

# Sol-gel sinteza cerijeva (IV) oksida dopiranog manganom

---

Alić, Emina Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*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:149:918566>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**Emina Ema Alić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, 2020.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE

Kemija i inženjerstvo materijala

Emina Ema Alić

SOL-GEL SINTEZA CERIJEVA(IV)  
OKSIDA DOPIRANOG MANGANOM

DIPLOMSKI RAD

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2020.

## SAŽETAK

Cerijev(IV) oksid te cerijev(IV) oksid dopiran manganom pripravljeni su sol-gel procesom. Korišteni su prekursori cerijev acetil acetonat hidrat i manganov acetil acetonat. Nakon sinteze provedena je karakterizacija dobivenih materijala metodama pretražne elektronske mikroskopije, rendgenske difrakcijske analize, infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama te diferencijalne termalne analize i termogravimetrijske analize. Provedenim analizama utvrđeno je da je postignuta hidroliza prekursora te je došlo do formiranja gela. Toplinska evolucija uzoraka detaljno je karakterizirana pri različitim temperaturama, te su 500 °C i 2 h izabrani kao parametri termičke obrade. Čisti CeO<sub>2</sub> je jedina kristalna faza dobivena toplinskom obradom uzoraka. Parametar jedinične ćelije *a* ukazuje na ulazak mangana u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub>. Provedena je kinetička analiza te su određene energije aktivacije okrupnjavanja svih uzoraka. Dopirani uzