku u odnosu na njegov nominalni udio se smanjuje. Za svaki  $\text{Ce}^{4+}$  ion koji je zamijenjen  $\text{Cu}^{2+}$  ionom trebala bi nastati jedna vakancija kisika, a za stvaranje svakog takvog defekta u kristalnoj strukturi treba uložiti energiju. Vanpoucke i suradnici [105] istraživali su ugradnju aliovalentnih dopanata u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$  koristeći *ab-initio* funkcionalnu teoriju gustoće (DFT). Otkrili su da je u slučaju  $\text{CeO}_2$  dopiranog bakrom energija stvaranja defekata vrlo visoka i raste s koncentracijom dopanta, što sustav čini nestabilnim. Iz tablice 4 vidi se da je udio bakra u uzorcima s nominalnim udjelima 20 i 30 mol. % Cu vrlo sličan, što se odražava i na veličine kristalita, tj. čestica. Međutim, u nastavku će biti pokazano kako postoji razlika između tih uzoraka u ostalim svojstvima, što sugerira da čak i male promjene u količini bakra mogu promijeniti određena svojstva  $\text{CeO}_2$ .



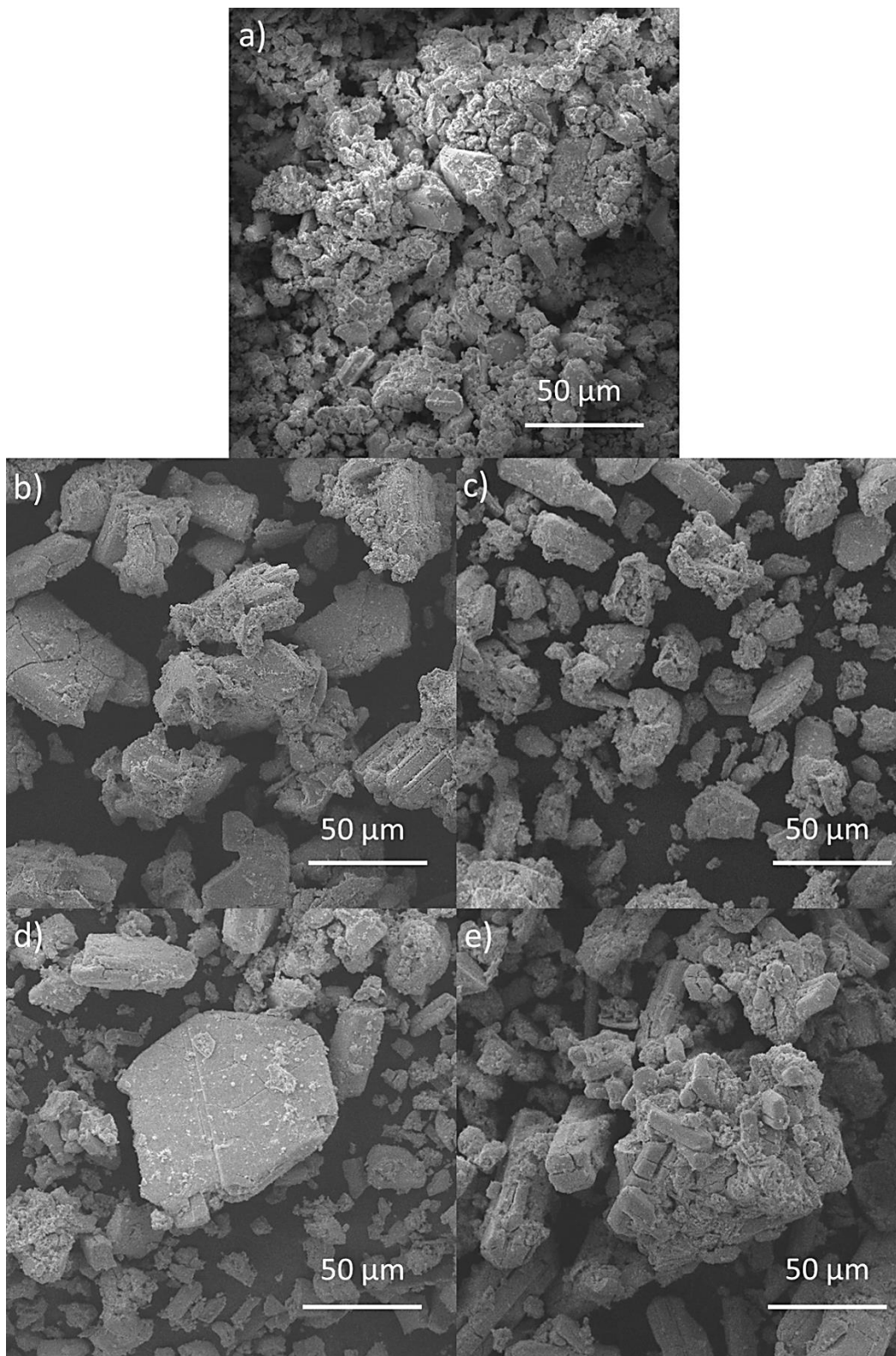
**Slika 15.** TEM-EDS mapiranje uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida. Crvena boja predstavlja cerij, plava predstavlja kisik, a zelena predstavlja ione bakra u uzorcima.



**Slika 16.** EDS spektri uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida.

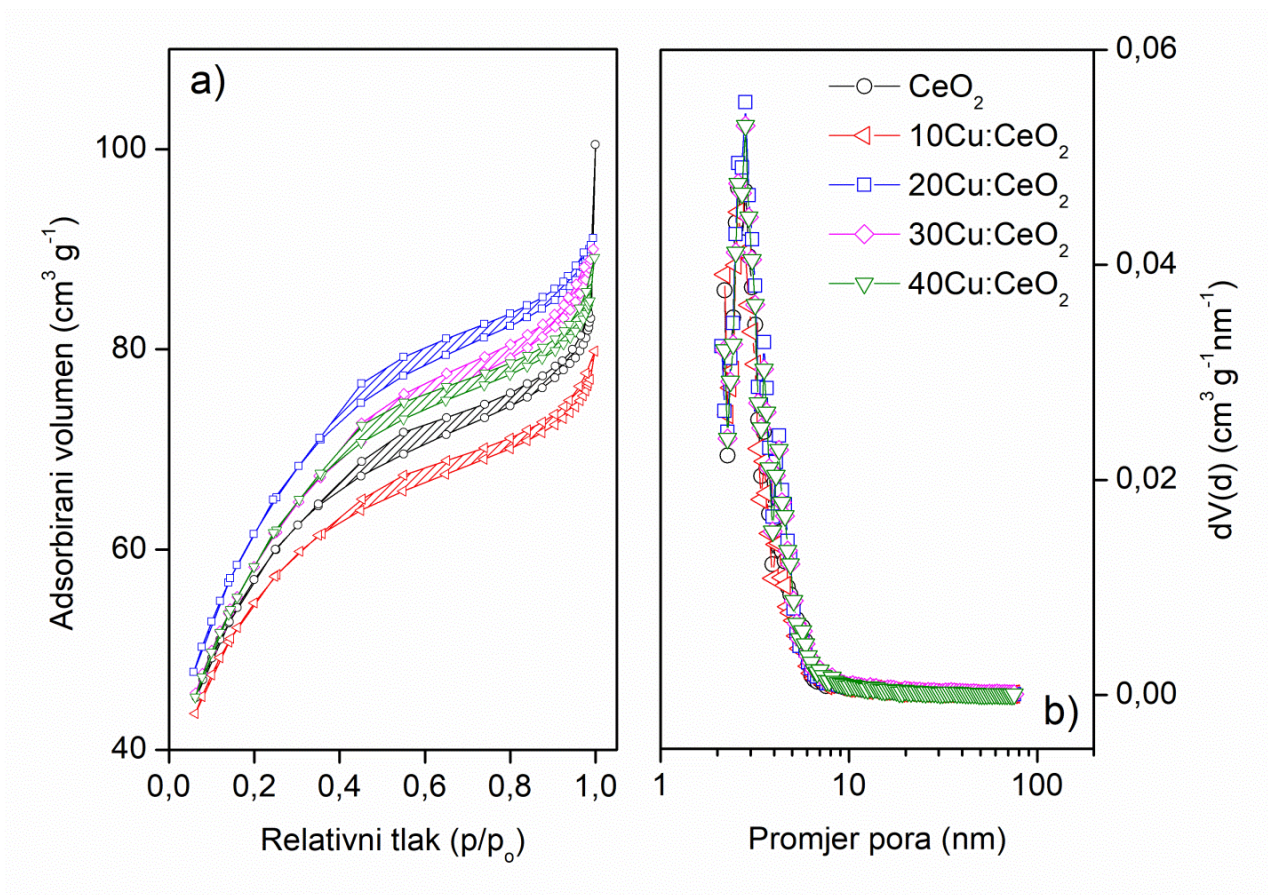
Iako klasična SEM analiza nema dovoljnu razlučivost da bi se mogle uočiti nanočestice, ipak je provedena kako bi se dobio uvid u morfologiju dobivenih praškastih uzoraka. Na slici 17 uočljivi su aglomerati čestica koji posjeduju određenu poroznost, dok su posebice kod uzorka s 40 mol. % Cu prisutne i štapičaste strukture. U literaturi se navodi kako se hidrotermalnom metodom u izrazito alkalnim uvjetima mogu dobiti štapičaste strukture cerijeva(IV) oksida [106,107], što odgovara uvjetima korištenima u ovom radu. Međutim u navedenim literaturnim radovima štapičaste strukture vidljive su i na nanometarskoj razini, što u ovom radu nije slučaj, budući da su STEM analizom jasno vidljivi aglomerati sferičnih nanočestica. Može se pretpostaviti da u slučaju uzorka s 40 mol. % Cu, budući da ima najmanju veličinu čestica koje su tim više sklone aglomeraciji, oblik štapića omogućuje postizanje energetski najpovoljnijeg stanja formiranih aglomerata.

Slika 18a prikazuje dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme pripremljenih uzoraka čistog i Cu dopiranog CeO<sub>2</sub>. Svi uzorci pokazuju slične izoterme, koje prema IUPAC-ovoj klasifikaciji pripadaju tipu IV s H3 petljom histereze. Ova vrsta izoterme karakteristična je za mezoporozne materijale i ukazuje na stvaranje čestičnih agregata. [103,108] Slika 18b prikazuje dobivene raspodjele veličina pora, koje su vrlo uske i homogene, u rasponu od 2,6 do 2,8 nm za sve ispitivane uzorke. Parametri poroznosti prikazani su u tablici 5. Usporedbom NLDFT kumulativnog volumena pora za pore manje od 5 nm ( $V_{(\leq 5\text{nm})}$ ) s ukupnim volumenom pora ( $V_{\text{ukupni}}$ ), može se vidjeti da većina volumena pora potječe od pora promjera ispod 5 nm. Zbog male veličine čestica, specifične površine ( $S_{\text{BET}}$ ) svih uzoraka su vrlo velike i kreću se između 196 i 222 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Zbog velike površine, odnosno velike površinske energije nanočestice teže agregaciji ili aglomeraciji te je njihova specifična površina, pored veličina nanočestica, rezultat i ovih procesa. [108] Stoga zbog agregacije i aglomeracije čestica, kao i različite polidisperznosti uzoraka (slika 14), što može rezultirati različitom poroznošću agregata, dobivene specifične površine ne prate izračunate veličine čestica. Slične vrijednosti  $S_{\text{BET}}$  svih uzoraka ukazuju da dodatak bakra nema značajan utjecaj na specifičnu površinu CeO<sub>2</sub>.



**Slika 17.** SEM mikrografije uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida.



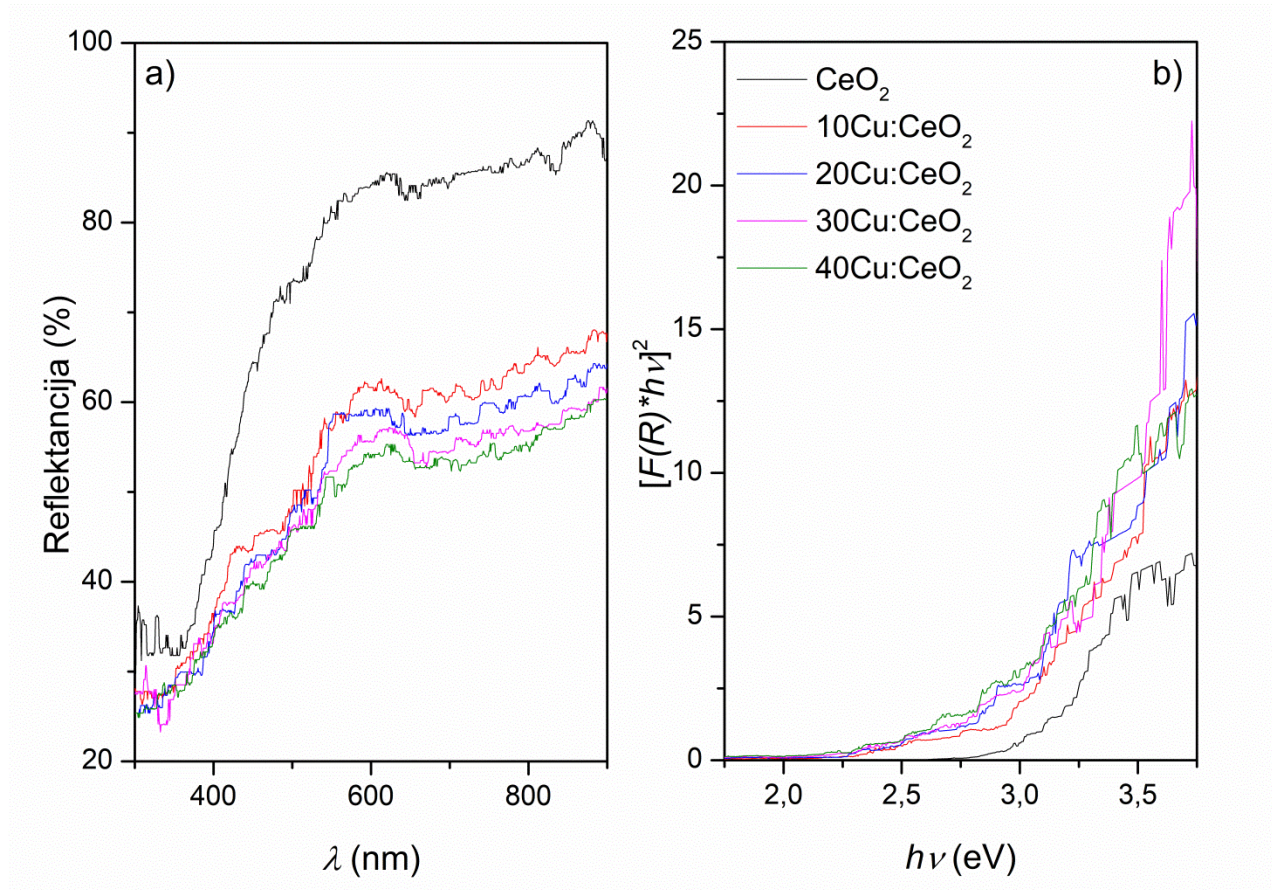


**Slika 18.** N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme (a) i raspodjela veličina pora (b) pripremljenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida.

**Tablica 5.** Parametri poroznosti pripremljenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida.

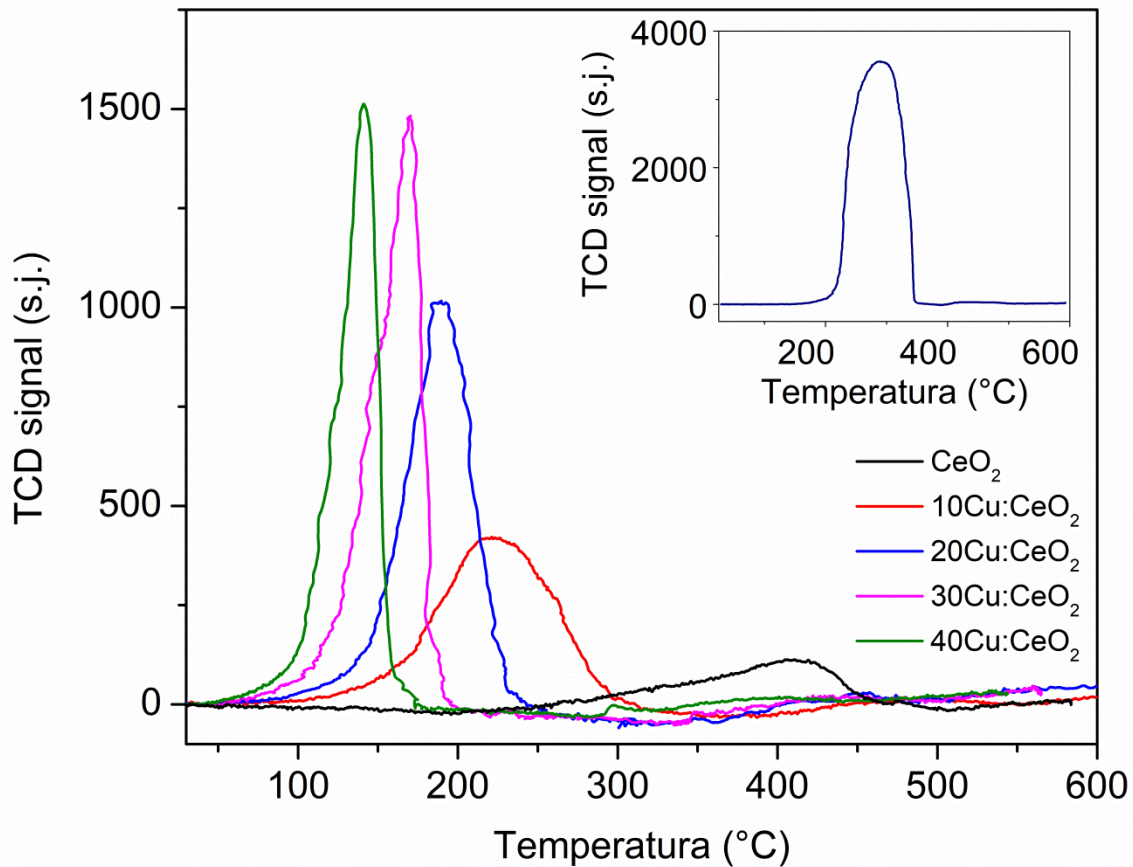
Uzorak	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{(\leq 5\text{nm})}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ukupni}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Veličina pora, nm	Pogreška, %
<b>CeO<sub>2</sub></b>	$204,9 \pm 1,2$	0,10	0,12	2,7	0,11
<b>10Cu:CeO<sub>2</sub></b>	$195,9 \pm 1,4$	0,09	0,12	2,6	0,10
<b>20Cu:CeO<sub>2</sub></b>	$222,0 \pm 0,9$	0,11	0,14	2,8	0,12
<b>30Cu:CeO<sub>2</sub></b>	$210,4 \pm 0,9$	0,10	0,13	2,8	0,12
<b>40Cu:CeO<sub>2</sub></b>	$211,0 \pm 0,7$	0,10	0,13	2,8	0,12

UV-Vis DRS spektri te Taucovi grafički prikazi za uzorke čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida prikazani su na slici 19, dok su dobivene širine zabranjene zone dane u tablici 6. Širina zabranjene zone čistog makročestičnog cerijevog(IV) oksida navedena u literaturi je oko 3,16 eV [109,110], što odgovara valnim duljinama na granici UV i Vis spektra. Navedeno je vidljivo iz spektara na slici 19a, gdje reflektancija poprima niske vrijednosti pri nižim valnim duljinama za sve uzorke, što označava jaku apsorpciju u tom području. Apsorpcija je u slučaju stehiometrijskog CeO<sub>2</sub> praćena direktnim prijelazom elektrona iz O 2p valentne vrpce u praznu Ce 4f vrpcu (slika 2a) [12,111,112], zbog čega su kod Taucovog grafičkog prikaza (slika 19b) prikazane samo ovisnosti za direktni prijelaz, tj. ovisnost  $[F(R)hv]^2$  o  $hv$  za sve uzorke. Iz rezultata u tablici 6 vidljivo je da je širina zabranjene zone u slučaju nanočestičnog uzorka CeO<sub>2</sub> (2,97 eV) manja od literaturne vrijednosti za makročestice CeO<sub>2</sub>. Uzimajući u obzir kvantno ograničenje nosača naboja u nanočesticama CeO<sub>2</sub>, očekivalo bi se povećanje širine zabranjene zone. [110,113] Smanjenje  $E_g$  u ovom slučaju može se objasniti pomoću Ce<sup>3+</sup> iona na površini nanočestica i stvaranja vakancija kisika. Naime, Ce<sup>3+</sup> ioni i vakancije kisika predstavljaju defekte koji unose dodatna energetska stanja između valentne i vodljive vrpce, a konačni rezultat je crveni pomak zabranjene zone. [114,115] Širine zabranjene zone za dopirane uzorke dodatno se smanjuju s povećanjem udjela bakra u uzorcima budući da dolazi do pojave dodatnih defekata u kristalnoj rešetki CeO<sub>2</sub>. Kao što je već spomenuto, kada ion prijelaznog metala (M<sup>2+</sup>) zamijeni cerijev ion (Ce<sup>4+</sup>), broj kisikovih vakancija raste s ciljem očuvanja elektroneutralnosti kristalne rešetke. Proces stvaranja vakancija kisika dalje pospješuje redukciju Ce<sup>4+</sup> u Ce<sup>3+</sup> i povećava naprezanje unutar kristalne rešetke, što se odražava u elektronskoj strukturi i rezultira smanjenjem zabranjene zone. [10,25] Zabranjene zone čistog i dopiranih uzoraka su slične te se nalaze u području vidljive svjetlosti, što je izuzetno povoljan rezultat, posebice za potencijalne fotokatalitičke primjene. U preliminarnim istraživanjima cerijevog oksida dopiranog različitim prijelaznim metalima (M<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn, x = 0,1) zabranjene zone dopiranih uzoraka su kao i u ovom slučaju bile manje od čistog CeO<sub>2</sub> [10]. Kumari i suradnici [116] dopirali su cerijev oksid s bakrom do udjela od 20 mol. % Cu te također izvijestili o crvenom pomaku zabranjene zone s povećanjem udjela bakra u uzorcima.



**Slika 19.** UV-Vis DRS spektri (a) i Taucovi grafički prikazi za direktni prijelaz elektrona (b) pripremljenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida.

Reducibilnost pripremljenih uzoraka ispitivana je temperaturno programiranom redukcijom vodikom, a bakrov(II) oksid korišten je kao standard za izračun potrošnje vodika. Dobivene H<sub>2</sub>-TPR krivulje pripremljenih uzoraka i standarda prikazane su na slici 20. Maksimalna temperatura pika koja odgovara temperaturi maksimalne brzine redukcije, integrirana površina ispod pika normalizirana po masi i označena kao relativna površina, te eksperimentalna i teorijska potrošnja vodika za svaki uzorak dane su u tablici 6. Eksperimentalna potrošnja vodika izračunata je iz relativne površine uz CuO kao standard, a teorijska potrošnja na temelju molarnih udjela bakra dobivenih ICP-MS analizom.



**Slika 20.** H<sub>2</sub>-TPR krivulje pripremljenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida. Umetak prikazuje H<sub>2</sub>-TPR krivulju CuO standarda.

H<sub>2</sub>-TPR krivulja čistog CuO sastoji se od jednog širokog pika na ~289 °C, dok svi bakrom dopirani uzorci također posjeduju jedan pik, ali pri nižim temperaturama od CuO standarda. Spomenuti pik postaje sve uži i pomiče se prema nižim temperaturama s povećanjem udjela bakra u uzorcima. Većina radova u literaturi izvještava o najmanje dva redukcijska pika u bakrom dopiranom cerijevom oksidu, od kojih jedan odgovara redukciji iona bakra dispergiranih po površni nanočestica, a drugi redukciji bakra vezanog u kristalnoj rešetki cerijevog oksida, odnosno u Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> strukturi. [117,118] Uzimajući u obzir da XRD analiza pokazuje da nema sekundarnih faza, barem ne u količinama koje se mogu detektirati, može se pretpostaviti da je

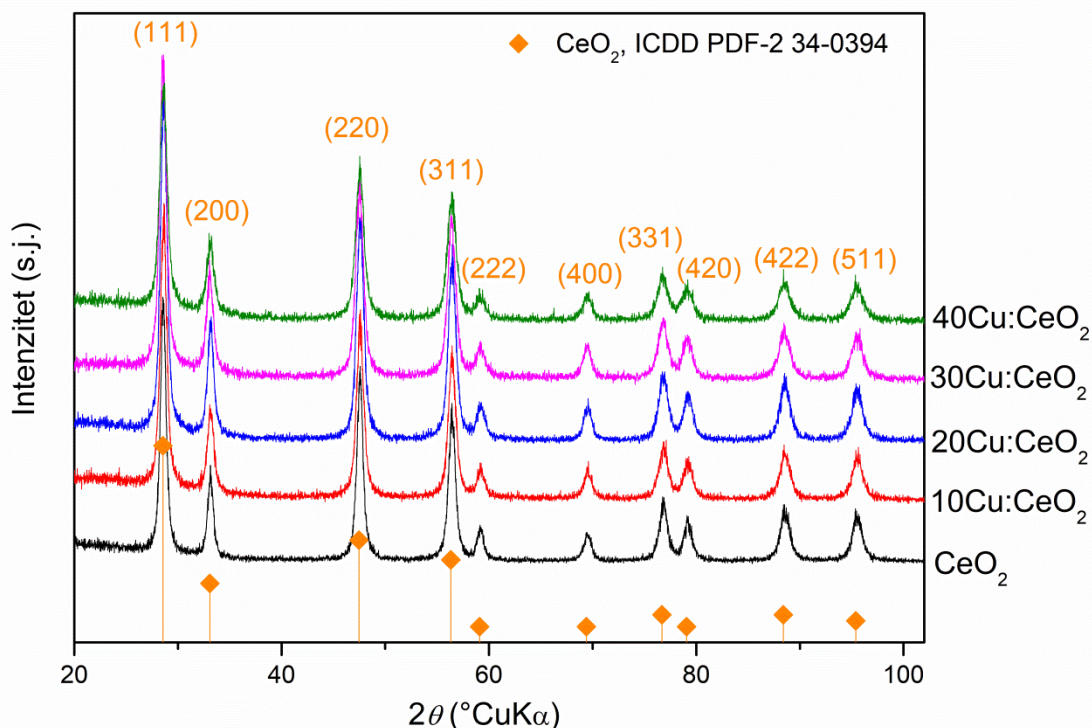
većina bakra ugrađena u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$ . Iako je unutar kristalne rešetke redukcija otežana u odnosu na površinu, budući da su dobivene čestice vrlo sitne i imaju veliku specifičnu površinu, većina iona bakra nalazi se na površini. Jedan redukcijski pik bi prema tome ukazivao da se redukcija u masi i redukcija na površini odvijaju simultano te se ne mogu jasno razlučiti, ali se može pretpostaviti da prevladava redukcija na površini zbog male veličine čestica. Teorijske vrijednosti koje predstavljaju količinu  $\text{H}_2$  potrebnu za redukciju cjelokupnog bakra prisutnog u uzorcima niže su od vrijednosti izračunatih iz eksperimentalnih podataka, što bi značilo da se uz bakar reducira i dio  $\text{Ce}^{4+}$ . Potrošnja vodika raste s povećanjem udjela bakra u uzorcima. Većina literaturnih izvora navodi da čisti  $\text{CeO}_2$  obično posjeduje dva redukcijska pika na  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  i  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . [118,119] Pik na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pripisuje se redukciji površinskih vrsta i nastanku vakancija kisika, dok se pik pri  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pripisuje redukciji  $\text{CeO}_2$  u masi, koja je rezultat difuzije kisika iz unutrašnjosti  $\text{CeO}_2$  na površinu gdje može reagirati s adsorbiranim ili plinovitim vodikom. [119,120] Redukcija  $\text{Ce}^{4+}$  pri nižim temperaturama u bakrom dopiranim uzorcima može se prema Yenu i suradnicima [118] objasniti kao sinergijski efekt između bakra i cerija, koji potiče redukciju obje vrste iona. Kod uzorka čistog cerijevog oksida vidljiv je samo jedan pik na  $\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ , dok drugi pik naveden u literaturi nije vidljiv zbog temperaturnog raspona mjerenja. Dobiveni pik prema literaturi odgovara redukciji  $\text{CeO}_2$  na površini, dok se niža temperatura može, kao u slučaju uzoraka dopiranih bakrom, objasniti vrlo malom veličinom čestica i velikom specifičnom površinom, što znači da postoji više površinskih vrsta dostupnih za redukciju od onih u masi uzorka. Uzimajući u obzir sve navedeno, može se zaključiti da je jedan pik kod dopiranih uzoraka kumulativni pik za bakar i cerij, tj. pik koji je kod čistog cerijevog oksida na  $\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ , u dopiranim uzorcima pomiče se prema nižim temperaturama i spaja s odzivom za redukciju bakra u jedan zajednički pik. Sniženje temperature u odnosu na  $\text{CuO}$  standard i čisti  $\text{CeO}_2$  posljedica je vrlo male veličine čestica.

**Tablica 6.** Širine zabranjene zone ( $E_g$ ) te rezultati analize H<sub>2</sub>-TPR krivulja: maksimalna temperatura pika ( $T$ ), relativna površina, eksperimentalna i teorijska potrošnja vodika za uzorke čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida te CuO standard.

Uzorak	$E_g$ , eV	$T$ , °C	Relativna površina, g <sup>-1</sup>	Eksperimentalna potrošnja H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>	Teorijska potrošnja H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	2,97	410	65870	0,26	-
<b>10Cu:CeO<sub>2</sub></b>	2,83	220	225545	0,87	0,28
<b>20Cu:CeO<sub>2</sub></b>	2,75	190	249970	0,97	0,43
<b>30Cu:CeO<sub>2</sub></b>	2,76	170	316074	1,23	0,48
<b>40Cu:CeO<sub>2</sub></b>	2,71	141	326789	1,27	0,77
<b>CuO standard</b>	-	289	3241066	12,57	12,57

## 4.2. Karakterizacija toplinski obrađenih uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

Na slici 21 prikazani su difraktogrami uzoraka bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađeni pri 500 °C 2 sata. Usporedbom difraktograma toplinski obrađenih uzoraka s onima tek pripremljenih, neobrađenih uzoraka prikazanih na slici 12, može se uočiti kako se toplinskom obradom smanjuje širina pikova što ukazuje na porast kristalnosti uzoraka. Vidljivo je i da difrakcijski maksimumi svih uzoraka odgovaraju isključivo cerijevom(IV) oksidu (ICDD PDF-2 34–0394), što je zanimljiv rezultat i dodatno potvrđuje nastanak čvrste otopine. Kako je ranije diskutirano, bakar bi u uzorcima mogao biti prisutan kao amorfni ili fini kristalni bakrov oksid na površini uzorka, neprimjetan na difraktogramima. Toplinska obrada mogla bi izazvati kristalizaciju amornog ili rast zrna fino kristalnog bakrovog oksida te bi se na difraktogramima pojavili difrakcijski maksimumi ove faze. No, to se nakon toplinske obrade pri 500 °C tijekom 2 h nije dogodilo. Odsutnost dodatnih faza mogla bi se uvjetno uzeti kao indicija da se bakar ugradio u kristalnu rešetku cerijevog oksida kod svih uzoraka.



**Slika 21.** Difraktogrami uzoraka čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađenih pri 500 °C 2 sata.

Veličine kristalita toplinski obrađenih uzoraka određene Scherrerovom jednadžbom (tablica 7) pokazuju sličan trend smanjenja veličine s povećanjem udjela bakra kao i kod neobrađenih uzoraka. Razlike u veličinama kristalita između uzoraka ipak su mnogo veće nego kod neobrađenih uzoraka, što ukazuje na to da dodatak bakra povećava toplinsku stabilnost cerijevog oksida. Spomenuto smanjenje širine pikova na difraktogramima te porast kristalnosti uzoraka omogućili su smisleno određivanje parametra jedinične ćelije cerijevog(IV) oksida za sve toplinski obrađene uzorke. Kao što se može vidjeti u tablici 7, parametri većine uzoraka manji su od literaturne vrijednosti za makročestični CeO<sub>2</sub>,  $a = 5,411 \text{ \AA}$  (ICDD PDF Br. 34–0394), posebno parametar jedinične ćelije čistog cerijevog oksida. Iako metalni oksidi obično pokazuju širenje kristalne rešetke sa smanjenjem veličine čestica [121], u literaturi se mogu pronaći slučajevi skupljanja rešetke u nanokristalnom CeO<sub>2</sub> [122-124]. Yang i suradnici [124] u svom radu o hidrotermalno dobivenim višekomponentnim metalnim oksidima objašnjavaju skupljanje rešetke kao rezultat eliminacije adsorbiranih vrsta poput hidroksilnih skupina, koje uzrokuju negativno površinsko naprezanje, kalciniranjem. Budući da su istraživani uzorci kalcinirani pri 500 °C 2 sata, to je najvjerojatniji uzrok smanjenja parametra jedinične ćelije čistog uzorka.

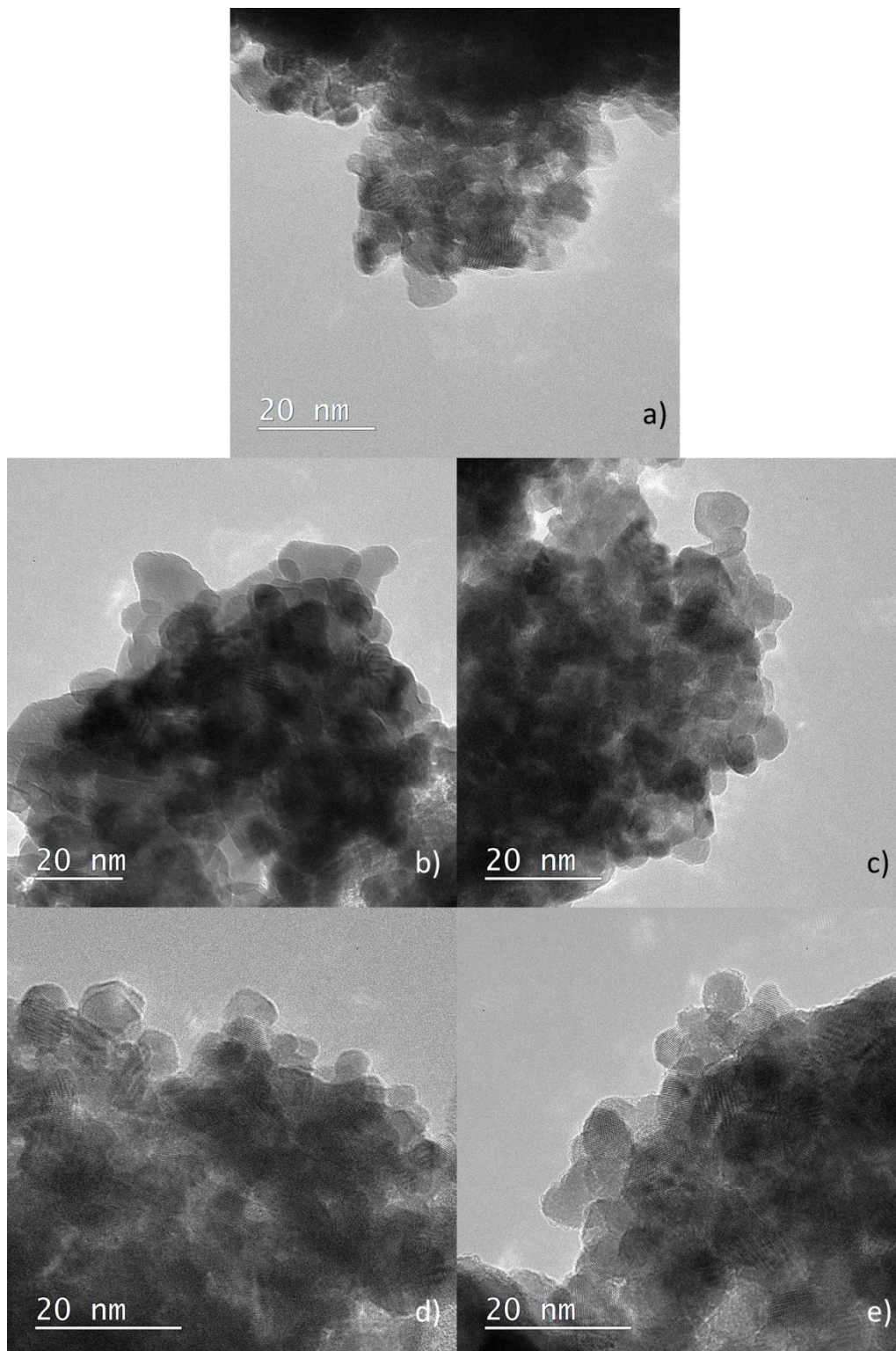
**Tablica 7.** Veličine kristalita izračunate pomoću Scherrerove jednadžbe ( $d_{\text{XRD}}$ ), konstante kristalne rešetke ( $a$ ) izračunate pomoću Unitcell programa i veličine čestica dobivene analizom TEM mikrofografija ( $d_{\text{STEM}}$ ) za toplinski obrađene uzorke čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida.

Uzorak	$d_{\text{XRD}}$ , nm	$a$ , Å	$d_{\text{STEM}}$ , nm
CeO <sub>2</sub>	10,4 ± 0,2	5.4055 ± 0.0001	12,0 ± 3,3
10Cu:CeO <sub>2</sub>	9,2 ± 0,2	5.4089 ± 0.0001	11,4 ± 1,8
20Cu:CeO <sub>2</sub>	9,0 ± 0,2	5.4085 ± 0.0001	8,8 ± 2,4
30Cu:CeO <sub>2</sub>	7,3 ± 0,2	5.4064 ± 0.0001	8,6 ± 1,2
40Cu:CeO <sub>2</sub>	7,7 ± 0,2	5.4106 ± 0.0001	8,4 ± 1,7

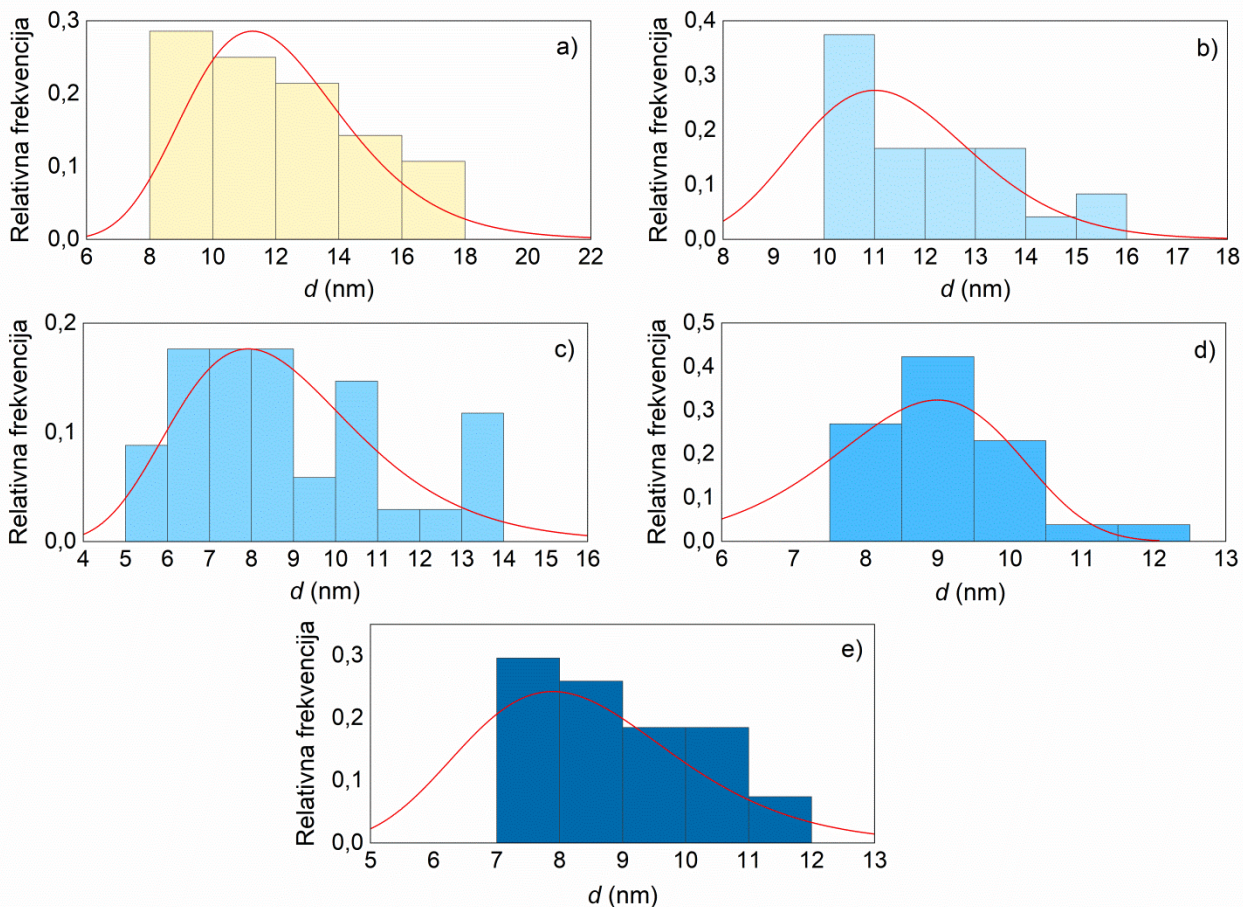


Parametri jedinične ćelije bakrom dopiranih uzoraka su nešto veći od čistog uzorka, a uzorak s 40 mol. % Cu ima istu vrijednost parametra ćelije kao makročestični CeO<sub>2</sub>. Rezultati koji se mogu pronaći u literaturi su kontroverzni; neki autori izvješćuju o skupljanju [48,55], a drugi o širenju kristalne rešetke cerijevog oksida s dodatkom bakra [59,125]. Uzimajući u obzir da se dopiranjem Ce<sup>4+</sup> ioni (97 pm, koordinacijski broj = 8) zamjenjuju manjim Cu<sup>2+</sup> ionima (73 pm, koordinacijski broj = 6), očekivalo bi se smanjenje parametra jedinične ćelije [48]. Međutim, dopanti potiču stvaranje vakancija kisika i redukciju Ce<sup>4+</sup> iona u Ce<sup>3+</sup> ione većeg radijusa (114 pm, koordinacijski broj = 8), što uzrokuje širenje kristalne rešetke. [25,59] Rodriguez i suradnici [126] primijetili su da Cu ioni koji zamjenjuju Ce ione u kristalnoj strukturi CeO<sub>2</sub> poprimaju za bakar vrlo neuobičajeni koordinacijski broj 8, što uzrokuje izobličenje strukture i promjene u duljini Ce-O veze te širenje kristalne rešetke.

STEM mikrografije toplinski obrađenih uzoraka prikazane su na slici 22 te prikazuju sferične nanočestice s prosječnim veličinama koje se blisko podudaraju s veličinama kristalita dobivenima pomoću Scherrerove jednadžbe (tablica 7), što ponovno potvrđuje da je u slučaju istraživanih uzoraka čestica istovjetna kristalitu. Svi uzorci imaju jednoliku sferičnu morfologiju bez uočljivih dodatnih faza, a veličina čestica se smanjuje s povećanjem udjela bakra u uzorcima. Na slici 23 prikazane su raspodjele veličina čestica za sve uzorke određene iz STEM mikrografija pomoću ImageJ programa. Vidljivo je da su raspodjele puno šire u odnosu na raspodjele veličina neobrađenih uzoraka (slika 14). Čisti uzorak CeO<sub>2</sub> ponovno ima najširu raspodjelu veličina čestica, dok se dodatkom bakra ona sužava.



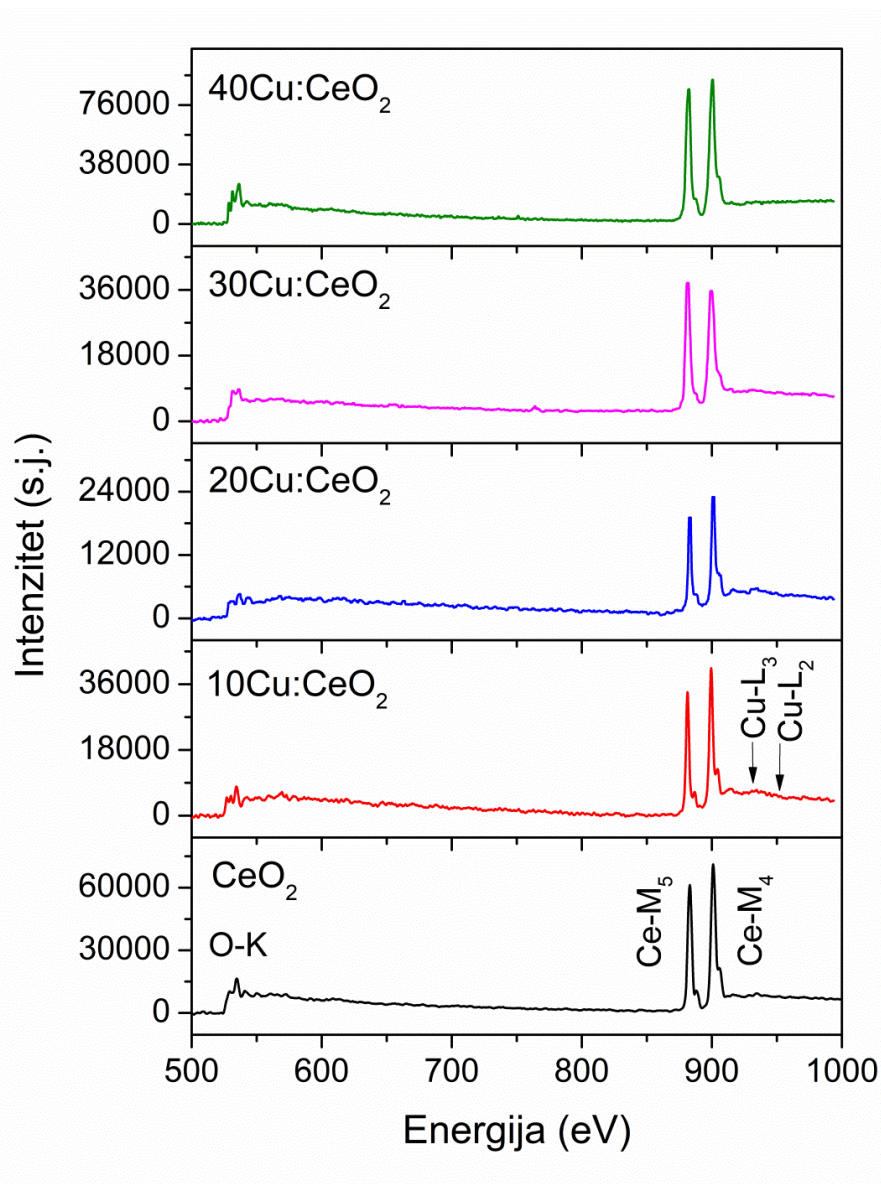
**Slika 22.** STEM mikrografije toplinski obrađenih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida.



**Slika 23.** Raspodjele veličina čestica toplinski obrađenih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida određenih iz STEM mikrografija na temelju 30 analiziranih čestica.

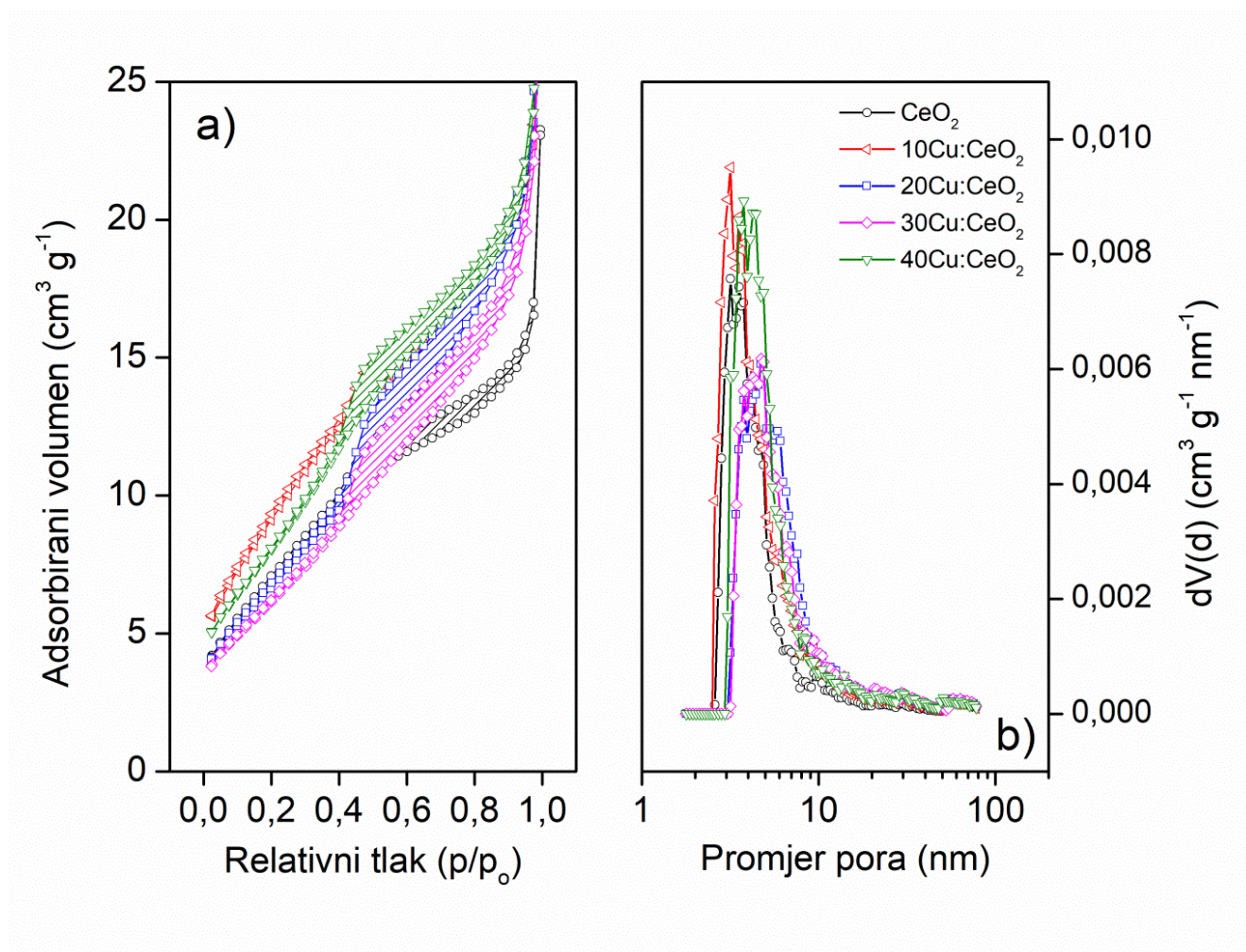
Na slici 24 prikazani su rezultati EELS analize uzoraka, koja daje dodatni uvid u elementni sastav uzoraka te je komplementarna metoda EDS analizi. Spektri svih uzoraka pokazuju jasne pikove visokog intenziteta na 883 i 901 eV koji odgovaraju Ce  $M_4$  i Ce  $M_5$  linijama te potvrđuju prisutnost cerija u uzorcima. Kod svih uzorka prisutan je i pik koji odgovara O K liniji na 534 eV. Široki pikovi niskog intenziteta na 931 i 951 eV koji odgovaraju Cu  $L_{2,3}$  linijama vidljivi su na spektrima bakrom dopiranih uzoraka. U čistom CuO ili  $Cu_2O$ , atom bakra predaje valentne elektrone atomu kisika, što dovodi do prisutnosti praznih stanja u Cu 3d vrpci i pojave oštih  $L_2$  i  $L_3$  linija na EELS spektru uzrokovanih  $p \rightarrow d$  prijelazom elektrona. S druge strane, kod metalnog bakra Cu 3d vrpca je potpuno ispunjena i vjerojatnost Cu  $2p \rightarrow 3d$  prijelaza je smanjena tako da

se ne uočavaju oštri  $L_{2,3}$  pikovi. [127] U ovom slučaju, s obzirom na metodu sinteze i toplinsku obradu, vjerojatnost postojanja elementarnog bakra u uzorku je vrlo niska. Dakle,  $L_{2,3}$  linije najvjerojatnije potječu od  $Cu^{2+}$ , a nizak intenzitet ukazuje na malu veličinu čestica i/ili visok stupanj interakcije  $Cu^{2+}$  iona sa susjednim ionima. Navedena interakcija odgovara ugradnji iona bakra u kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida koja je popraćena stvaranjem vakancija kisika, što utječe na intenzitet Cu  $L_{2,3}$  linija. [127] Promjena intenziteta pikova za bakar nije jasno uočljiva na slici 24 zbog velikog intenziteta Ce  $M_4$  i  $M_5$ .



**Slika 24.** EELS spektri toplinski obrađenih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida.

Slika 25 prikazuje  $N_2$  adsorpcijsko-desorpcijske izoterme i raspodjelu veličina pora za toplinski obrađene uzorke. Kao i u slučaju uzoraka bez toplinske obrade, sve uzorke karakteriziraju izoterme tipa IV s H3 petljom histereze tipične za mezoporozne materijale. Raspodjele veličina pora na slici 25b pokazuju kako svi uzorci imaju nešto širu raspodjelu u odnosu na neobrađene uzorke, a prosječne veličine pora također su malo veće i kreću se od 3,2 do 4,8 nm (tablica 8). Ono što je specifično kod nekih toplinski obrađenih uzoraka jest pojava bimodalne raspodjele veličina pora. Kod uzoraka  $CeO_2$  i  $10Cu:CeO_2$  ona je jedva primjetna te se manifestira u obliku 2 bliska pika na 3,2 i 3,5 nm. Međutim, uzorak  $40Cu:CeO_2$  pokazuje jasnu bimodalnu raspodjelu veličina pora s maksimumima pri 3,8 i 4,4 nm.



**Slika 25.**  $N_2$  adsorpcijsko-desorpcijske izoterme (a) i raspodjela veličina pora (b) toplinski obrađenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida.

Kao što se može vidjeti na slici 22, pripremljeni uzorci su prilično aglomerirani, što znači da je veličina pora najvjerojatnije povezana s poroznošću unutar aglomerata [128]. U takvim aglomeratima utjecaji veličine čestica i polidisperznosti dovode do malih nepravilnih varijacija u veličini pora. Dodatno, toplinska obrada uzrokuje sinteriranje, a rezultat su niski volumeni pora dobiveni za sve uzorke. Porast veličine čestica i sinteriranje također nepovoljno utječu na specifičnu površinu te za posljedicu imaju smanjenje  $S_{\text{BET}}$  vrijednosti za sve uzorke. Rezultati pokazuju da količina bakra u uzorku ne utječe na specifičnu površinu, budući da svi uzorci imaju slične  $S_{\text{BET}}$  vrijednosti bez vidljivog trenda u odnosu na udio bakra, što je već objašnjeno kod neobrađenih uzoraka kao moguća posljedica razlike u polidisperznosti uzorka i poroznosti agregata čestica.

**Tablica 8.** Parametri poroznosti toplinski obrađenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida.

Uzorak	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{(\leq 5\text{nm})}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ukupni}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Veličina pora, nm	Pogreška, %
<b>CeO<sub>2</sub></b>	27	0.01	0.02	3.2, 3.5	0.36
<b>10Cu:CeO<sub>2</sub></b>	35	0.02	0.03	3.2, 3.5	0.25
<b>20Cu:CeO<sub>2</sub></b>	26	0.01	0.03	4.8	0.67
<b>30Cu:CeO<sub>2</sub></b>	24	0.01	0.03	4.7	0.60
<b>40Cu:CeO<sub>2</sub></b>	31	0.02	0.03	3.8, 4.4	0.48

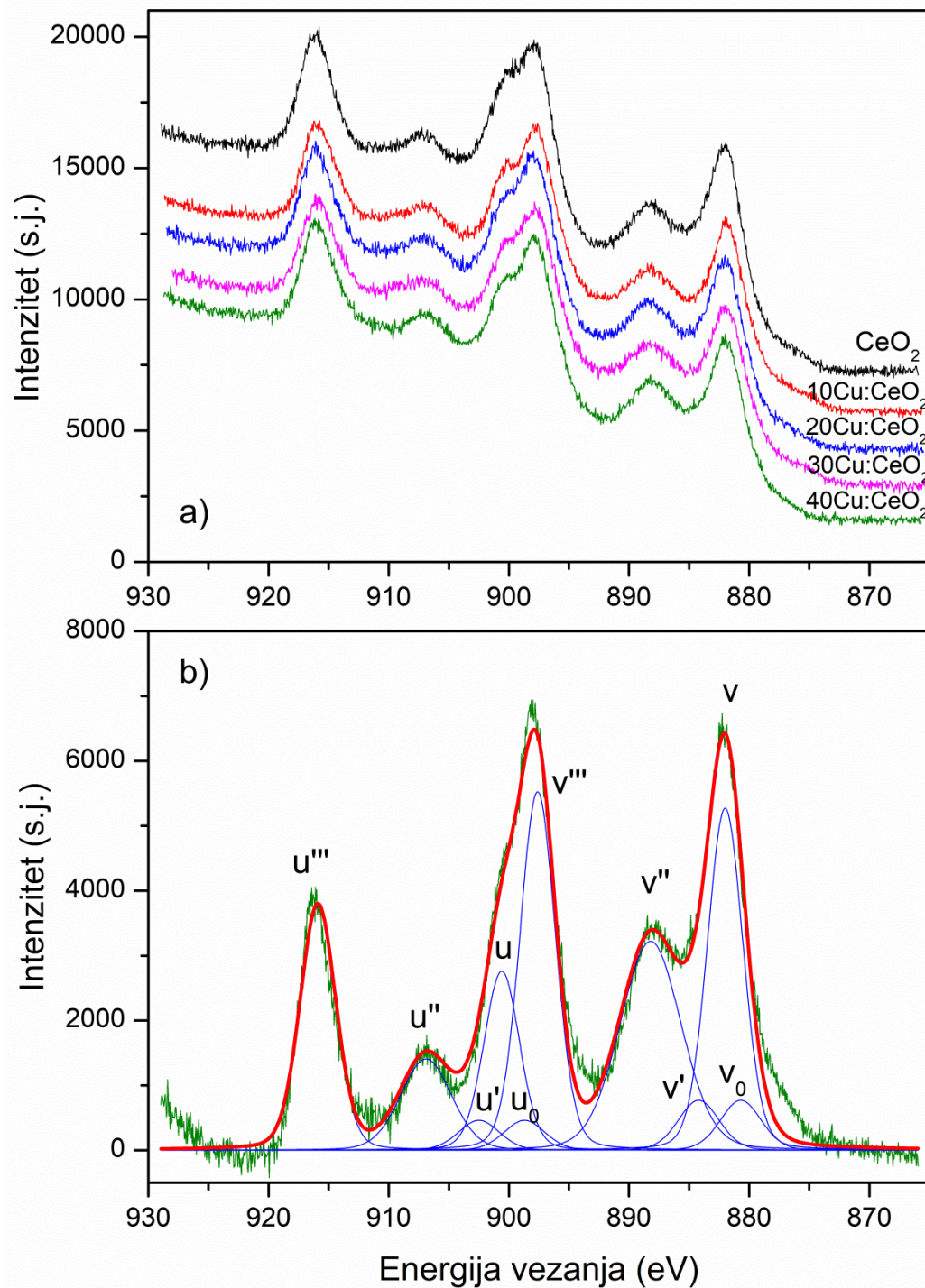
Kako bi se dobila relativna zastupljenost elemenata na površini uzoraka, njihova kemijska stanja i površinske vrste kisika, korištena je XPS analiza. Relativni udjeli elemenata na površini toplinski obrađenih uzoraka prikazani su u tablici 9. Kao što se može primijetiti, udio bakra raste s nominalnim opterećenjem, ali ostaje daleko ispod nominalne vrijednosti u svim analiziranim uzorcima, kako je prethodno utvrđeno i na temelju ICP-MS i EDS analiza. Udio cerija opada s povećanjem udjela bakra, što je i očekivano. Količina kisika u uzorcima dopiranim s 10 i 20 mol. % bakra neznatno raste u usporedbi s čistim uzorkom, a zatim opada za uzorke dopirane

s 30 i 40 mol. % bakra, što bi mogla biti posljedica stvaranja vakancija kisika kako bi se kompenzirale promjene u naboju kationa zbog zamjene cerija bakrom.

**Tablica 9.** Relativni udjeli cerija, bakra i kisika na površini ispitivanih uzoraka izračunati na temelju XPS spektra.

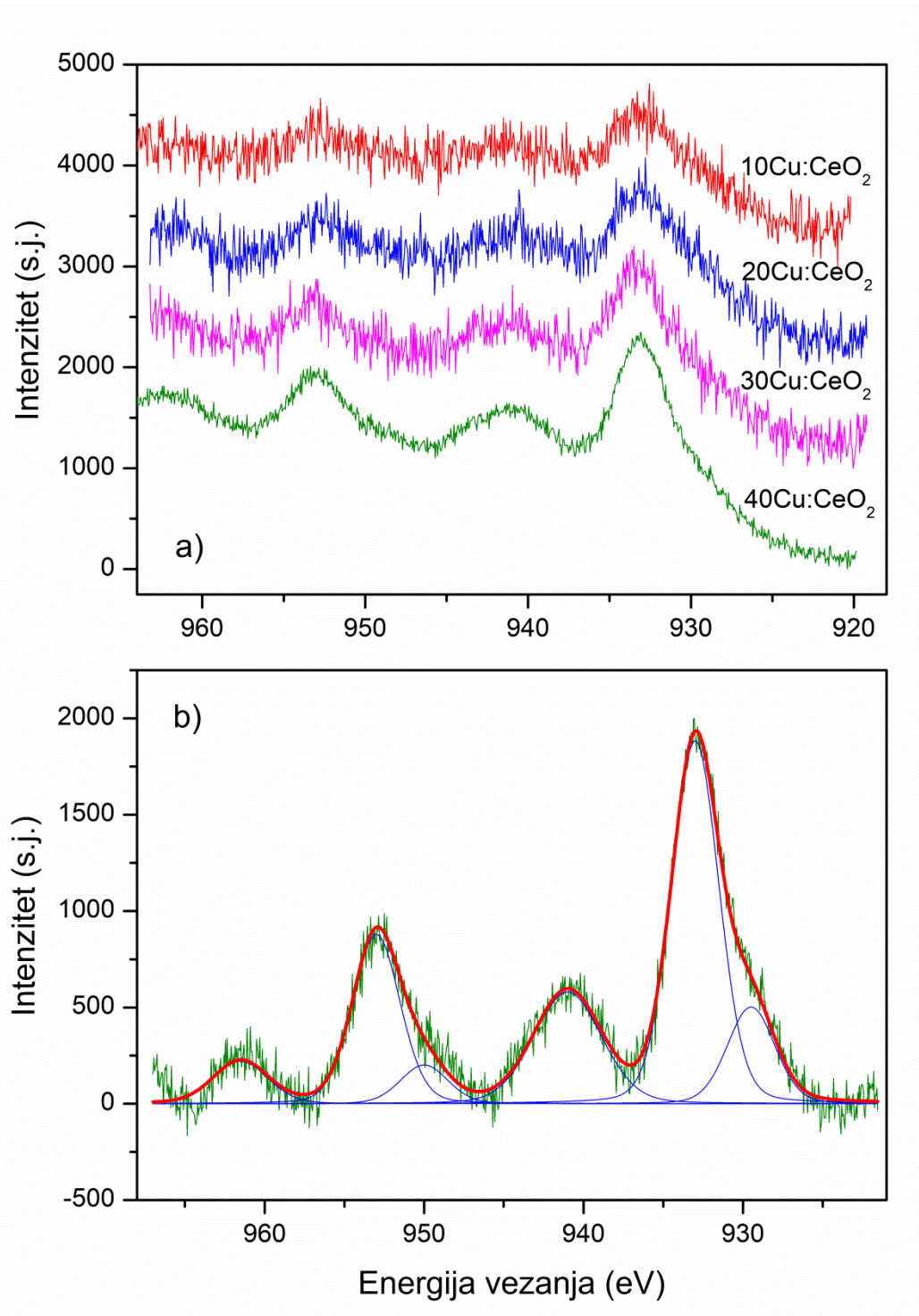
	Ce (mol. %)	Cu (mol. %)	Cu / (Ce + Cu) (mol. %)	O (mol. %)
CeO <sub>2</sub>	32.8	-	-	68.2
10Cu:CeO <sub>2</sub>	26.0	1.5	5.5	72.5
20Cu:CeO <sub>2</sub>	25.1	2.4	8.7	72.5
30Cu:CeO <sub>2</sub>	25.1	3.5	12.2	71.4
40Cu:CeO <sub>2</sub>	23.8	7.9	24.9	68.3

Ce 3d XPS spektri toplinski obrađenih uzoraka prikazani su na slici 26a. Može se uočiti da je Ce 3d spektar dosta kompleksan zbog prisutnosti cerija u dva oksidacijska stanja, spin-orbit cijepanja i hibridizacije O 2p valentne vrpce s Ce 4f vrpcom. [129] Iz tog razloga Ce 3d XPS spektar svakog uzorka dekonvoluiran je na deset pikova. Ce 3d spektar, označeni dekonvoluirani pikovi i utočnjena krivulja za uzorak dopiran s 40 mol. % bakra prikazani su kao primjer na slici 26b. Pikovi zbog spin-orbitne sprege 3d<sub>5/2</sub> označeni su slovom v, dok su pikovi zbog spin-orbitne sprege 3d<sub>3/2</sub> označeni slovom u. Pikovi označeni kao v<sub>0</sub>, v', u<sub>0</sub> i u' su posljedica Ce<sup>3+</sup> iona, dok su pikovi označeni kao v, v'', v''', u, u'' i u''' posljedica Ce<sup>4+</sup> iona. Relativni udio Ce<sup>3+</sup> izračunat je na temelju površina dekonvoluiranih pikova te je utvrđeno da iznosi približno 10 % za sve uzorke. Uzimajući u obzir velika preklapanja pikova, koja su zahtijevala mnoga ograničenja tijekom postupka utočnjavanja, dobiveni udjeli mogu se uzeti kao gruba procjena. Međutim, budući da se u XPS spektrima ne uočavaju promjene u omjeru pikova, može se zaključiti da dopiranje bakrom ne utječe značajno na omjer Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.



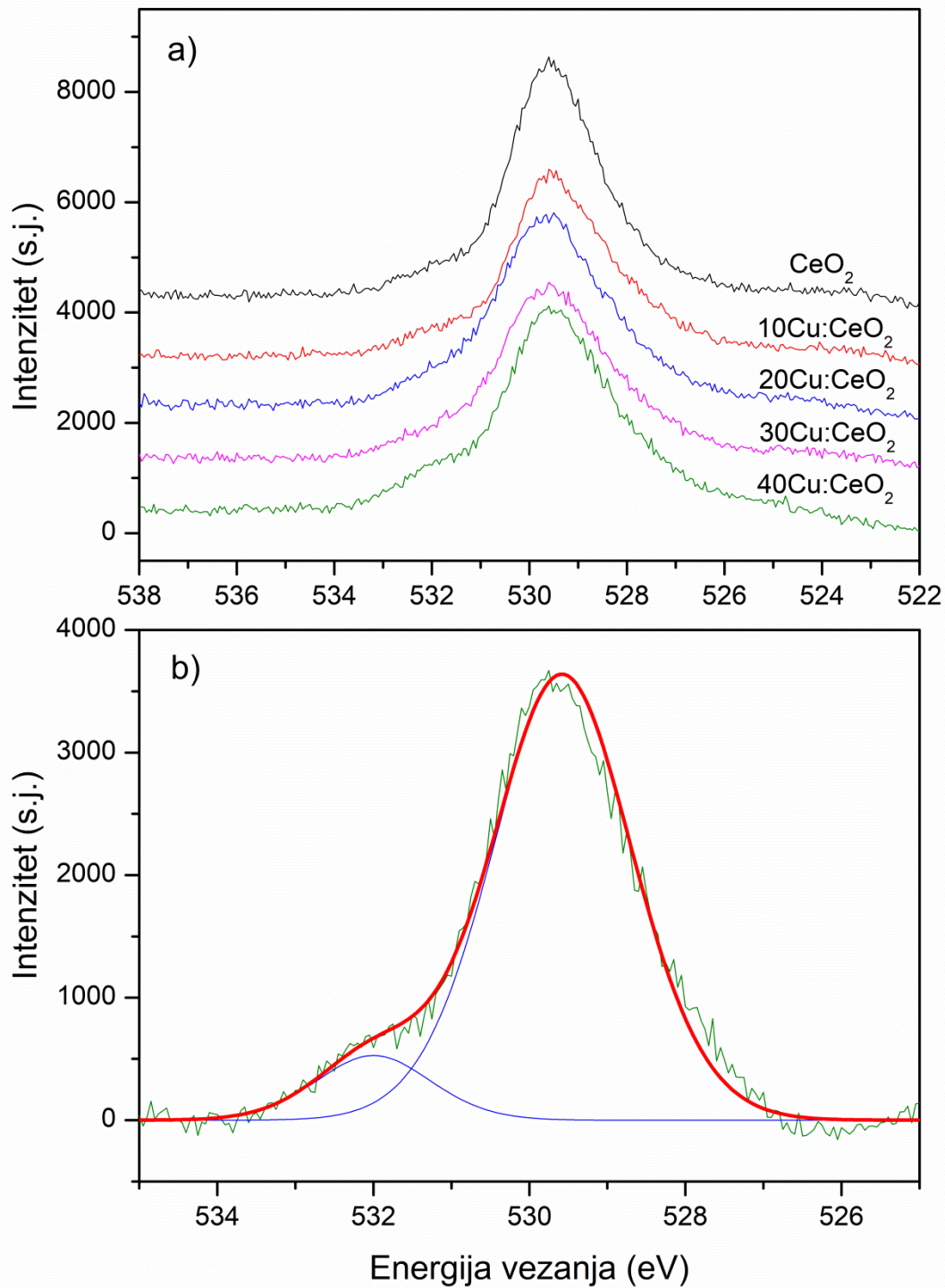
**Slika 26.** Ce 3d XPS spektri razine jezgre ispitivanih uzoraka (a) te dekonvoluirani vrhovi i utočnjena krivulja za uzorak dopiran s 40 mol. % bakra (b).





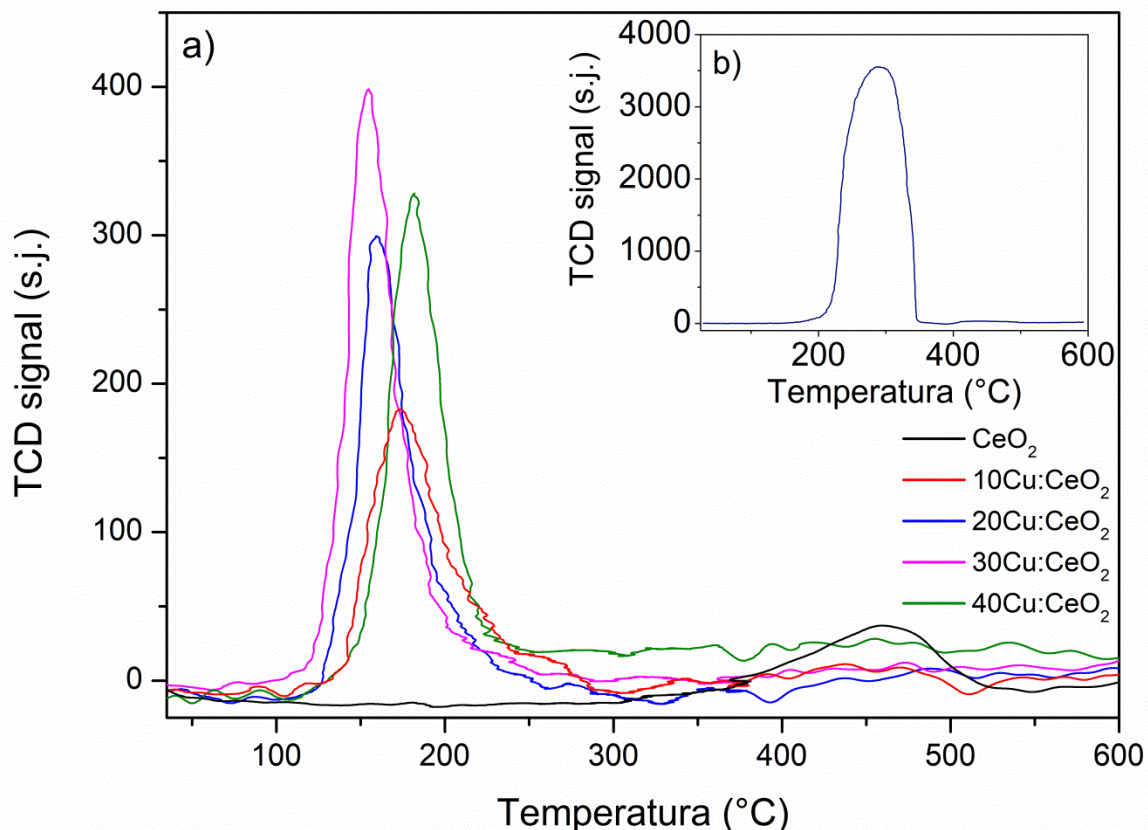
**Slika 27.** Cu 2p XPS spektri razine jezgre ispitivanih uzoraka (a) te dekonvoluirani vrhovi i utočnjena krivulja za uzorak dopiran s 40 mol. % bakra (b).

Cu 2p signal bio je jasno vidljiv za sva 4 dopirana ispitivana uzorka, a dobiveni spektri prikazani su na slici 27a. Na prvi pogled mogu su se razlikovati četiri pika na 933, 941, 953 i 961,5 eV. Takav raspored pikova karakterističan je za  $\text{Cu}^{2+}$ , pa tako pik na 933 eV odgovara Cu  $2p_{3/2}$ , pik na 953 eV Cu  $2p_{1/2}$ , dok su satelitski (*shake-up*) pikovi centrirani na 941 i 961,5 eV. [84,130] Međutim, Cu  $2p_{3/2}$  i Cu  $2p_{1/2}$  pikovi jasno su asimetrični na stranu nižih vrijednosti energije vezanja, što ukazuje na prisutnost  $\text{Cu}^+$  vrsta. [21] Dekonvolucijom je procijenjeno da su pikovi koji odgovaraju  $\text{Cu}^+$  centrirani na 929,5 i 950 eV za Cu  $2p_{3/2}$  i Cu  $2p_{1/2}$  spin-orbitnu spregu. Satelitski pikovi se uglavnom mogu pripisati  $\text{Cu}^{2+}$  budući da  $\text{Cu}^+$  obično pokazuje samo slabe satelitske pikove. Relativni udio  $\text{Cu}^+$  iona izračunat je na temelju površine dekonvoluiranih XPS pikova i iznosi približno 15 % za uzorak dopiran s 40 mol. % Cu. Zbog niskog intenziteta pikova i lošeg omjera signala i šuma, spektri ostalih uzoraka nisu omogućavali smislenu dekonvoluciju Cu 2p XPS spektara. Dugotrajno izlaganje rendgenskim zrakama nije bila opcija jer bi moglo utjecati na oksidacijska stanja bakra. [122] Prema Arandi i suradnicima [55], niski intenzitet Cu 2p pikova je u skladu s ugradnjom bakra u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$ . Omjer intenziteta satelita i glavnog Cu  $2p_{3/2}$  pika trebao bi biti oko 0,55 za  $\text{Cu}^{2+}$  [55,84,131], dok je u ovom slučaju 0,33, što dodatno sugerira prisutnost  $\text{Cu}^+$ . Pojava  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Cu}^+$  je pokazatelj snažne interakcije između bakra i  $\text{CeO}_2$  matrice, tj. supstitucije atoma cerija s bakrom u kristalnoj rešetki cerijevog oksida. [77]



**Slika 28.** O 1s XPS spektri razine jezgre ispitivanih uzoraka (a) te dekonvoluirani vrhovi i utočnjena krivulja za uzorak dopiran s 40 % bakra (b).

O 1s XPS spektri istraživanih uzoraka prikazani su na slici 28. Svi uzorci imaju pik na 530 eV, koji se može pripisati kisiku u kristalnoj rešetki CeO<sub>2</sub>, tj. kisiku vezanom za metalni kation [21,55,132]. Kod svih uzoraka vidljivo je i rame na 532 eV koje se općenito može pripisati ionima kisika niske koordinacije u područjima s manjkom kisika u blizini vakancija kisika [55,132,133], kisiku adsorbiranom na površini [133] i kisiku u površinskim hidroksilnim skupinama ili različitim vrstama karbonata [21,55]. Analiza O 1s pikova pokazala je da je doprinos kisika u rešetki 95 % za uzorak čistog cerijevog oksida, dok se povećanjem udjela bakra kontinuirano smanjuje. Međutim, promjene nisu dramatične, budući da uzorak s nominalnim udjelom bakra od 40 mol. % još uvijek pokazuje 89 % udjela kisika u kristalnoj rešetki. Kao što je već više puta spomenuto, prisutnost bakra u kristalnoj rešetki CeO<sub>2</sub> uzrokuje deformaciju kristalne rešetke i dovodi do nastanka strukturnih defekata, uključujući vakancije kisika. [77] Stoga se blagi pad kisika u rešetki i povećanje ostalih vrsta kisika može protumačiti kao posljedica povećanja udjela nisko koordiniranog kisika zbog povećanja udjela bakra. Prisutnost nisko koordiniranog i kemisorbiranog kisika smatra se povoljnim za katalitičku učinkovitost. [21,77] Rezultati XPS analize potvrđuju ulazak Cu<sup>2+</sup> i Cu<sup>+</sup> iona u kristalnu rešetku cerijevog oksida i stvaranje čvrste otopine Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Udio Cu iona u rešetki cerijevog oksida raste s nominalnim udjelom bakra, ali iznosi otprilike polovicu nominalnog udjela. Osim Ce<sup>4+</sup> iona, Ce<sup>3+</sup> ioni također su prisutni u rešetki CeO<sub>2</sub> u udjelu od približno 10 mol. %. Zbog prisutnosti aliovalentnih iona dolazi do nastanka vakancija kisika te se udio nisko koordiniranog kisika i adsorbiranog kisika povećava s porastom udjela bakra.



**Slika 29.** H<sub>2</sub>-TPR krivulje toplinski obrađenih uzoraka čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida. Umetak prikazuje H<sub>2</sub>-TPR krivulju CuO standarda.

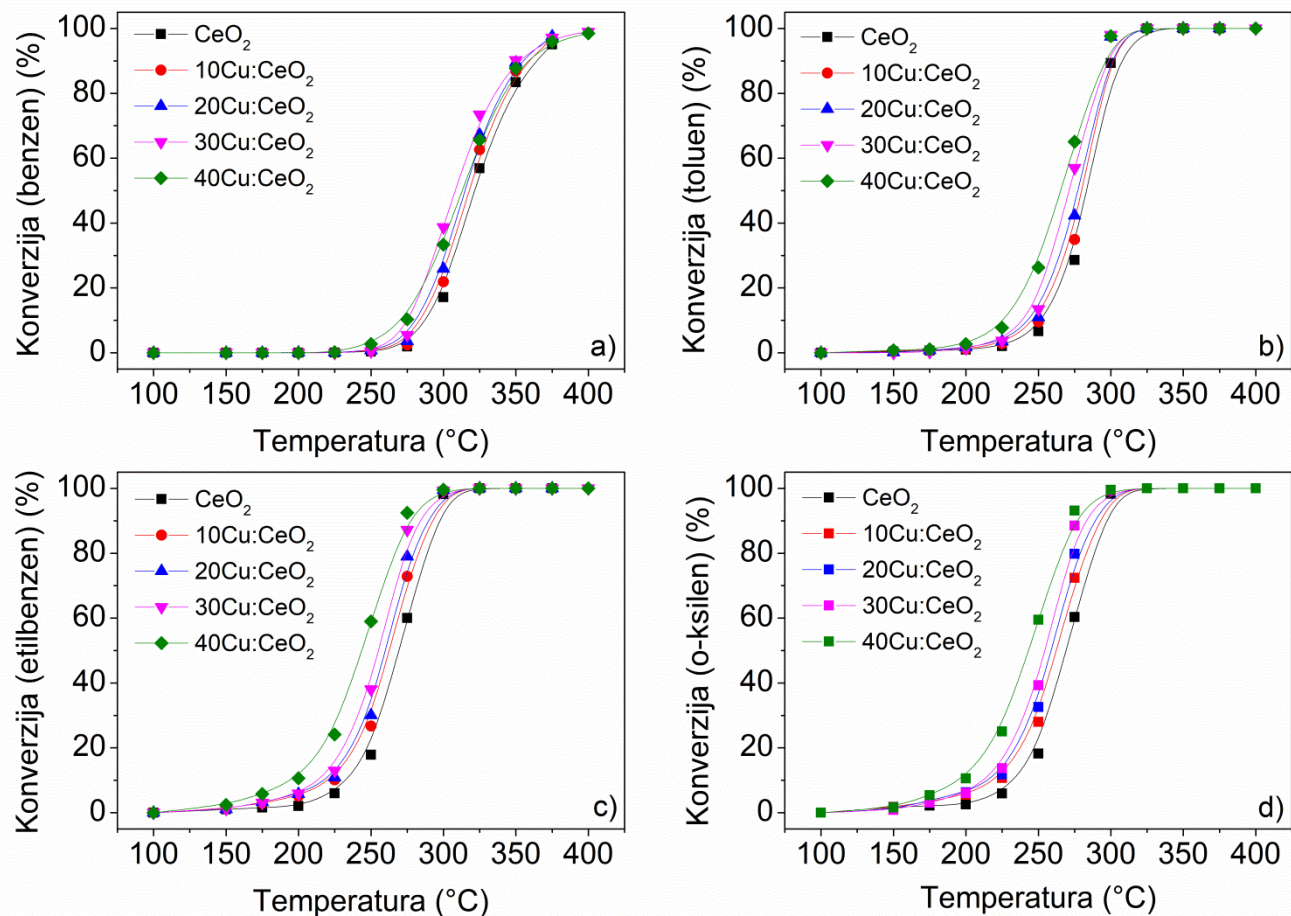
Reducibilnost toplinski obrađenih uzoraka proučavana je H<sub>2</sub>-TPR metodom, a rezultati su prikazani na slici 29 i tablici 10. Eksperimentalna potrošnja vodika i u ovom slučaju izračunata je iz relativne površine uz bakrovog(II) oksida kao standarda, dok je teorijska potrošnja izračunata na temelju molarnih udjela bakra dobivenih ICP-MS analizom. Kod uzorka čistog cerijevog oksida vidljiv je samo jedan pik na 457 °C koji odgovara površinskoj redukciji [134]. Pik se nalazi na nešto većoj temperaturi u usporedbi s uzorkom bez toplinske obrade, što je najvjerojatnije posljedica veće veličine čestica i manje specifične površine. Naime, u literaturi su zabilježene niže temperature redukcije za manje čestice, i više temperature za veće čestice cerijevog oksida. [134,135] Kod uzoraka dopiranih bakrom rezultati nisu toliko jasni na prvi pogled. Kod svih uzoraka prisutan je jedan redukcijski maksimum, međutim temperature maksimuma su za toplinski obrađene uzorke 10Cu:CeO<sub>2</sub>, 20Cu:CeO<sub>2</sub> i 30Cu:CeO<sub>2</sub> niže od onih za neobrađene uzorke. Toplinski obrađeni uzorak 40Cu:CeO<sub>2</sub> ima višu temperaturu maksimalne

brzine redukcije od istovjetnog neobrađenog uzorka te ostalih toplinski tretiranih Cu dopiranih uzoraka. Toplinski obrađeni uzorci pokazuju dvostruko povećanje veličine čestica u odnosu na neobrađene uzorke, iako valja napomenuti da su to i dalje vrlo male nanočestice (između 8 i 12 nm), te značajno smanjenje specifične površine što bi značilo da ima manje površinskih vrsta dostupnih za redukciju, dok prevladavaju vrste u unutrašnjosti koje se teže reduciraju. Najizglednije je da u temperaturnom području analize ne dolazi do potpune redukcije svih bakrenih iona prisutnih u uzorcima, a kamoli cerijevih iona koji zahtijevaju puno više temperature. Dobiveni pik odgovarao bi većinski redukciji površinskih vrsta, a smanjene vrijednosti potrošnje vodika u odnosu na neobrađene uzorke ukazuje na smanjenje površine dostupne za redukciju. Potrošnja vodika slijedi trend porasta s povećanjem količine bakra u uzorcima, što je u skladu s prethodno spomenutim sinergijskim efektom između bakra i cerija. Međutim, problem koji se javio prilikom analize uzoraka bila je njihova mala količina, te je za analizu toplinski obrađenih uzoraka korištena 2 do 3 puta manja masa uzorka, što drastično utječe na rezultate analize i istovremeno onemogućuje ispravnu usporedbu rezultata mjerenja neobrađenih i toplinski obrađenih uzoraka. Ukoliko se toplinski obrađeni uzorci promatraju kao zasebna cjelina, mogu se donijeti isti zaključci kao u slučaju neobrađenih uzoraka: redukcijski maksimum odgovara redukciji bakra i cerija, simultano se odvijaju redukcija na površini i u unutrašnjosti, potrošnja vodika raste s udjelom bakra, dok se temperatura u principu smanjuje. Uzorak s 40 mol. % bakra dosad je često pokazivao odstupanje od ostala tri dopirana uzorka u vidu izražene bimodalne raspodjele veličina pora, najveće vrijednosti parametra jedinične ćelije te mjerljivih udjela  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Ce}^{3+}$  iona koji ukazuju na sinergiju između bakra i  $\text{CeO}_2$  matrice te prisutnost značajne količine vakancija kisika. Kombinacija navedenih svojstava zasigurno ima utjecaj i na redukcijska svojstva, što se očituje u pomaku temperature maksimalne brzine redukcije na više temperature.

**Tablica 10.** Rezultati analize H<sub>2</sub>-TPR krivulja: maksimalna temperatura pika (*T*), relativna površina, eksperimentalna i teorijska potrošnja vodika za uzorke čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida te CuO standard.

Uzorak	<i>T</i> , °C	Relativna površina, g <sup>-1</sup>	Eksperimentalna potrošnja H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>	Teorijska potrošnja H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>
CeO <sub>2</sub>	457	804304	0.25	-
10Cu:CeO <sub>2</sub>	172	1845871	0.58	0.28
20Cu:CeO <sub>2</sub>	159	1664441	0.52	0.43
30Cu:CeO <sub>2</sub>	154	2366937	0.74	0.48
40Cu:CeO <sub>2</sub>	182	3116217	0.98	0.77
CuO standard	289	40016245	12.57	12.57

Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti toplinski obrađenih uzoraka u procesu oksidacije BTEX spojeva prikazani su na slici 30. Može se uočiti da svi uzorci pokazuju s-krivulje ovisnosti konverzije o temperaturi. Ranijim ispitivanjem kinetike procesa oksidacije toluena korištenjem cerijevog oksida kao nanokatalizatora utvrđeno je da je jednodimenzionalni presudohomogeni model za reaktor s nepokretnim slojem katalizatora najpogodniji za opisivanje rada upotrijebljenog reaktora, dok se reakcija oksidacije toluena najbolje može opisati modelom kinetike prvog reda. [105] Iako dobivene krivulje prema obliku odgovaraju rezultatima prethodnih istraživanja na toluenu, budući da se u ovom slučaju istovremeno analiziraju četiri slična, ali opet različita spoja, potrebna su daljnja istraživanja kako bi se potvrdila uporaba prethodno uspostavljenog modela ili pronašao model koji bi bio prikladniji, no to nije tema ovoga rada. Svi bakrom dopirani uzorci pokazuju bolju katalitičku aktivnost od uzorka čistog cerijevog oksida za sve ispitivane hlapive organske spojeve te katalitička aktivnost generalno raste s povećanjem količine bakra u uzorcima.



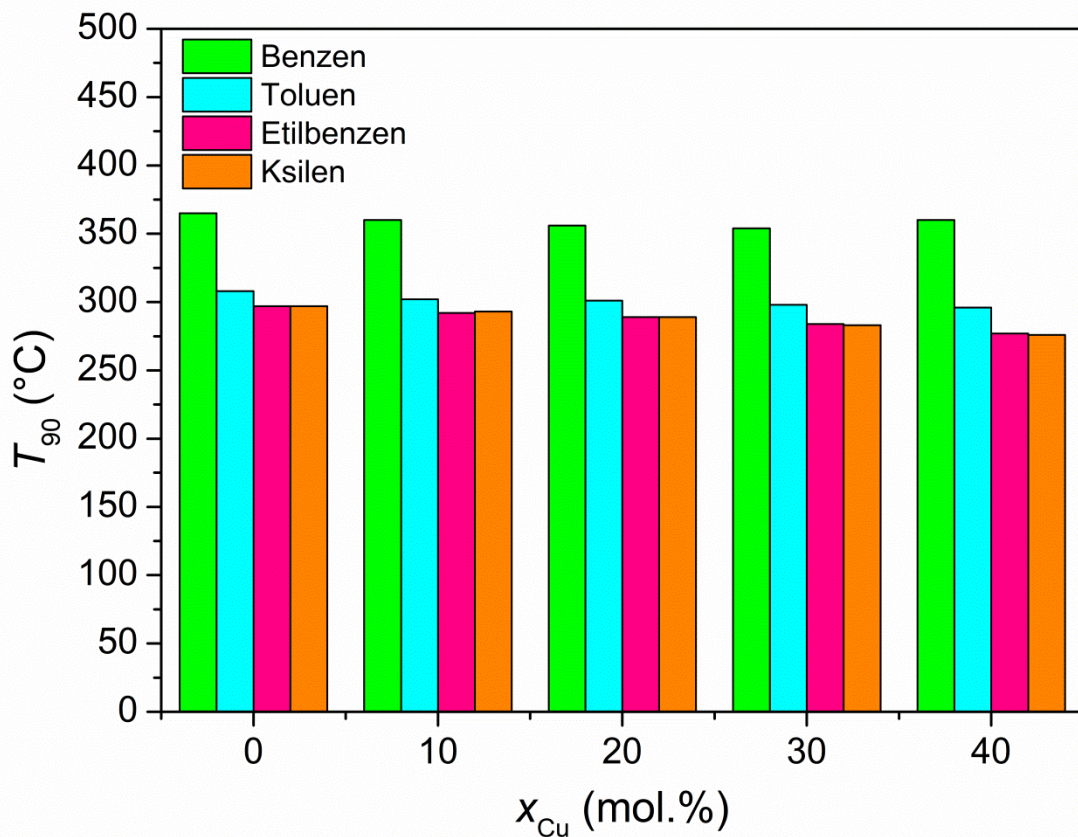
**Slika 30.** Utjecaj temperature reaktora i vrste katalizatora na konverziju benzena (a), toluena (b), etilena (c) i o-ksilena (d) za uzorke čistog i bakrom dopiranog cerijevog(IV) oksida.

Katalitička aktivnost katalizatora kumulativni je rezultat različitih čimbenika kao što su kemijski sastav, struktura, izložene kristalne plohe, veličina čestica, specifična površina, poroznost i defekti kao što su vakancije kisika [24]. Reakcijski uvjeti te izvor i vrsta onečišćujuće tvari također utječu na katalitičko djelovanje [136,137], zbog čega je rezultate katalitičke aktivnosti teško objasniti ili svesti na jedan utjecaj. Što se tiče vrste onečišćujuće tvari, iz slike 31 se može primijetiti da se katalitička aktivnost za sve ispitivane nanokatalizatore povećava redoslijedom benzen < toluen < etilbenzen < o-ksilen. Svi proučavani spojevi imaju benzenski prsten u svojoj strukturi. Zhou i suradnici [137] navode da visoka simetrija i stabilnost benzenskog prstena rezultiraju njegovom visokom stabilnošću tijekom procesa oksidacije te stoga konverzija benzena preko njihovih CeCu kompozitnih katalizatora nije prelazila 70 % do 300 °C.



Rezultati ovog istraživanja pokazuju da se potpuna konverzija benzena događa iznad 350 °C, što je najviša temperatura konverzije od svih proučavanih hlapivih organskih spojeva u ovom radu. Toluen, etilbenzen i o-ksilen u svojoj strukturi sadrže metilne ili etilne supstituente, koji su elektron-donorske skupine te imaju značajan utjecaj na  $\pi$  elektronsku strukturu i raspodjelu gustoće naboja, narušavajući tako stabilnost i simetriju benzenskog prstena. [137] Struktura je manje stabilna što su supstituenti složeniji ili brojniji, što se onda očituje u nižoj energiji/temperaturi potrebnoj za katalitičku oksidaciju (slika 31). S druge strane, u katalitičkom sustavu korištenom u ovom radu, ne mjeri se koncentracija konačnih produkata u izlaznoj struji već koncentracija neizreagiranih reaktanata. Benzen je česti nusprodukt tijekom oksidacije supstituiranih aromatskih ugljikovodika te je za njegovu potpunu oksidaciju potrebna viša temperatura [138]. Stoga podaci o sporij konverziji benzena mogu biti prividni, odnosno posljedica nastanka benzena kao nusprodukta oksidacije toluena, etilbenzena i ksilena, što dovodi do porasta koncentracije benzena u izlaznoj struji.

Što se tiče prirode katalizatora, može se primijetiti da uzorak 40Cu:CeO<sub>2</sub> pokazuje najbolju katalitičku aktivnost, što je posebno vidljivo u slučaju etilbenzena i o-ksilena. Rezultati ICP-MS, XPS i EDS analize pokazuju da je količina bakra u ovom uzorku, iako manja od nominalna, ipak dvostruko veća od količine za uzorak 30Cu:CeO<sub>2</sub>. Kao što je već spomenuto, maksimalni nominalni udio bakra u literaturi pri kojem se ne pojavljuju faze bakrovih oksida je 20 mol. % za hidrotermalno pripremljen cerijev(IV) oksid [21,77,78,139] i 30 mol. % za druge metode pripreme [54,61,62,118]. U ovom radu pokazano je kako je 40 mol. % najveći nominalni udio bakra bez pojave sekundarnih faza, čak ni nakon toplinske obrade. Vrijednosti konstante kristalne rešetke te XPS rezultati ukazuju na prisutnost veće količine vakancija kisika u ovom uzorku u odnosu na druge proučavane uzorke. Iako je specifična površina relativno mala zbog učinaka toplinske obrade, bimodalna raspodjela veličina pora olakšava molekularni transport i smanjuje difuzijska ograničenja prisutna u uskim porama uniformne veličine. [140] Stoga je povećana katalitička aktivnost uzorka 40Cu:CeO<sub>2</sub> kumulativni učinak svih navedenih svojstava.



**Slika 31.** Temperatura koja odgovara 90 %-tnoj konverziji BTEX spojeva za sve analizirane katalizatore.

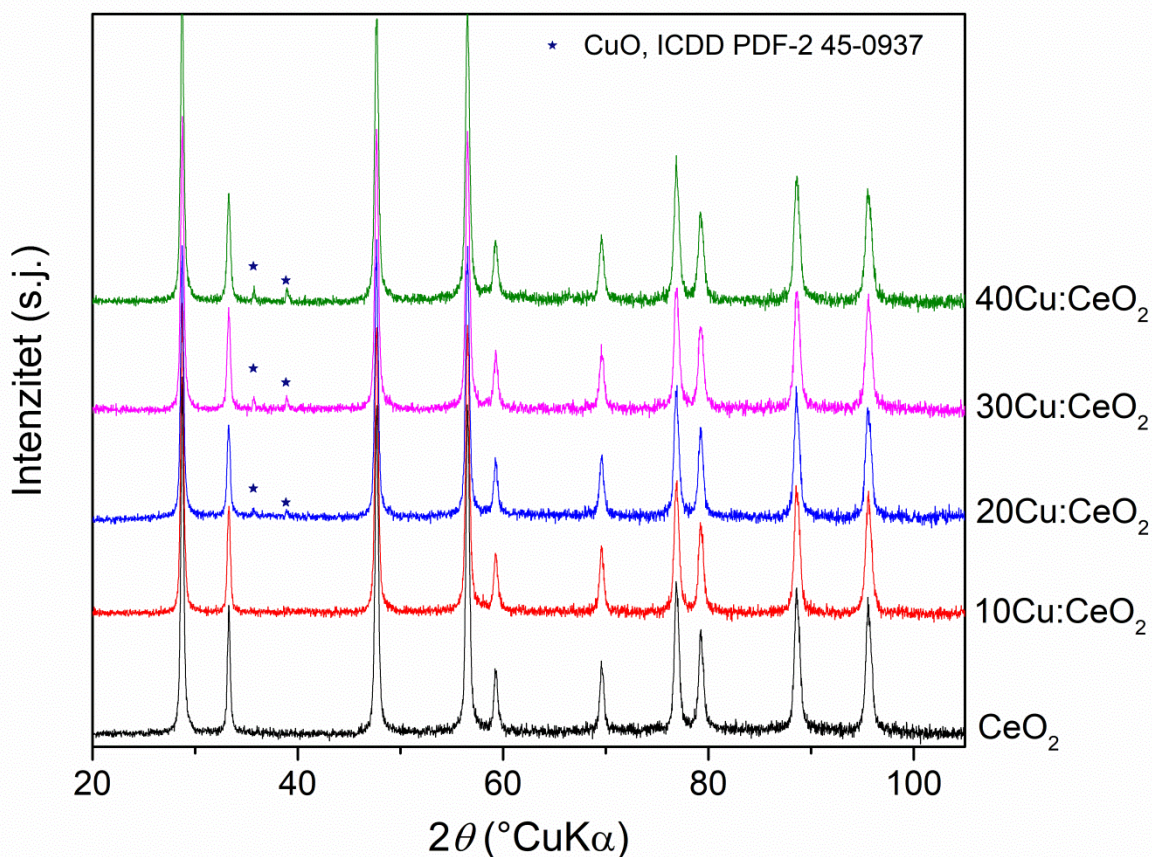
Aktivnosti pripremljenih bakrom dopiranih cerij oksidnih nanokatalizatora ne zaostaju za rezultatima dobivenim za isti materijale pripremljene metodom nanolijevanja koji imaju uređenu mezostrukturu i daleko veću specifičnu površinu [136,137]. S obzirom na nisku cijenu, jednostavnost i ekološke prednosti metode korištene u ovom radu, rezultati ovog rada više su nego obećavajući. Rezultati ovog rada pokazuju da se toplinska obrada pripremljenih katalizatora može provoditi i na nižoj temperaturi jer se potpuna oksidacija hlapivih organskih spojeva postiže ispod 400 °C. Niža temperature obrade pozitivno bi utjecala na veličinu čestica i specifičnu površinu katalizatora.

### 4.3. Kinetika rasta zrna bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida

Uzorci čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski su obrađeni pri temperaturama u rasponu od 300 do 700 °C uz različita vremena zadržavanja u svrhu kinetičke analize rasta zrna. Prethodnim analizama utvrđeno je da je u slučaju istraživanih uzoraka veličina čestice istovjetna veličini kristalita, a budući da je XRD analiza dostupnija od TEM analize i zahtijeva manje složenu pripremu uzoraka, odlučeno je da će se porast veličine čestica pratiti preko veličine kristalita određene Scherrerovom metodom iz dobivenih difraktograma. Zbog velike količine podataka nisu prikazani difraktogrami svih toplinski obrađenih uzoraka, već su samo grafički prikazane izračunate veličine kristalita za sve uzorke i temperature toplinske obrade. U poglavlju 4.2. pokazano je da toplinskom obradom pri 500 °C 2 h dolazi do sužavanja pikova na difraktogramima te porasta kristalnosti uzoraka, bez pojave sekundarnih faza. Navedeni trend pokazivali su svi uzorci do 650 °C. Kod uzoraka dopiranih s 20, 30 i 40 mol. % bakra žarenih pri 650 °C u trajanju od 4 h (slika 32) pojavljuju se vrlo slabi pikovi za bakrov(II) oksid, koji su to izraženiji, što je veći udio bakra. Pikovi za CuO prisutni su kod spomenutih uzoraka očekivano i pri 700 °C, dok za uzorak s 10 mol. % Cu ne dolazi do pojave sekundarnih faza ni pri 700 °C nakon 4 h. Topljivost u čvrstim otopinama gotovo u pravilu raste s temperaturom pa izlazak Cu iz Cu:CeO<sub>2</sub> čvrste otopine nije vjerojatno objašnjenje pojave difrakcijskih maksimuma CuO. Vjerojatnije je da dio bakra ipak ostaje fino dispergiran na površini uzoraka što onemogućuje njegovu detekciju putem XRD analize. Tek nakon toplinske obrade pri visokim temperaturama i uz duže trajanje dolazi do rasta zrna prethodno amornog ili fino kristalnog bakrovog oksida na površini uzoraka te se može detektirati putem XRD analize. Kod uzorka 10Cu:CeO<sub>2</sub> može se zaključiti da je sva prisutna količina bakra doista ugrađena u kristalnu rešetku cerijevog oksida dok je u slučaju preostalih uzoraka očito da je mali dio bakra doista ostao dispergiran na površini uzorka. Intenzitet pikova za CuO drastično je manji u odnosu na pikove za CeO<sub>2</sub> kod svih uzoraka te raste s porastom udjela bakra od jedva vidljivih pikova za uzorak 20Cu:CeO<sub>2</sub>, pa do najbolje definiranih pikova kod uzorka 40Cu:CeO<sub>2</sub>.

Slika 33a prikazuje veličine kristalita svih analiziranih uzoraka nakon toplinske obrade u temperaturnom rasponu od 300 do 700 °C 2 sata. Veličina kristalita kod svih uzoraka eksponencijalno raste s porastom temperature. Rast kristalita poprilično je spor ispod 500 °C, a zatim se postupno povećava u rasponu između 500 i 600 °C. Nakon 600 °C veličine kristalita

rastu izuzetno brzo s temperaturom. Na temelju ovih podataka definirana su tri temperaturna područja sa specifičnim režimima rasta zrna: niskotemperaturno područje od 300 do 400 °C, područje srednjih temperatura od 450 do 550 °C i visokotemperaturno područje od 600 do 700 °C.

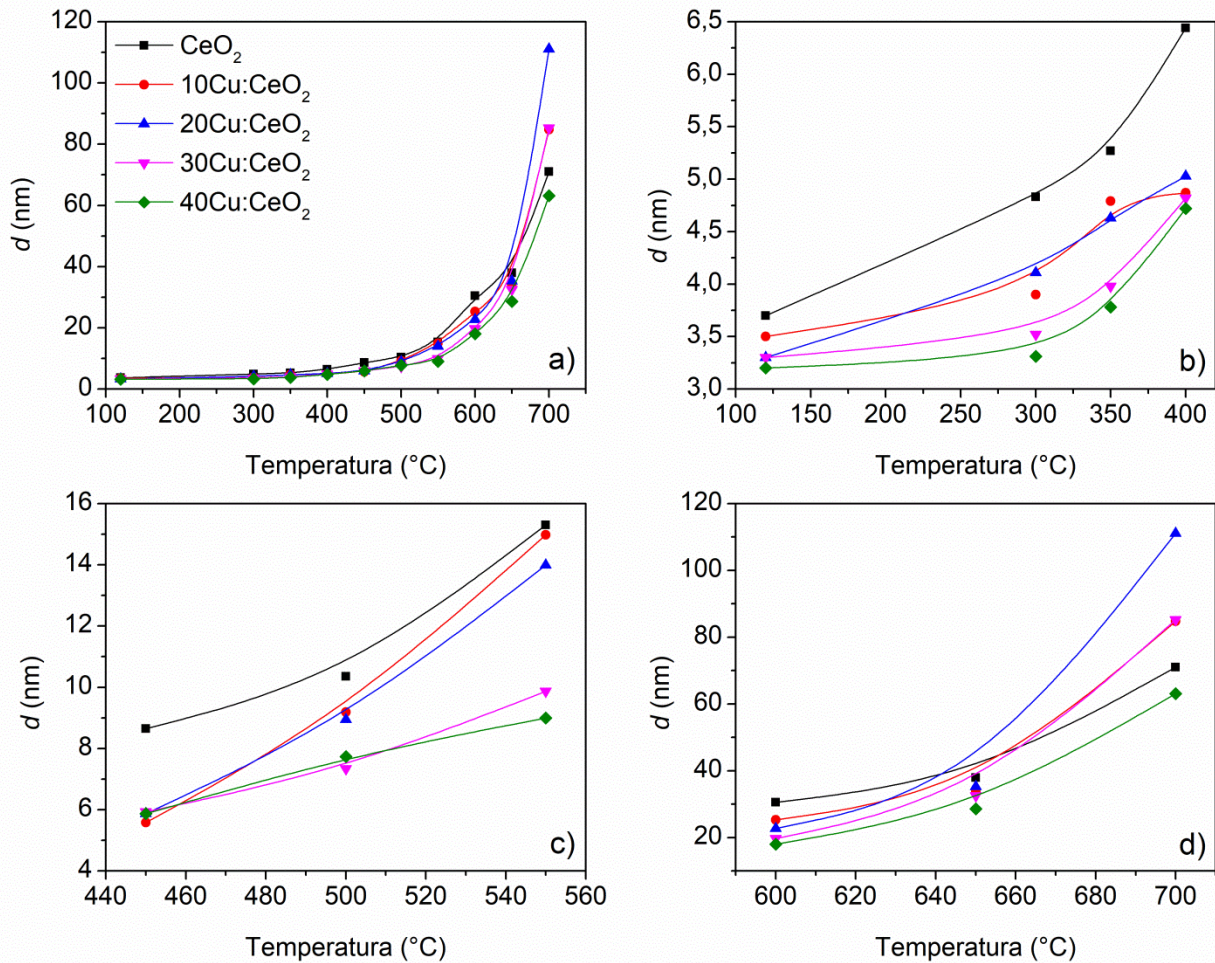


**Slika 32.** Difraktogrami uzoraka čistog i bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađenih pri 650 °C 4 sata.

Slike 33b-d pokazuju povećanje veličine kristalita za sve uzorke u svakom od tri navedena područja. U niskotemperaturnom području (slika 33b) uključena je početna veličina kristalita nakon sinteze pri 120 °C. Rast kristala u ovom rasponu je spor, a povećanje veličine kristalita je vrlo malo, otprilike 2 nm. Uzorak čistog cerijevog oksida ima najbrži rast i najveću veličinu kristalita pri svim temperaturama. Uzorci 10Cu:CeO<sub>2</sub> i 20Cu:CeO<sub>2</sub> pokazuju sličan trend povećanja veličine kristalita s temperaturom, dok uzorci 30Cu:CeO<sub>2</sub> i 40Cu:CeO<sub>2</sub> pokazuju

različit, ali opet međusobno sličan trend. Promatrajući povećanje veličine kristalita od 120 do 300 °C, može se zaključiti da se toplinska stabilnost povećava s povećanjem količine bakra u uzorcima. Međutim, ako se promatra samo niskotemperaturno područje, čini se da uzorci s nižim udjelom bakra (10 i 20 mol. %) imaju sporiji rast zrna od uzoraka s 30 i 40 mol. % Cu. U rasponu srednjih temperatura (slika 33c) rast kristalita je intenzivniji, a uzorci 10Cu:CeO<sub>2</sub> i 20Cu:CeO<sub>2</sub> pokazuju najbrži rast i najveće povećanje veličine kristalita. Slijedi uzorak čistog CeO<sub>2</sub> koji ima najveću veličinu kristalita, dok uzorci 30Cu:CeO<sub>2</sub> i 40Cu:CeO<sub>2</sub> imaju najmanju veličinu i najsporiji rast kristalita. U visokotemperaturnom području (slika 33d) nema vidljivog trenda, ali je rast kristalita vrlo brz s drastičnim povećanjem veličine kristalita. Čini se da udio bakra ne igra značajnu ulogu u toplinskoj stabilnosti cerijevog(IV) oksida nakon 650 °C, budući da uzorak čistog CeO<sub>2</sub> ima najsporiji rast kristalita u visokotemperaturnom području te manju veličinu kristalita od većine bakrom dopiranih uzoraka pri 700 °C. Izuzetak je uzorak s 40 mol. % Cu te se na temelju ukupnih rezultata čini da uzorak 40Cu:CeO<sub>2</sub> ima najveću toplinsku stabilnost.

Lopez i Mendoza [93], oslanjajući se na rad Ivanova i suradnika [141], također su definirali tri moguća režima rasta zrna za čisti cerijev oksid. Pri niskim temperaturama ograničeni rast zrna pripisuje se ograničenoj difuziji i raznim površinskim defektima prisutnim u aglomeratima čestica. Navedeni defekti su posebice dominantni ukoliko uzorci nisu dovoljno zbijeni, odnosno kompaktirani u recimo oblik tablete, nego su kao u ovom slučaju za analizu korišteni prašci. Defekti uključuju mikrostrukturu i poroznost uzoraka, kao i kontakt s drugim česticama, a za posljedicu imaju ograničenje slobodnog kretanja i rotacije kristalita jedan u odnosu na drugoga [93,142-144] Porastom temperature zatvaraju se pore, čime se eliminira poroznost kao ograničavajući čimbenik za rast zrna, što znatno olakšava prijenos tvari. U ovom srednjem temperaturnom rasponu, procesi poput rotacije i usklađivanja orijentacije kristalita postaju dominantni jer se aktiviraju toplinom, što kulminira srastanjem čestica. [93,141] Na temperaturama iznad 700 °C ili u ovom slučaju iznad 600 °C, rast zrna se intenzivira te se odvija putem klasičnog Ostwaldovog zrenja gdje veći kristaliti rastu na račun manjih. [93,145]



**Slika 33.** Veličine kristalita analiziranih uzoraka nakon žarenja pri temperaturama od 300 do 700 °C tijekom 2 sata (a). Početne veličine kristalita također su uključene pod temperaturom sinteze od 120 °C. Grafovi b, c i d prikazuju povećanje veličine kristalita s temperaturom u svakom od pretpostavljenih režima rasta zrna.

Što se tiče utjecaja dopanata na rast zrna cerijevog oksida, ugradnja stranih iona u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$  dovodi do stvaranja nepravilnosti u kristalnoj rešetki, odnosno pojave kristalnih defekata. Prethodno je spomenuto kako brzina rasta zrna ovisi o prijenosu tvari na koji utječe i prisutnost defekata u kristalnoj strukturi. [99,143,146] Naime, kada postoji razlika u veličini i valenciji između kationa dopanta i  $\text{Ce}^{4+}$  kationa, kao na primjer u slučaju bakra ( $\text{Cu}^{2+}$ , 73 pm) i cerija ( $\text{Ce}^{4+}$ , 97 pm), javljaju se lokalne distorzije u kristalnoj rešetki i smanjuje energetska barijera migracije kisika. Difuzija kationa usporava se u korist difuzije aniona, što

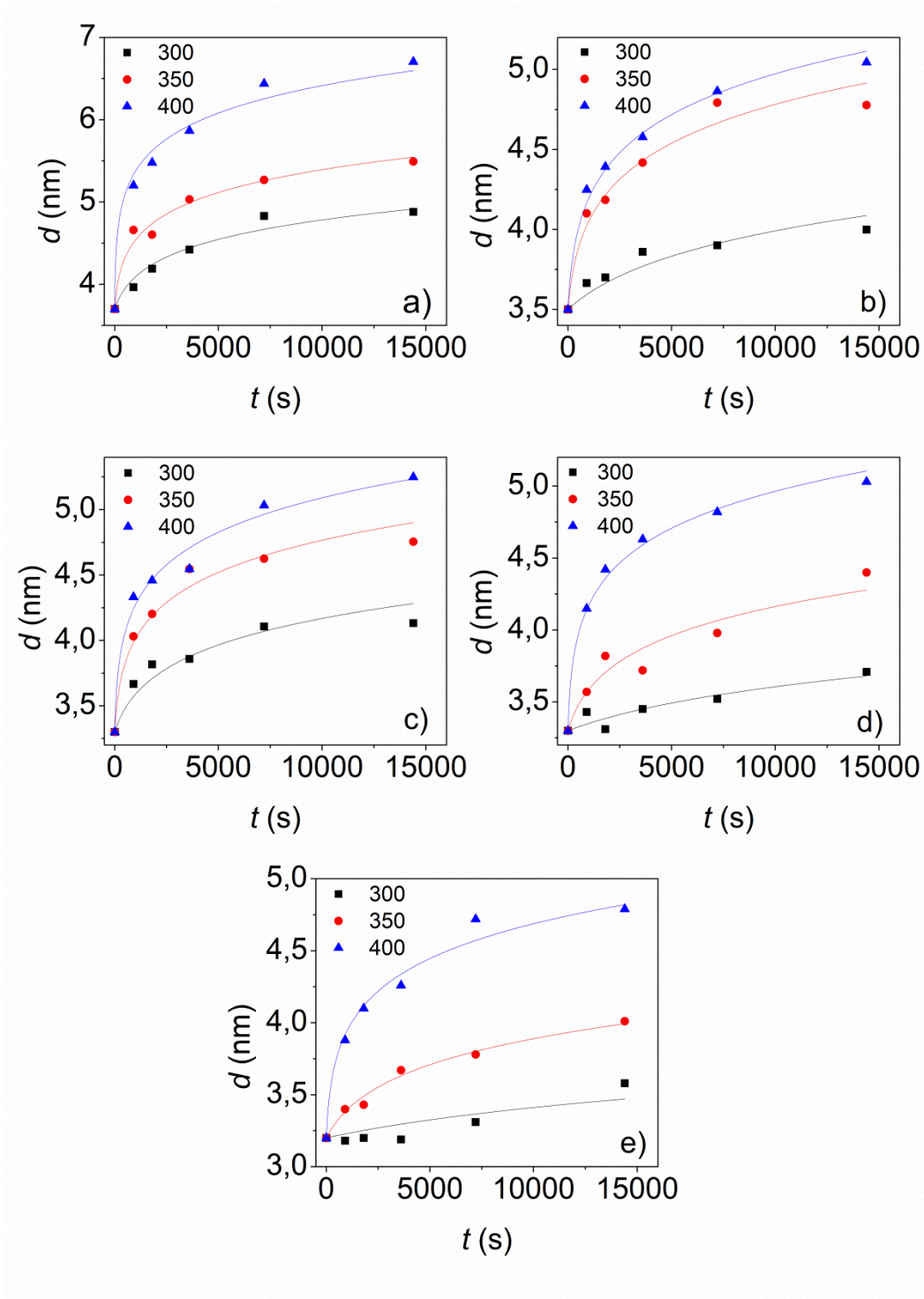
posljedično usporava proces rasta zrna. [48,147] To je razlog zašto uzorci dopirani bakrom pokazuju veću toplinsku stabilnost i sporiji rast zrna od uzorka čistog cerijevog oksida.

Metodom pokušaja i pogreške jednadžba 2 utočnjavana je na temelju eksperimentalnih podataka ovisnosti  $d_t$  o  $t$ , a rezultati utočnjavanja su dodatno potvrdili pretpostavku da postoje tri temperaturna područja s različitim režimima rasta zrna. Za svaki od ova tri temperaturna područja odabrana je vrijednost eksponenta rasta zrna  $n$  koja najbolje odgovara svim analiziranim uzorcima, odnosno koja je rezultirala najvećim koeficijentom determinacije. Dobivene vrijednosti  $n$  su 13 za niskotemperaturno područje, 8 za područje srednjih temperatura i 4 za visokotemperaturno područje. Kao što je spomenuto u eksperimentalnom dijelu, eksponent rasta zrna  $n$  označava brzinu rasta zrna – viša vrijednost  $n$  označava sporiji rast zrna, dok niža vrijednost  $n$  označava brži rast zrna. Vidi se da dobivene vrijednosti odgovaraju ovoj premisi i da postoji jasan trend smanjenja eksponenta rasta zrna s povećanjem rasta zrna. Vrijednosti eksponenta rasta zrna koje se navode u literaturi su različite. U većini kinetičkih analiza rasta zrna  $\text{CeO}_2$  provedenih iznad  $500\text{ }^\circ\text{C}$  navodi se da je  $n = 4$  ili manje [23,143,146], dok Lopez i Mendoza izvještavaju o vrijednostima  $n$  iznad 10 za temperature ispod  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . [93] Postoje mnoge teorije o fizikalnom značenju eksponenta rasta zrna [94-96], ali kao što se može vidjeti iz različitih literaturnih rezultata, čini se da se jedini siguran zaključak koji se iz njega može izvesti utemeljen na čistoj matematici – što je niža vrijednost  $n$ , to je veća konstanta brzine rasta zrna.

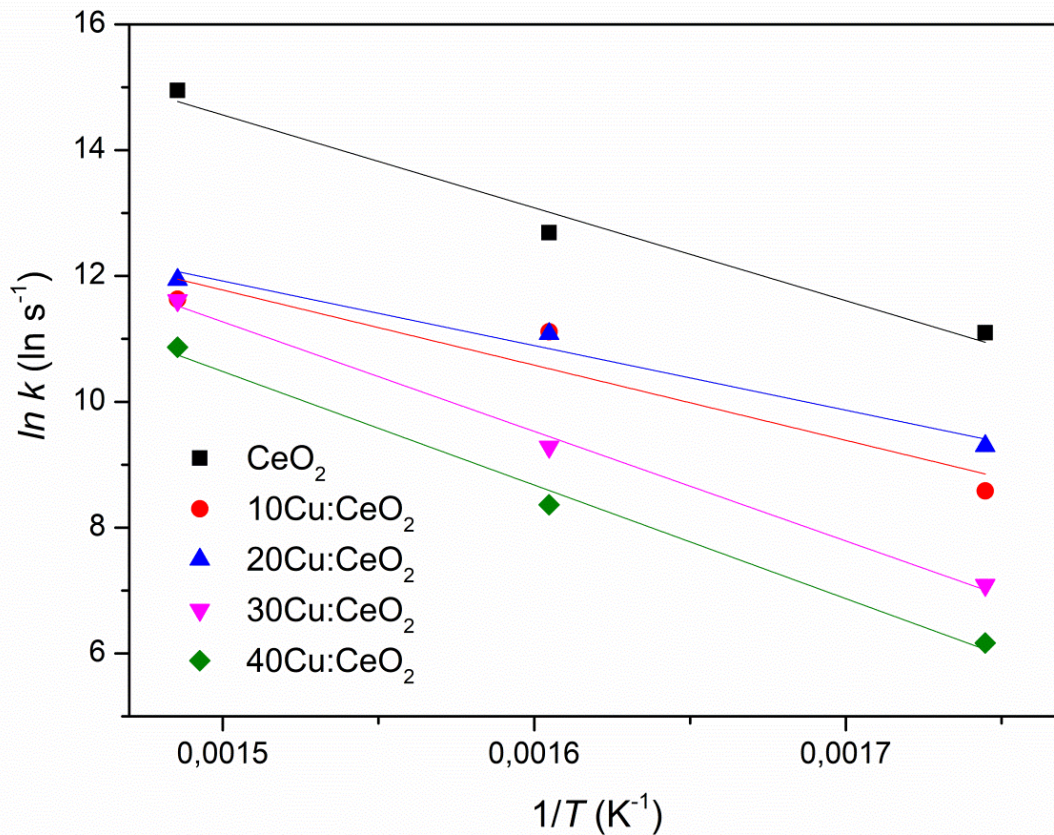
Slika 34 prikazuje rezultate utočnjavanja jednadžbe 2 na temelju veličina kristalita u ovisnosti o vremenu za sve uzorke u niskotemperaturnom području. Može se uočiti povećanje veličine kristalita s vremenom i temperaturom toplinske obrade. Budući da su svi ostali parametri u jednadžbi 2 fiksirani, rezultat utočnjavanja su konstante brzine rasta zrna, koje su zatim korištene u lineariziranom obliku Arrheniusove jednadžbe (jednadžba 4). Na slici 35 prikazan je navedeni Arrheniusov grafički prikaz, dok su energije aktivacije i predeksponencijski faktori dani u tablici 11. Prethodno je navedeno da je rast zrna najbrži za uzorak čistog  $\text{CeO}_2$ , usporava se za uzorke  $30\text{Cu}:\text{CeO}_2$  i  $40\text{Cu}:\text{CeO}_2$  koji pokazuju slično ponašanje, a najsporiji je za uzorke  $20\text{Cu}:\text{CeO}_2$  i  $10\text{Cu}:\text{CeO}_2$  koji su također prilično slični. Ovaj trend očituje se u dobivenim energijama aktivacije. Uzimajući u obzir pogrešku kod utočnjavanja, energije aktivacije za uzorke  $\text{CeO}_2$ ,  $30\text{Cu}:\text{CeO}_2$  i  $40\text{Cu}:\text{CeO}_2$  poprimaju slične vrijednosti, dok su primjetno manje za uzorke  $10\text{Cu}:\text{CeO}_2$  i  $20\text{Cu}:\text{CeO}_2$ . Očekivalo bi se da će energije aktivacije za uzorke sa sporijim

rastom zrna biti veće jer bi bi veća energija aktivacije, odnosno veća količina energije potrebna za proces rasta zrna, bila logično objašnjenje sporijeg rasta zrna. Slične rezultate također su postigli Liang i suradnici [143] u svom radu o cerijevom oksidu dopiranom paladijem te Kurajica i suradnici u istraživanju kinetike cerijevog oksida dopiranog manganom [23]. Budući da konstanta brzine osim o energiji aktivacije ovisi i o predeksponencijskom faktoru jedino moguće objašnjenje nižih energija aktivacije za uzorke u kojima je rast zrna sporiji su male vrijednosti predeksponencijskog faktora [23]. Iz tablice 11 može se vidjeti kako su  $k_0$  vrijednosti uzoraka 10Cu:CeO<sub>2</sub> i 20Cu:CeO<sub>2</sub> znatno niže u odnosu na preostala tri uzorka, što objašnjava sporiju brzinu rasta zrna za ova dva uzorka.



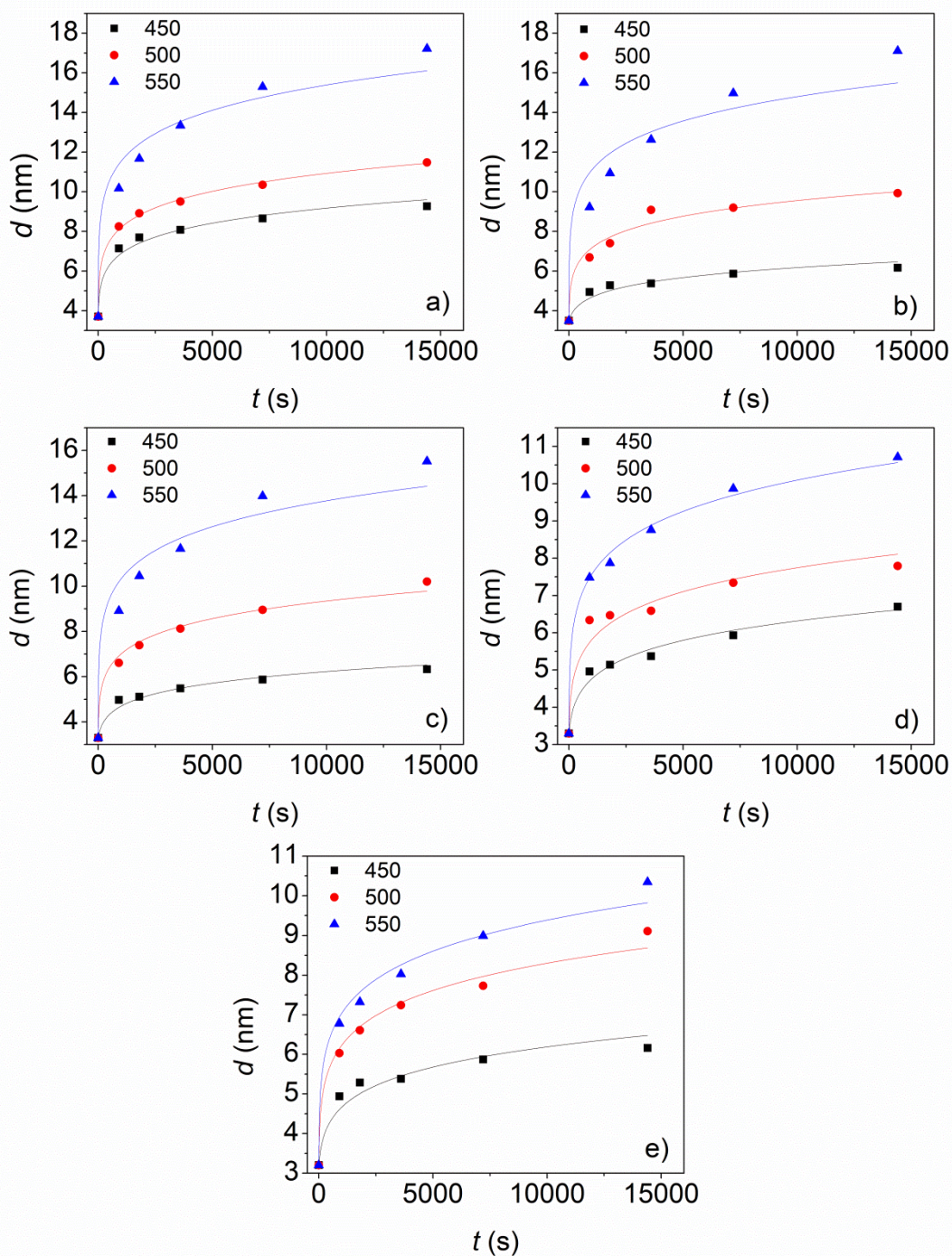


**Slika 34.** Prosječne veličine kristalita analiziranih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađenih pri temperaturama u rasponu od 300 do 400 °C za različita vremena zadržavanja. Linije predstavljaju utočnjavanje jednadžbe 2 na temelju eksperimentalnih podataka za  $n = 13$ .

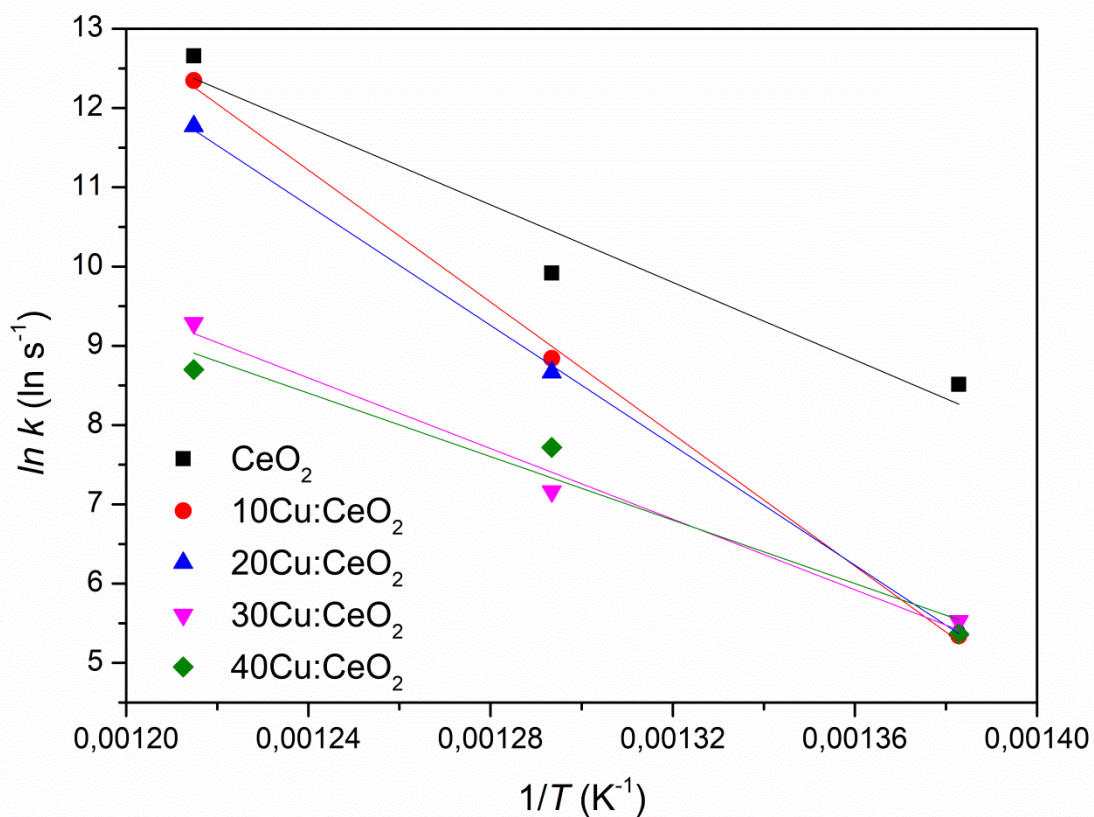


**Slika 35.** Grafički prikaz lineariziranog oblika Arrheniusove jednadžbe za sve analizirane uzorke u niskotemperaturnom području.

Slike 36 i 37 prikazuju ovisnosti  $d_t$  o  $t$  i Arrheniusov grafički prikaz za područje srednjih temperatura. U ovom području uzorci 10Cu:CeO<sub>2</sub> i 20Cu:CeO<sub>2</sub> pokazuju najbrži rast zrna, što je posljedica najvećih predeksponencijskih faktora čija važnost nadmašuje također velike energije aktivacije. Energije aktivacije su općenito veće nego u području niskih temperatura, ali to je i očekivano jer u tom području dominiraju toplinski aktivirani mehanizmi rasta zrna koji zahtijevaju više energije. U ovom području uzorci 10Cu:CeO<sub>2</sub> i 20Cu:CeO<sub>2</sub> ponovno pokazuju slično ponašanje, kao i uzorci 30Cu:CeO<sub>2</sub> i 40Cu:CeO<sub>2</sub>, ali je ponašanje suprotno od onog u niskotemperaturnom području.

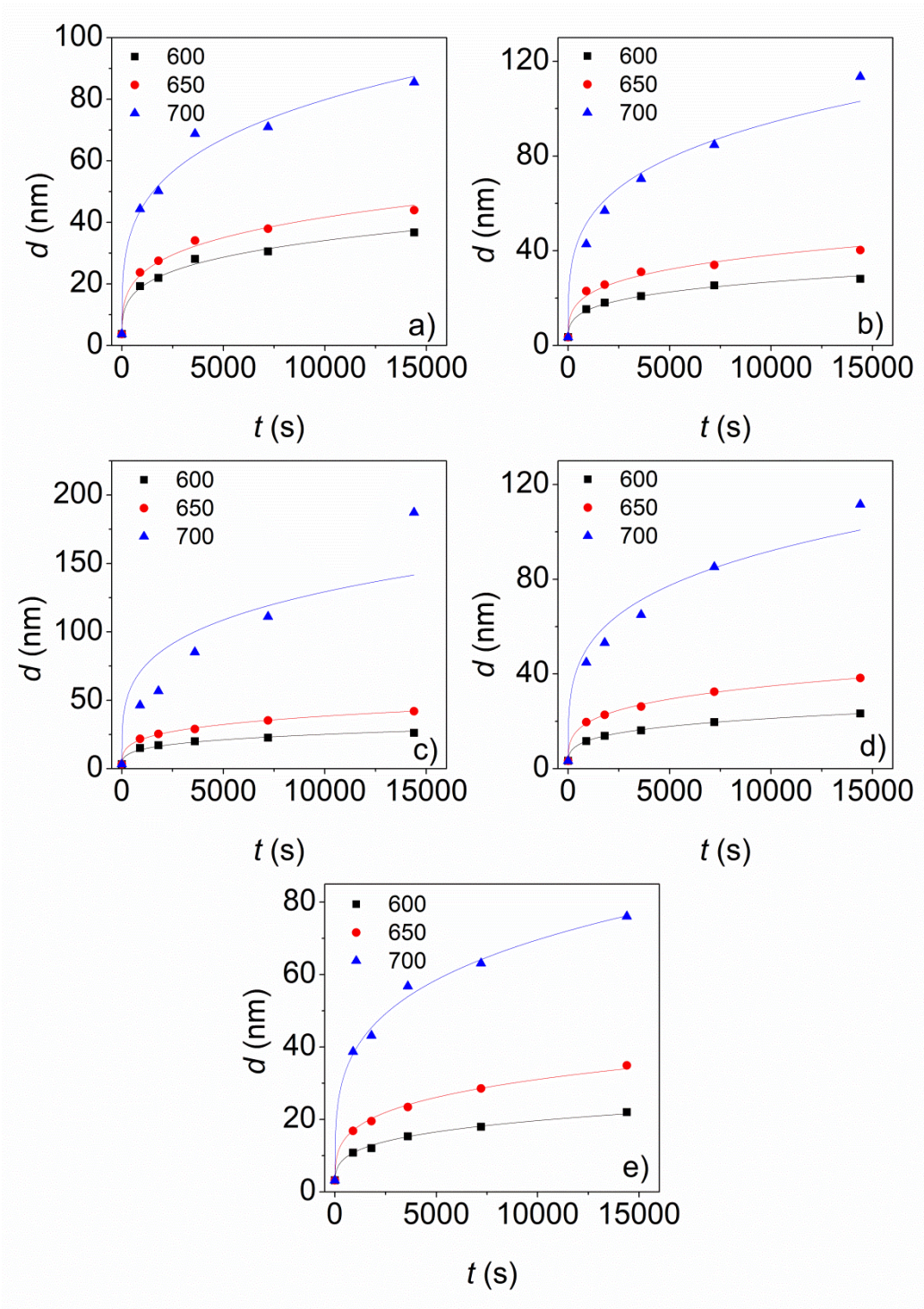


**Slika 36.** Prosječne veličine kristalita analiziranih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađenih pri temperaturama u rasponu od 450 do 550 °C za različita vremena zadržavanja. Linije predstavljaju utočnjavanje jednadžbe 2 na temelju eksperimentalnih podataka za  $n = 8$ .

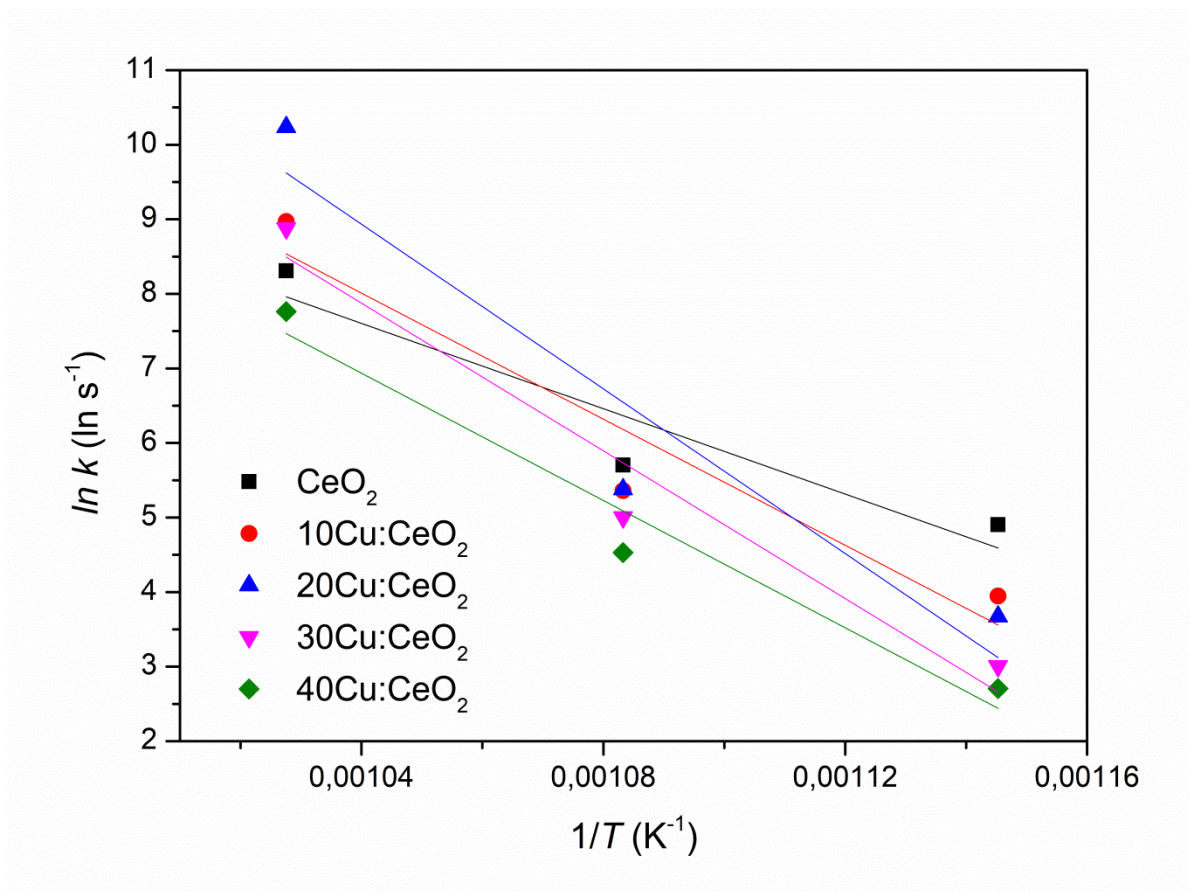


**Slika 37.** Grafički prikaz lineariziranog oblika Arrheniusove jednadžbe za sve analizirane uzorke u području srednjih temperatura.

Energije aktivacije još su veće u visokotemperaturnom području (slike 38 i 39). U ovom području čisti cerijev oksid pokazuje najsporiji rast zrna, koji se očituje i u najnižim vrijednostima energije aktivacije i predeksponencijskog faktora (tablica 11). Čini se da u ovom rasponu dodatak bakra gubi svoj povoljan utjecaj na toplinsku stabilnost CeO<sub>2</sub>. Dodatno, iznad 650 °C pojavljuje se faza bakrovog(II) oksida, koja svakako utječe na ukupnu toplinsku stabilnost CeO<sub>2</sub>, no potrebna su daljnja opširnija istraživanja kako bi se utvrdio njen točan utjecaj.



**Slika 38.** Prosječne veličine kristalita analiziranih uzoraka čistog (a), 10 mol. % Cu (b), 20 mol. % Cu (c), 30 mol. % Cu (d) i 40 mol. % Cu (e) dopiranoga cerijeva(IV) oksida toplinski obrađenih pri temperaturama u rasponu od 600 do 700 °C za različita vremena zadržavanja. Linije predstavljaju utočnjavanje jednadžbe 2 na temelju eksperimentalnih podataka za  $n = 4$ .



**Slika 39.** Grafički prikaz lineariziranog oblika Arrheniusove jednadžbe za sve analizirane uzorke u visokotemperaturnom području.

Odsutnost jasnog trenda u pogledu brzina rasta zrna, energija aktivacije i predeksponencijskih faktora implicira da dodatak bakra u smislu defekata kristalne rešetke nije jedini čimbenik koji utječe na rast zrna nanočestica bakrom dopiranoga cerijeva(IV) oksida. Mikrostruktura, poroznost i priprema uzorka također utječu na proces rasta zrna. Utjecaj količine dodanog bakra je različit za različita temperaturna područja i režime rasta zrna. Međutim, ukoliko se promatraju veličine kristalita čistih i dopiranih nanočestica cerijevog oksida do 650 °C, može se zaključiti da se toplinska stabilnost CeO<sub>2</sub> povećava s povećanjem udjela bakra.

**Tablica 11.** Energije aktivacije ( $E_a$ ) i predeksponencijski faktori ( $k_0$ ) analiziranih uzoraka za sva tri režima rasta zrna.

Uzorak	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$k_0$ , s <sup>-1</sup>	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$k_0$ , s <sup>-1</sup>	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$k_0$ , s <sup>-1</sup>
	$n = 13$		$n = 8$		$n = 4$	
CeO <sub>2</sub>	123 ± 18	8,75 × 10 <sup>15</sup>	203 ± 46	1,90 × 10 <sup>18</sup>	238 ± 81	1,71 × 10 <sup>16</sup>
10Cu:CeO <sub>2</sub>	99 ± 33	7,90 × 10 <sup>12</sup>	346 ± 13	1,96 × 10 <sup>27</sup>	352 ± 100	3,78 × 10 <sup>22</sup>
20Cu:CeO <sub>2</sub>	85 ± 13	7,37 × 10 <sup>11</sup>	315 ± 8	1,12 × 10 <sup>25</sup>	459 ± 143	6,73 × 10 <sup>28</sup>
30Cu:CeO <sub>2</sub>	145 ± 9	1,75 × 10 <sup>16</sup>	185 ± 21	5,34 × 10 <sup>15</sup>	412 ± 90	6,26 × 10 <sup>25</sup>
40Cu:CeO <sub>2</sub>	150 ± 13	2,07 × 10 <sup>16</sup>	166 ± 33	2,68 × 10 <sup>14</sup>	355 ± 68	1,99 × 10 <sup>22</sup>

Budući da temperaturni raspon do 650 °C odgovara temperaturnom rasponu najvažnijih primjena hidrotermalno pripremljenih nanočestica bakrom dopiranoga cerijeva oksida, posebice primjeni u katalizi i oksidaciji hlapljivih organskih spojeva [9,10], rezultati kinetičke analize rasta zrna su zadovoljavajući. Uzorak s najvećom količinom bakra (40Cu:CeO<sub>2</sub>) pokazuje najbolju toplinsku stabilnost i ukupni najmanji rast zrna u ispitivanom temperaturnom području. Navedeno sugerira da velika količina bakra u ovom uzorku uzrokuje stvaranje velike količine defekata u kristalnoj strukturi, čiji utjecaj prevladava nad ostalim čimbenicima koji ubrzavaju rast zrna poput zatvaranja pora na višim temperaturama, difuzije kationa itd.

## **5. ZAKLJUČCI**



Na temelju rezultata ovog doktorskog rada moguće je izvući nekoliko važnih zaključaka:

1. Hidrotermalnom sintezom uspješno su sintetizirani uzorci čistog i bakrom dopiranog cerijeva(IV) oksida s nominalnim udjelima bakra od 10, 20, 30, 40 i 50 mol. %. XRD analizom utvrđeno je da uzorci do 40 mol. % Cu ne pokazuju prisutnost sekundarnih faza nakon sinteze niti toplinske obrade do 650 °C, čime ovo istraživanje predstavlja presedan u smislu najvećeg nominalnog udjela bakra korištenog u hidrotermalnoj sintezi cerijevog oksida pri kojem nije došlo do pojave dodatnih faza.
2. Veličine kristalita svih uzoraka nakon sinteze iznose ispod 4 nm, što je također bez presedana za uzorke bakrom dopiranog cerijevog oksida pripremljenog hidrotermalnom metodom. Veličine kristalita blisko se podudaraju s prosječnim veličinama čestica određenim iz STEM mikrografija, što ukazuje da je u slučaju istraživanih uzoraka čestica istovjetna kristalitu.
3. ICP-MS, EDS i XPS analizom utvrđeno je da je stvarni udio bakra u uzorcima značajno manji od nominalnog, te razlika između stvarnog i nominalnog udjela raste s porastom nominalnog udjela bakra. Navedeno je najvjerojatnije posljedica toga što je u slučaju CeO<sub>2</sub> dopiranog bakrom energija stvaranja defekata vrlo visoka i raste s koncentracijom dopanta čineći sustav nestabilnim. Međutim, ostali rezultati pokazuju kako dodatak bakra itekako ima utjecaj na svojstva cerijevog oksida.
4. Dodatak bakra utječe na smanjenje zabranjene zone, poboljšanje reducibilnosti i katalitičke aktivnosti cerijevog(IV) oksida. Rezultati XPS analize ukazuju na postojanje Ce<sup>3+</sup> i Cu<sup>+</sup> iona uz Ce<sup>4+</sup> i Cu<sup>2+</sup> ione što ukazuje na snažnu interakciju između bakra i CeO<sub>2</sub> matrice. Sinergijski efekt između bakra i cerija uočljiv je i u H<sub>2</sub>-TPR gdje se zbog prisutnosti bakra cerij reducira pri nižim temperaturama od očekivanih. Dobiveni rezultati potvrđuju da je došlo do stvaranja čvrste otopine Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.
5. Specifične površine sintetiziranih uzoraka vrlo su visoke, no drastično se smanjuju toplinskom obradom pri 500 °C 2 sata, dok se veličine pora povećavaju zbog povećanja veličine čestica i posljedično čestičnih aglomerata. Kod uzorka s nominalnim udjelom 40 mol. % Cu uočena je jasna bimodalna raspodjela veličina pora. Navedeni uzorak isticao se i s najvećim udjelom vakancija kisika, najboljom toplinskom stabilnošću te najboljom katalitičkom aktivnošću za sve ispitivane hlapive organske spojeve, što znači da se povećanjem udjela bakra poboljšavaju svojstva CeO<sub>2</sub> važna za primjenu u katalizi.

6. Svi bakrom dopirani uzorci pokazuju bolju katalitičku aktivnost od uzorka čistog cerijevog oksida za sve ispitivane hlapive organske spojeve te katalitička aktivnost generalno raste s povećanjem količine bakra u uzorcima. Što se tiče vrste hlapivog organskog spoja, katalitička aktivnost za sve ispitivane nanokatalizatore povećava redoslijedom benzen < toluen < etilbenzen < o-ksilen.
7. Izotermnom kinetičkom analizom rasta zrna utvrđena su tri temperaturna područja sa specifičnim režimima rasta zrna: niskotemperaturno područje od 300 do 400 °C, područje srednjih temperatura od 450 do 550 °C i visokotemperaturno područje od 600 do 700 °C.
8. Rast zrna je spor pri nižim temperaturama, postupno raste u području srednjih temperatura, dok je brz pri temperaturama iznad 600 °C. Navedeno je također vidljivo u vrijednostima eksponenta rasta zrna koje se smanjuju od niskotemperaturnog do visokotemperaturnog područja. Energije aktivacije slijede suprotan trend jer difuzijom ograničeni rast zrna prelazi na toplinski aktivirane mehanizme rasta zrna poput rotacije i usklađivanja orijentacije kristalita, te kulminira Ostwaldovim zrenjem. Uzorci s najsporijim rastom zrna u svakom rasponu karakterizirani su najnižom energijom aktivacije i vrijednostima predeksponencijalnog faktora.
9. Rezultati pokazuju da dodatak bakra ima pozitivan utjecaj na toplinsku stabilnost CeO<sub>2</sub>. Međutim, budući da nema vidljivog trenda u pogledu toplinske stabilnosti i povećanja udjela bakra, može se zaključiti da toplinska stabilnost cerijevog oksida ne ovisi samo o strukturnim defektima, već i o mikrostrukтури i poroznosti uzoraka, nastanku i rastu drugih faza poput CuO, te pripremi uzoraka. Ipak, kao što je već spomenuto, uzorak s 40 mol. % Cu pokazao je najveću toplinsku stabilnost u cijelom ispitivanom temperaturnom rasponu, što ukazuje da u ovom slučaju stvaranje vakancija zbog ugradnje bakra u kristalnu strukturu smanjuje brzinu difuzije kationa i usporava rast zrna.

## **6. LITERATURA**

1. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ion.* 129 (2000) 63-94.
2. R. Bakkiyaraj, G. Bharath, K. Hasini Ramsait, A. Abdel-Wahab, E. H. Alsharaeh, S.-M. Chen, M. Balakrishnan, Solution combustion synthesis and physicochemical properties of ultrafine CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity, *RSC Adv.* 6 (2016) 51238-51245.
3. J. M. Lopez, A. L. Gilbank, T. Garcia, B. Solsona, S. Agouram, and L. Torrente-Murciano, The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation, *Appl. Catal. B* 174-175 (2015) 403-412.
4. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, HDKI, Zagreb, 2017.
5. J. Tan, W. Zhang, Y.-H. Lv, A.-L. Xia, Facile Preparation of Mn-doped CeO<sub>2</sub> submicrorods by composite-hydroxide-salt-mediated approach and their magnetic property, *Mat. Res.* 16 (2013) 689-694.
6. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation, *J. Catal.* 179 (1998) 203-221.
7. C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475-8505.
8. S. Kurajica, I. Minga, M. Guliš, V. Mandić, I. Simčić, High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experiment design, *J. Nanomater.* (2016) 7274949, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7274949>.
9. M. Duplančić, S. Kurajica, V. Tomašić, I. Minga, Catalytic oxidation of toluene on hydrothermally prepared ceria nanocrystals, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 31 (2017) 499-507.
10. 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.
11. L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walsh, Electrochemical redox processes involving soluble cerium species, *Electrochim. Acta.* 205 (2016) 226-247.
12. A. Younis, D. Chu, S. Li, Chapter 3: Cerium Oxide Nanostructures and their Applications, *Functionalized Nanomaterials*, IntechOpen, 2016.
13. O. Adamopolous, A study on nanosized cerium oxides systems for environmental catalysis, Licentiate thesis, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 2003.

14. C. W. M. Castleton, A. L. Lee, Description of polarons in ceria using Density Functional Theory, *J. Phys.: Conf. Ser.* 526 (2014) 012002, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/526/1/012002>.
15. E. Shoko, M. F. Smith, R. H. McKenzie, Charge distribution near bulk oxygen vacancies in cerium oxides, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 223201, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/22/223201>.
16. T. Zhang, E. Kumar, P. Selvarajana, D. Muthuraj, Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals by solvothermal route, *Mater. Res.* 16 (2013) 269–276.
17. I. V. Zagaynov, S. V. Kutsev, Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 339-345.
18. J. A. Rodriguez, D. C. Grinter, Z. Liu, R. M. Palomino, S. D. Senanayake, Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO<sub>2</sub> hydrogenation, and methane and alcohol reforming, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1824-1841.
19. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987-6041.
20. K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.* 229 (2005) 206–212.
21. Z. Ren, F. Peng, J. Li, X. Liang, B. Chen, Morphology dependent properties of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction, *Catalysts* 7 (2) (2017) 48-60.
22. X. Cunni, W. Shaofei, S. Chunwen, L. Hong, C. Suiwai, C. Liquan, Effect of Ni doping on the catalytic properties of nanostructured peony-like CeO<sub>2</sub>, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 305-312.
23. 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>.
24. 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) 254750, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/254750>.
25. S. Tiwari, G. Rathore, N. Patra, A. K. Yadav, D. Bhattacharaya, S. N. Jah, C. M. Tseng, S. W. Liu, S. Biring, S. Sen, Oxygen and cerium defects mediated changes in structural, optical

- and photoluminescence properties of Ni substituted CeO<sub>2</sub>, *J. Alloy. Comp.* 782 (2019) 689–698.
26. S. Kurajica, K. Mužina, S. Keser, G. Dražić, I. K. Munda, Assessment of cell toxicity and oxidation catalytic activity of nanosized zinc-doped ceria UV filter, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 35 (2) (2021) 157–164.
  27. P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson, Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 95 (1) (2003) 73-77.
  28. C. R. Borra, T. J. H. Vlugt, Y. Yang, S. E. Offerman, Recovery of cerium from glass polishing waste: A critical review, *Metals* 8 (10) (2018) 801, <https://doi.org/10.3390/met8100801>.
  29. L. Wang, K. Zhang, Z. Song, S. Feng, Ceria concentration effect on chemical mechanical polishing of optical glass, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4951–4954.
  30. J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport, Chapter 12: Polishing with rare earth oxides mainly cerium oxide CeO<sub>2</sub>, *Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2015.
  31. L. M. Cook, Chemical processes in glass polishing, *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990) 152-171.
  32. H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, T. Yamaguchi, Metal-supported microtubular solid oxide fuel cells with ceria-based electrolytes, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 125 (4) (2017) 208-212.
  33. E. C. Brown, Electrochemically Deposited Ceria Structures for Advanced Solid Oxide Fuel Cells, Doctoral thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2011.
  34. S.C. Singhal, K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*, Elsevier, Oxford, 2003.
  35. S.C. Singhal, Solid Oxide Fuel Cells, *The Electrochemical Society Interface* 16 (4) Winter (2007) 41-44.
  36. E. Yu. Pikalova, A.A. Kolchugin, V.G. Bamburov, Ceria-based materials for high-temperature electrochemistry applications, *Int. J. of Energy Prod. & Mgmt.* 1 (3) (2016) 272–283.
  37. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalesky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. Marques, J. R. Frade, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1105-1117.

38. <https://www.cerespower.com/> (pristup: 28.1.2020.)
39. S. A. Venancio, P. E. V. de Miranda, Synthesis of CeAlO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for use as a solid oxide fuel cell functional anode material, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3139–3152.
40. S. Park, J. Vohs, R. Gorte, Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, *Nature* 404 (2000) 265–267.
41. R.J. Gorte, J.M. Vohs, Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 236–244.
42. T. Saravanan, M. Shanmugam, P. Anandan, M. Azhagurajan, K. Pazhanivel, M. Arivanandhan, Y. Hayakawad, R. Jayavel, Facile synthesis of graphene-CeO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors, *Dalton Trans.* 44 (2015) 9901–9908.
43. A. S. Dezfuli, M. R. Ganjali, H. R. Naderi, P. Norouzi, A high performance supercapacitor based on a ceria/graphene nanocomposite synthesized by a facile sonochemical method, *RSC Adv.* 5 (2015) 46050-46058.
44. C. D. Lokhande, D. P. Dubal, O.-S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 255-270.
45. X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 4 (3) (2017) 453–489.
46. S. Ghosh, T. Thomas, G. R. Rao, Zr substitution aided enhancement of pseudocapacitive behavior of ceria, *Mater. Lett.* 266 (2020) 127500, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127500>.
47. G. Ramakrishnan, K. Naveen, Emission and dynamic characteristics of three way catalytic converter by computational fluid dynamics, *Int. J. Eng. Sci.* 6 (2016) 3503-3510.
48. R. Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S. W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos, Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu–CeO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today* 180 (2012) 68-80.
49. P. Palmisano, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, P. Faraldi, D. Polverini, L. Arteconi, Doped ceria catalysts for an innovative self-cleaning domestic oven, 21st North American Catalysis Society Meeting 2009, *Proceedings* 1 (2009) 341-342.

50. J. C. Conesa, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. Soria, Surface Structure and Redox Chemistry of Ceria-Containing Automotive Catalytic Systems. *Res. Chem. Intermed.* 26 (2000) 103-111.
51. C. T. Campbell, C. H. F. Peden, Chemistry - Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces, *Science* 309 (2005) 713-714.
52. G. Kastrinaki, S. Lorentzou, A.G. Konstandopoulos, Soot oxidation kinetics of different ceria nanoparticle catalysts, *Emiss. Control Sci. and Technol.* 1 (2015) 247-253.
53. H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D.Y.C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, *Catal Sci Technol.* 5 (2015) 2649-2669.
54. C. He, Y. Yu, L. Yue, N. Qiao, J. Li, Q. Shen, W. Yu, J. Chen, Z. Hao, Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous  $\text{CuCeO}_x$  catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 156-166.
55. A. Aranda, S. Agouram, J. M. López, A. M. Mastral, D. R. Sellick, B. Solsona, S. H. Taylor, T. García, Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 77-88.
56. N. Sabari Arul, D. Mangalaraj, P. Chi Chen, N. Ponpandian, P. Meena, Y. Masuda, Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped  $\text{CeO}_2$  nanorods, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 64 (2012) 515-523.
57. T. Dhannia, S. Jayalekshmi, M. C. Santhosh Kumar, T. Prasada Rao, A. Chandra Bose, Effect of aluminium doping and annealing on structural and optical properties of cerium oxide nanocrystals, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 1443-1447.
58. V. Ramasamy, G. Vijayalakshmi, Synthesis, characterization and tuning of visible region absorption ability of cadmium doped ceria quantum dots, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 4723-4735.
59. P.-P. Du, W.-W. Wang, C.-J. Jia, Q.-S. Song, Y.-Y. Huang, R. Si, Effect of strongly bound copper species in copper–ceria catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide, *Appl. Catal. A-Gen.* 518 (2016) 87-101.



60. M. Sanchez-Dominguez, M. Boutonnet, C. Solans, A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: The oil-in-water microemulsion reaction method, *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) 1823–1829.
61. K. Pemartin-Biernath, A.V. Vela-González, M.B. Moreno-Trejo, C. Leyva-Porras, I.E. Castañeda-Reyna, I. Juárez-Ramírez, C. Solans, M. Sánchez-Domínguez, Synthesis of mixed Cu/Ce oxide nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method, *Materials* 9 (2016) 480.
62. R. Dziembaj, M. Molenda, L. Chmielarz, M.M. Zaitz, Z. Piwowarska, A. Rafalska-Łasocha, Optimization of Cu doped ceria nanoparticles as catalysts for low-temperature methanol and ethylene total oxidation, *Catal. Today* 169 (2011) 112–117.
63. A. A. Ansari, Optical and structural properties of sol–gel derived nanostructured CeO<sub>2</sub> film, *J. Semicond.* 31 (5) (2010) 1-6.
64. S. Tiwari, N. Khatun, T. Shrivastava, S. Kumar, S. W. Liu, S. Biring, S. Sen, Structural, optical and mechanical properties of sol-gel synthesized Mn-doped CeO<sub>2</sub>, *Superlattices Microstructures* 122 (2018) 316–323.
65. A. Mokrushin, E. Simonenko, N. Simonenko, K. Bukunov, V. Sevastyanov, N. Kuznetsov, Gas-sensing properties of nanostructured CeO<sub>2</sub>-xZrO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method, *J. Alloy Compds.* 773 (2018) 1023–1032.
66. O. P. Shing, T. Y. Ping, T. Y. Y. Hin, Mechanochemical synthesis and characterization of calcium doped ceria oxide ion conductor, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 17 (2011) 012017, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/17/1/012017>.
67. O. S. Morozova, A. A. Firsova, Yu. P. Tyulenin, G. A. Vorobieva, A. V. Leonov, Mechanochemical synthesis as an alternative effective technique for the preparation of the composite catalysts, *Kinet. Catal.* 61 (5) (2020) 824–831.
68. P. M. Shah, A. N. Day, T. E. Davies, D. J. Morgan, S. H. Taylor, Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* 253 (2019) 331–340.
69. K. Mužina, F. Plešić, V. Mandić, S. Kurajica, MO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalysts for soot oxidation process, *Matrib 2021 – Conference Proceedings, HDMT, 2021*.

70. T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M. A. Einarsrud, Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-based powders, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5489-5494.
71. P. A. Deshpande, S. T. Aruna, G. Madras, CO oxidation by CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeAlO<sub>3</sub> hybrid oxides, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1683-1691.
72. A. F. Zedan, A. S. AlJaber, Combustion synthesis of non-precious CuO-CeO<sub>2</sub> nanocrystalline catalysts with enhanced catalytic activity for methane oxidation, *Materials* 12 (2019) 878, <https://doi.org/10.3390/ma12060878>.
73. S.-H. Feng, G.-H. Li, Chapter 4: Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, 2017.
74. W. Shi, S. Songa, H. Zhang, Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5714-5743.
75. K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117-166.
76. X. Xue, R. L. Penn, E. R. Leite, F. Huang, Z. Lin, Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors, *Cryst. Eng. Comm.* 16 (2014) 1419-1429.
77. D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, Cu-doped CeO<sub>2</sub> spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity, *Catal. Commun.* 26 (2012) 164-168.
78. 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.
79. M. Hosseinpour, S. J. Ahmadi, T. Mousavand, M. Outokesh, Production of granulated-copper oxide nanoparticles for catalytic application, *J. Mater. Res.* 25 (10) (2010) 2025-2034.
80. J. Sun, C. Ge, X. Yao, W. Zou, X. Hong, C. Tang, L. Dong, Influence of different impregnation modes on the properties of CuO CeO<sub>2</sub>/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by CO, *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 279-286.
81. M. Konsolakis, The role of copper-ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances, *Appl. Catal. B: Environ.* 198 (2016) 49-66.

82. Y.P. Sun, H.P. Wang, C.Y. Peng, T.L. Hsiung, Y.M. Sun, Y.-. Huang, Speciation of CuO in MCM-41 during oxidation of naphthalene Radiation Physics and Chemistry 75 (2006) 1926-1929.
83. M. Karthik, L-Yi Lin, H. Bai, Bifunctional mesoporous Cu–Al–MCM-41 materials for the simultaneous catalytic abatement of NO<sub>x</sub> and VOCs Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 153-160.
84. E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, Influence of synthesis parameters on the performance of CeO<sub>2</sub>–CuO and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–CuO systems in the catalytic oxidation of CO in excess of hydrogen, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 556-565.
85. C. R. Jung, A. Kundu, S. W. Nam, H. I. Lee, Selective oxidation of carbon monoxide over CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of hydrothermal treatment, Appl. Catal. B 84 (2008) 426-432.
86. I. Heo, S. J. Schmiege, S. H. Oh, W. Li, C. H. F. Peden, C. H. Kim, J. Szanyi, Improved thermal stability of a copper-containing ceria-based catalyst for low temperature CO oxidation under simulated diesel exhaust conditions, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 1383-1394.
87. B.-Y. Wang, E.-D. Li, Y.-C. Zong, X.-B. Wang, J. Yuan, F.-Q. Zhang, Fabricating hollow, multishell CeO<sub>2</sub> microspheres for enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light, J. Mater. Res. 37 (2022) 1070-1082.
88. Y. Zhang, T. Cheng, Q. Hu, Z. Fang, K. Han, Study of the preparation and properties of CeO<sub>2</sub> single/multiwall hollow microspheres, J. Mater. Res. 22 (6) (2007) 1472-1478.
89. H. Y. Chen, H. L. Chang, Development of low temperature three-way catalysts for future fuel efficient vehicles, Johnson Matthey Technol. Rev. 59 (1) (2015) 64-67.
90. I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, J. Phys. Chem. Solid. 19 (1961) 35-50.
91. C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlaegen durch Umloesen (Ostwaldreifung), Z. Elektro. 65 (7/8) (1961) 581-591.
92. O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder, Nanoscale Res. Lett. 11 (2016) 99, <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1316-x>.

93. H. F. Lopez, H. Mendoza, Temperature effects on the crystallization and coarsening of nano-CeO<sub>2</sub> powders, *Nanomaterials* (2013) 208614, <https://doi.org/10.1155/2013/208614>.
94. R. O'Hayre, *Materials kinetics fundamentals: principles, processes and applications*, Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2015.
95. J. F. Banfield, A. Navrotsky, Nanoparticles and the environment, *Rev. Mineral. Geochem.* 41 (1) (2001) 1-58.
96. R. Ren, Y. C. Wu, W. M. Tang, F. T. Wang, T. G. Wang, Z. X. Zheng, Synthesis and grain growth kinetics of in-situ FeAl matrix nanocomposites (II): structural evolution and grain growth kinetics of mechanically alloyed Fe-Al-Ti-B composite powder during heat treatment, *Trans. Nonferrous. Metals Soc. China* 18 (2008) 66-71.
97. J. E. Burke, D. Turnbull, Recrystallization and grain growth, *Prog. Met. Phys.* 3 (1952) 220–244.
98. S. Ghosh, D. Dimiduk, *Computational methods for microstructure – Property relationships*, Springer Science & Business Media, New York, 2011.
99. J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler, Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics, *Acta Mater.* 54 (2006) 1721–1730.
100. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray diffraction procedures*, 2nd ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1974.
101. C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671-675.
102. R. Lopez, R. Gomez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1-7.
103. 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 Appl. Chem.* 87 (9-10) (2015) 1051-1069.
104. A. A. Ansari, J. Labis, M. Alam, S.M. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Influence of copper ion doping on structural, optical and redox properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Electroceram.* 36 (2016) 150-157.

105. D. E. P. Vanpoucke, P. Bultinck, S. Cottenier, V. Van Speybroeck, I. Van Driessche, Aliovalent doping of CeO<sub>2</sub>: DFT study of oxidation state and vacancy effects, *J. Mater. Chem. A* 2(33) (2014) 13723-13737.
106. M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S. A. C. Carabineiro, M. Konsolakis, Impact of the synthesis parameters on the solid state properties and the CO oxidation performance of ceria nanoparticles, *RSC Adv.* 7 (2017) 6160–6169.
107. M. Yan, W. Wei, N. Zuoren, Influence of pH on morphology and formation mechanism of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline, *J. Rare Earths* 25 (2007) 53-57.
108. F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, *Acc. Mater. Surf. Res.* 3 (2) (2018) 34-50.
109. Y. Tan, S. Zhang, K. Liang, Photocurrent response and semiconductor characteristics of Ce-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 67, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-67>.
110. E. Kumar, P. Selvarajana, D. Muthuraj, Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals by solvothermal route, *Mater. Res.* 16 (2013) 269-276.
111. T. Dhannia, S. Jayalekshmi, M. S. Kumar, T. P. Rao, A. C. Bose, Effect of iron doping and annealing on structural and optical properties of cerium oxide nanocrystals, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1020–1025.
112. Y. W. Zhang, R. Si, C. S. Liao, C. H. Yan, C. X. Xiao, Y. Kou, Facile alcohothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 10159–10167.
113. G. Jayakumar, A. Albert Irudayaraj, A. Dhayal Raj, A comprehensive investigation on the properties of nanostructured cerium oxide, *Opt. Quantum. Electron.* 51 (2019) 312, <http://dx.doi.org/10.1007/s11082-019-2029-z>.
114. O. L. Pop, A. Mesaros, D. C. Vodnar, R. Suharoschi, F. Tabaran, L. Magerusan, I. S. Todor, Z. Diaconeasa, A. Balint, L. Ciontea, C. Socaciu, Cerium oxide nanoparticles and their efficient antibacterial application in vitro against gram-positive and gram-negative pathogens, *Nanomaterials* 10(8) (2020) 1614, <https://doi.org/10.3390/nano10081614>.
115. B. Choudhury, P. Chetri, A. Choudhury, Oxygen defects and formation of Ce<sup>3+</sup> affecting the photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *RSC Adv.* 4 (2014) 4663-4671.

116. K. Kumari, R. N. Aljawfi, A. K. Chawla, R. Kumar, P. A. Alvi, A. Alshoabi, A. Vij, F. Ahmed, M. Abu-samak, S. Kumar, Engineering the optical properties of Cu doped CeO<sub>2</sub> NCs for application in white LED, *Ceram. Int.* 46 (6) (2020) 7482-7488.
117. M. Melchionna, P. Fornasiero, The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications, *Mater. Today* 17 (2014) 349-357.
118. H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine, F. Kleitz, Tailored mesostructured copper/ceria catalysts with enhanced performance for preferential oxidation of CO at low temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12032-12035.
119. Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, Nanostructured Au–CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water–gas shift, *Catal. Lett.* 77 (1–3) (2001) 87-95.
120. J. Kammert, J. Moon, Z. Wu, A review of the interactions between ceria and H<sub>2</sub> and the applications to selective hydrogenation of alkynes, *Chinese J. Catal.* 41 (6) (2020) 901-914.
121. M. Ghosh, D. Karmakar, S. Basu, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, Effect of size and aspect ratio on structural parameters and evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 543–549.
122. C. Pan, D. Zhang, L. Shi, CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO<sub>2</sub> nanoplates, nanotubes, and nanorods, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1298–1306.
123. S. Maensiri, C. Masingboon, P. Laokul, W. Jareonboon, V. Promarak, P.L. Anderson, S. Seraphin, Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Cryst. Growth Des.* 7 (5) (2007) 950-955.
124. L. Yang, L. Li, M. Zhao, C. Fu, G. Li, Is there lattice contraction in multicomponent metal oxides? Case study for GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles, *Nanotechnology* 24 (2013) 305701, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/30/305701>.
125. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 64 (2) (1996) 283-294.
126. X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> oxides, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19595-1960.

127. U. Menon, H. Poelman, V. Bliznuk, V.V. Galvita, D. Poelman, G.B. Marin, Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.* 295 (2012) 91–103.
128. Ł. Zych, A. M. Osyczka, A. Łacz, A. Rózycka, W. Niemiec, A. Rapacz-Kmita, E. Dzierzkowska, E. Stodolak-Zych, How surface properties of silica nanoparticles influence structural, microstructural and biological properties of polymer nanocomposites, *Materials* 14 (4) (2021) 843, <https://doi.org/10.3390/ma14040843>.
129. P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah, B. M. Reddy, Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures, *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 122–132.
130. L. K. Dhandole, S.-G. Kim, Y.-S. Seo, M. A. Mahadik, H. S. Chung, S. Y. Lee, S. H. Choi, M. Cho, J. Ryu, J. S. Jang, Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants and inactivation of *Listeria monocytogenes* by visible light active Rh–Sb codoped TiO<sub>2</sub> nanorods, *ACS Sustain. Chem.* 6 (2018) 4302–4315.
131. Y. Gao, K. Xie, W. Wang, S. Mi, N. Liu, G. Pan, W. Huang, Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of CuO–CeO<sub>2</sub> supported on multi-walled carbon nanotubes, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1568–1579.
132. X. Garcia, L. Soler, N. J. Divins, X. Vendrell, I. Serrano, I. Lucentini, J. Prat, E. Solano, M. Tallarida, C. Escudero, J. Llorca, Ceria-based catalysts studied by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy: A review, *Catalysts* 10 (3) (2020) 286, <https://doi.org/10.3390/catal10030286>.
133. Y. Tu, S. Chen, X. Li, J. Gorbaciova, W. P. Gillin, S. Krause, J. Briscoe, Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behaviour, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 1815–1821.
134. J. Beckers, G. Rothenberg, Redox properties of doped and supported copper–ceria catalysts, *Dalton Trans.* 46 (2008) 6573–6578.
135. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria, *J. Catal.* 193 (2000) 273–282.
136. C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, Z. Hao, Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources, *Chem. Rev.* 119 (7) (2019) 4471–4568.

137. G. Zhou, H. Lan, R. Song, H. Xie, Q. Du, Effects of preparation method on CeCu oxide catalyst performance, *RSC Adv.* 4 (2014) 50840-50850.
138. J. Brunet, E. Genty, Y. Landkocz, M. Al Zallouha, S. Billet, D. Courcot, S. Siffert, D. Thomas, G. De Weireld, R. Cousin, Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods, *C. R. Chimie* 18 (2015) 1084-1093.
139. F. Yang, J. Wei, W. Liu, J. Guo, Y. Yang, Copper doped ceria nanospheres: surface defects promoted catalytic activity and a versatile approach, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5662-5667.
140. S. Gheorghiu, M.-O. Coppens, Optimal bimodal pore networks for heterogeneous catalysis, *AIChE Journal* 50 (4) (2004) 812-820.
141. 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, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 1689, <https://doi.org/10.1134/S0036023609110023>.
142. P. L. Chen, I. W. Chen, Grain growth in CeO<sub>2</sub>: dopant effects, defect mechanism, and solute drag, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (7) (1996) 1793-1800.
143. H. Liang, J. M. Raitano, G. He, A. J. Akey, I. P. Herman, L. Zhang, S. W. Chan, Aqueous co-precipitation of Pd-doped cerium oxide nanoparticles: chemistry, structure, and particle growth, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 299-307.
144. D. W. Ni, C. G. Schmidt, F. Teocoli, A. Kaiser, K. Bøhm Andersen, S. Ramousse, V. Esposito, Densification and grain growth during sintering of porous Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> tape cast layers: a comprehensive study on heuristic methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (13-14) (2013) 2529-2537.
145. P. Wynblatt, N. A. Gjostein, Particle growth in model supported metal catalysts-I. Theory, *Acta Metallurgica* 24 (12) (1976) 1165-1174.
146. J. G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (0<x<0.35) oxides via carbonate precipitation: synthesis and characterization, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 52-59.
147. Y. Wang, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (12) (2002) 3105-3107.



## ŽIVOTOPIS

Katarina Mužina [REDACTED] Nakon završene XVI. gimnazije, 2011. godine upisuje studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija dobila je nagradu za najbolju studenticu prve i druge godine studija, te nagradu za najbolju studenticu preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. Diplomirala je s velikom pohvalom 2016. godine uz nagradu Vjera Marjanović Krajovan za najbolju studenticu diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. Iste godine dobila je i Rektorovu nagradu za individualni znanstveni rad. 2017. godine zapošljava se na spomenutom fakultetu kao asistentica na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale te upisuje doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija. Kao asistentica sudjeluje u izvođenju nastave na 9 kolegija te pomaže u izradi završnih i diplomskih radova. Članica je Hrvatskog i Europskog društva za keramičke materijale, Hrvatskog društva kemijskih inženjera, suradnica na 3 projekta te predstavnica asistenata na matičnom fakultetu. 2019. godine predstavljala je Hrvatsko keramičko društvo na studentskom natjecanju u sklopu konferencije Europskog keramičkog društva u Torinu. 2020. godine dobila je stipendiju Sveučilišta u Beču za jednomjesečni boravak na njihovom Institutu za anorgansku kemiju, a 2022. godine predstavljala Hrvatsku na „Honour Science and Chemistry“ konferenciji u Briselu povodom obilježavanja 50. obljetnice rada Europske udruge kemijske industrije. Dobitnica je L'Oreal-UNESCO stipendije „Za žene u znanosti“ 2022. godine, a također je 7 godina primala stipendiju Grada Zagreba.

## POPIS PUBLIKACIJA

### Radovi u časopisima (Znanstveni i pregledni radovi)

1. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Simčić, Ivan; Mandić, Vilko; Thermal evolution of gels prepared by chelation of aluminum sec-butoxide with ethyl acetoacetate in various amounts, *Journal of thermal analysis and calorimetry*,1 (2022) 1-9, doi:10.1007/s10973-022-11448-8. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
2. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Guggenberger, Patrick; Duplančić, Marina; Dražić, Goran; Catalytic activity and properties of copper-doped ceria nanocatalyst for VOCs oxidation, *Journal of materials research* 1 (2022) 1-12, doi:10.1557/s43578-022-00606-1. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
3. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Brleković, Filip; Jozić, Dražan; Dražić, Goran; Volf, Lucija; Bach-Rojecky, Helena; Thermal stability study of hydrothermally derived copper-doped cerium (IV) oxide nanoparticles, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 1 (2022) 1-11, doi:10.1007/s10973-022-11375-8. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
4. Mandić, Vilko; Bafti, Arijeta; Pavić, Luka; Panžić, Ivana; Kurajica, Stanislav; Pavelić, Jakov-Stjepan; Shi, Zhen; Mužina, Katarina; Ivković, Ivana Katarina; Humidity sensing ceria thin-films, *Nanomaterials* 12 (3) (2022) 521, doi:10.3390/nano12030521. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
5. Kurajica, Stanislav; Ivković, Ivana Katarina; Mužina, Katarina; Mandić, Vilko; Panžić, Ivana; Matijašić, Gordana; Alić, Emina Ema; Sol-gel synthesis of manganese-doped ceria from acetylacetonate precursors, *Journal of sol-gel science and technology* 101 (1) (2022) 256-268, doi:10.1007/s10971-021-05689-6. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
6. Kurajica, Stanislav; Ivković, Ivana Katarina; Dražić, Goran; Shvalya, Vasył; Duplančić, Marina; Matijašić, Gordana; Cvelbar, Uroš; Mužina, Katarina; Phase composition,

morphology, properties and improved catalytic activity of hydrothermally-derived manganese-doped ceria nanoparticles, *Nanotechnology* 33 (13) (2022) 135709, doi:10.1088/1361-6528/ac44ed. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

7. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Keser, Sabina; Dražić, Goran; Munda, Ivana Katarina; Assessment of Cell Toxicity and Oxidation Catalytic Activity of Nanosized Zinc-doped Ceria UV Filter, *Chemical and biochemical engineering quarterly* 35 (2) (2021) 157-164, doi:10.15255/CABEQ.2020.1905. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
8. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Macan, Jelena; Blažic, Roko; Minga, Iva; Thermal evolution of hydrothermally-derived titanatenanotubes, *Current topics in analytical chemistry* 13 (2021) 63-68. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
9. Kurajica, Stanislav; Mali, Gregor; Mandić, Vilko; Simčić, Ivan; Matijašić, Gordana; Mužina, Katarina; Tailoring microstructural, textural and thermal properties of  $\gamma$ -alumina by modifying aluminum sec-butoxide with ethyl acetoacetate within a sol-gel synthesis, *Journal of physics and chemistry of solids* 148 (2021) 109783, doi:10.1016/j.jpcs.2020.109783. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
10. Kocijan, Martina; Ćurković, Lidija; Ljubas, Davor; Mužina, Katarina; Bačić, Ivana; Radošević, Tina; Podlogar, Matejka; Bdkin, Igor; Otero- Irurueta, Gonzalo; Hortiguela, Maria; Goncalves, Gil; Graphene-Based TiO<sub>2</sub> Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution under Solar-Like Radiation, *Applied Sciences-Basel* 11 (2021) 3966, doi:10.3390/app11093966. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
11. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Dražić, Goran; Guggenberger, Patrick; Matijašić, Gordana; True doping levels in hydrothermally derived copper-doped ceria, *Journal of nanoparticle research* 23 (2021) 149, doi:10.1007/s11051-021-05274-6. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

12. Mužina, Katarina; Tkalčević, Marija; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; Mandić, Vilko; Šipušić, Juraj; Kurajica, Stanislav; Sol-gel Synthesis and Characterization of Lithium and Cerium Codoped Perovskite, *Journal of materials and applications* 9 (1) (2020) 17-24, doi:10.32732/jma.2020.9.1.17. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
13. Mužina, Katarina; Bajrović, Aleksandar; Župančić, Martina; Kurajica, Stanislav; Effect of copper on thermal stability of nanocrystalline ceria, *Technologica acta* 13 (1) (2020) 15-19, doi:10.5281/zenodo.4059911. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
14. Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; Tailoring thermal development of gamma alumina sorbents material using combustion synthesis: the effect of amino acids (G, A, N) and equivalence ratio, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 142 (5) (2020) 1681-1691, doi:10.1007/s10973-020-10258-0. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
15. Kurajica, Stanislav; Mandić, Vilko; Panžić, Ivana; Gaboardi, Mattia; Mužina, Katarina; Lozančić, Ana; Šipušić, Juraj; Munda, Ivana Katarina; Višić, Lucija; Lučić Blagojević, Sanja et al.; In-operando diffraction and spectroscopic evaluation of pure, Zr-, and Ce-doped vanadium dioxide thermochromic films derived via glycolate synthesis, *Nanomaterials* 10 (12) (2020) 2537, doi:10.3390/nano10122537. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
16. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Dražić, Goran; Matijašić, Gordana; Duplančić, Marina; Mandić, Vilko; Župančić, Martina; Munda, Ivana Katarina; A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts, *Materials chemistry and physics* 244 (2020) 122689, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122689. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
17. Kurajica, Stanislav; Munda, Ivana Katarina; Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Dražić, Goran; Šipušić, Juraj; Mihaljević, Monika; Manganese-doped ceria nanoparticles grain growth kinetics, *Journal of solid state chemistry* 291 (2020) 121600,

doi:10.1016/j.jssc.2020.121600. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

18. Kurajica, Stanislav; Munda, Ivana Katarina; Dražić, Goran; Mandić, Vilko; Mužina, Katarina; Bauer, Leonard; Matijašić, Gordana; Manganese-doped, hydrothermally-derived ceria: The occurrence of birnessite and the distribution of manganese, *Ceramics international* 46 (18) (2020) 29451-29458, doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.025. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
19. Kurajica, Stanislav; Mandić, Vilko; Tkalčević, Marija; Mužina, Katarina; Munda, Ivana Katarina; Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije, *Kemija u industriji: časopis kemičara i tehnologa Hrvatske* 68 (9-10) (2019) 415-426, doi:10.15255/KUI.2019.044. (domaća recenzija, članak, znanstveni)
20. Kurajica, Stanislav; Mandić, Vilko; Matijašić, Gordana; Munda, Ivana Katarina; Mužina, Katarina; Mechanochemical synthesis of zincite doped with cadmium in various amounts, *Science and engineering of composite materials* 26 (1) (2019) 482-490, doi:10.1515/secm-2019-0032. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
21. Kurajica, Stanislav; Mandić, Vilko; Tomašić, Vesna; Duplančić, Marina; Matijašić, Gordana; Mužina, Katarina; Catalytic activity and related properties of sol-gel-derived manganese-doped gahnite, *Journal of nanoparticle research* 20 (7) (2018) 178, doi:10.1007/s11051-018-4278-3. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
22. Kurajica, Stanislav; Minga, Iva; Blažić, Roko; Mužina, Katarina; Tominac, Petra; Adsorption and Degradation Kinetics of Methylene Blue on As-prepared and Calcined Titanate Nanotubes, *Athens Journal of Sciences* 5 (1) (2018) 7-22. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
23. Kurajica, Stanislav; Macan, Jelena; Mandić, Vilko; Galjer, Matija; Mužina, Katarina; Plaisier, Jasper Rikkert; Reinforcing blade-cast photocatalytic-titania thin film by titanate nanotubes, *Materials research bulletin* 105 (2018) 142-148,

doi:10.1016/j.materresbull.2018.04.045. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

24. Kurajica, Stanislav; Minga, Iva; Mandić, Vilko; Mužina, Katarina; Sol-gel preparation of nanocrystalline titania photocatalyst using ethyl acetoacetate modified  $Ti(n-BuO)_4$  precursor, European Chemical Bulletin 6 (4) (2017) 155-162, doi:10.17628/ecb.2017.6.155-162. (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

### **Radovi u zbornicima skupova**

1. Mužina, Katarina; Volf, Lucija; Ivković, Ivana Katarina; Dražić, Goran; Matijašić, Gordana; Kurajica, Stanislav; Photocatalytic degradation of industrial dye with  $CeO_2$  nanocatalyst, 22th International Conference on Materials, Tribology & Recycling - MATRIB 2022: Conference Proceedings, HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, Vela Luka, 2022., str. 275-287 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
2. Šipušić, Juraj; Ercegović, Matej; Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Sol-gel synthesis of ceria: Study of cerium(III) acetylacetonate hydrolysis kinetics by thermochemical methods, 22th International Conference on Materials, Tribology & Recycling - MATRIB 2022: Conference Proceedings, HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, Vela Luka, 2022., str. 386-401 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
3. Mužina, Katarina; Plešić, Filip; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav;  $MO_x-CeO_2-Al_2O_3$  catalysts for soot oxidation process, 21th International Conference on Materials, Tribology & Recycling - MATRIB 2021 - Conference Proceedings, HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, Vela Luka, 2021., str. 385-397. (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
4. Mužina, Katarina; Mandić, Vilko; Brleković, Filip; Alić, Emina Ema; Kurajica, Stanislav; Alumina combustion synthesis, Zbornik sažetaka - MATRIB 2018, Hrvatsko društvo za

materijale i tribologiju, Zagreb, 2018., str. 1-11. (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

5. Mužina, Katarina; Vujnović, Mirna; Leskovic, Mirela; Utjecaj pčelinjeg voska na toplinska svojstva biorazgradljivih polimera i njihovih mješavina, Proceedings, 16th Ružička Days: Today Science - Tomorrow Industry, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI) Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Zagreb, 2017., str. 133-145. (poster, domaća recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
6. Mužina, Katarina; Vujnović, Mirna; Leskovic, Mirela; Utjecaj pčelinjeg voska na svojstva binarnih i ternarnih polimernih mješavina, V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., str. 55-66. (poster, domaća recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

### **Sažeci sa skupova**

1. Pavelić, Jakov-Stjepan; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Synthesis of mesoporous silica, XIV Meeting of Young Chemical Engineers - Book of Abstracts, Croatian Society of Chemical Engineers, Zagreb, 2022., str. 179. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. Mužina, Katarina; Guggenberger, Patrick; Priamushko, Tatiana; Kleitz, Freddy; Kurajica, Stanislav; Mesoporous copper modified cerium oxide catalysts for toluene oxidation, Advanced technologies for the processing and characterization of nanostructured materials - Conference programme and book of abstracts, Krakov, 2021., str. 58. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Mužina, Katarina; Čugalj, Antonela; Drmić, Katarina Marija; Kurajica, Stanislav; Combustion synthesis of copper-doped cerium aluminate, 27th Croatian Meeting of

Chemists and Chemical Engineers with international participation - Book of Abstracts, Croatian Chemical Society, Zagreb, 2021., str. 382. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)

4. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Simčić, Ivan; Mandić, Vilko; Thermal evolution of gels prepared by modification of aluminum sec-butoxide with ethyl acetoacetate intended for use as ceria catalyst carriers, CEEC-TAC6 & Medicta2021 - Book of Abstracts, SITECH Romania, Split, 2021., str. 39. (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
5. Mužina, Katarina; Bach-Rojecky, Helena; Volf, Lucija; Brleković, Filip; Dražić, Goran; Kurajica, Stanislav; Thermal stability study of hydrothermally-derived copper-doped cerium (IV) oxide nanoparticles, CEEC-TAC6 & Medicta2021 - Book of Abstracts, SITECH Romania, Split, 2021., str. 64. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
6. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Dražić, Goran; Duplančić, Marina; Mandić, Vilko; Synthesis and characterization of copper doped ceria nanocatalyst, 3rd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering - Book of Abstracts, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2020., str. 98. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
7. Mužina, Katarina; Plešić, Filip; Matijašić, Gordana; Kurajica, Stanislav; Combustion synthesis of  $\text{MO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst, Electroceramics XII - International Conference Virtual Darmstadt - Book of Abstracts, European Ceramic Society, Darmstadt, 2020., str. 305. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
8. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Keser, Sabina; Dražić, Goran; Tirić-Unetić, Marija; Pure and zinc doped ceria nanopowders as UV filters in sunscreens, International conference 18th Ružička days – Today science – Tomorrow industry – Book of Abstracts, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2020., str. 15. (predavanje,



domaća recenzija, sažetak, znanstveni)

9. Mihaljević, Monika; Munda, Ivana Katarina; Mužina, Katarina; Matijašić, Gordana; Dražić, Goran; Kurajica, Stanislav; Kinetika okrupnjavanja cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom, XIII. Susret mladih kemijskih inženjera – Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2020., str. 138. (poster, domaća recenzija, sažetak, ostalo)
10. Munda, Ivana Katarina; Mužina, Katarina; Bauer, Leonard; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Hydrothermally-derived ceria doped with manganese in various amounts, Solid state science and research meeting: book of abstracts, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, 2019., str. 100. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)
11. Mužina, Katarina; Munda, Ivana Katarina; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Mehanokemijska sinteza nanočestica ZnO dopiranoga kadmijem, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem, 4. simpozij Vladimir Prelog - Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera, Zagreb, 2019., str. 199. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
12. Lozančić, Ana; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Sinteza VO<sub>2</sub> dopiranog Zr u cilju razvoja materijala za izradu pametnih prozora, e-SKIM: 1. Studentski kongres o inženjerstvu materijala – Knjiga sažetaka, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019., str. 30. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
13. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Župančić, Martina; Duplančić, Marina; Tomašić, Vesna; Hydrothermally derived doped ceria nanocatalyst, XVI ECerS Conference 2019 - Abstract Book, European Ceramic Society, Torino, 2019., str. 82. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

14. Kocijan, Martina; Ćurković, Lidija; Ljubas, Davor; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Mandić, Vilko; Synthesis of TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposites as photocatalysts for the degradation of methylene blue dye in water, Book of Abstracts: "2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering", Universidade de Aveiro, Aveiro, 2019., str. 88. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
15. Munda, Ivana Katarina; Mužina, Katarina; Bauer, Leonard; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Thermal analysis of hydrothermally-derived, manganese-doped ceria, CEEC-TAC5 & Medicta2019 - Book of abstracts, Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC), Rim, 2019., str. 209. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
16. Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; The role of amino acids (G, A, N) in the wet chemistry synthesis and thermal development of gamma alumina with specific morphology, CEEC-TAC5 & Medicta2019 Book of abstracts, Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC), Rim, 2019., str. 208. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
17. Kocijan, Martina; Ćurković, Lidija; Ljubas, Davor; Mužina, Katarina; Synthesis, characterization and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-rGO nanoparticles, 13th Conference for Young Scientists in Ceramics, Book of Abstracts, Novi Sad, Srbija, 2019., str. 92. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
18. Mužina, Katarina; Bajrović, Aleksandar; Župančić, Martina; Kurajica, Stanislav; Coarsening kinetics analysis of nanocrystalline copper doped ceria, OPORPH 2019: Book of Abstracts, Faculty of Technology, University in Tuzla, Tuzla, 2019., str. 17. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
19. Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Tkalčević, Marija; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Sol-gel synthesis and properties of lithium and cerium codoped perovskite, International

conference 17th Ružička days "Today science - Tomorrow industry", Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Osijek, 2018., str. 40. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

20. Zlatar, Matej; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Tijek kristalizacije aluminijskih oksida iz gelova s različitim udjelom kelata, XII. susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2018., str. 195. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)
21. Kocijan, Martina; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Mehanokemijska sinteza nanočestica bakrova bizmutata, XII. susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2018., str. 92. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)
22. Mužina, Katarina; Guliš, Martina; Duplančić, Marina; Tomašić, Vesna; Kurajica, Stanislav; Nanokatalizator od cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom pripremljen hidrotermalnom sintezom, XII. Susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2018., str. 100. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)
23. Mandić, Vilko; Panžić, Ivana; Plodinec, Milivoj; Juraić, Krunoslav; Mužina, Katarina; Addressing boundary problems in solar cells by introducing ferroelectric modification to the nano-structured layer of charge transfer oxide material, TO-BE2018 Abstracts, ICMAB-CSIC, Barcelona, 2018. P-43, 1 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
24. Lozančić, Ana; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Priprema termokromnog pametnog materijala, XII. Susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2018. str. 94. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)

25. Mužina, Katarina; Guliš, Martina; Kurajica, Stanislav; Hydrothermally derived copper-doped ceria nanocatalyst, *Solid-State Science & Research - Book of Abstracts*, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, 2017., str. 63. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  
26. Vujnović, Mirna; Mužina, Katarina; Faraguna, Fabio; Jukić, Ante; Utjecaj molekulskih međudjelovanja smjesnih polimernih aditiva na viskoznost sintetskih motornih ulja, *Book of Abstracts, 16th Ružička Days: Today Science - Tomorrow Industry*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta J. J. S. u Osijeku, Zagreb, 2016., str. 47. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)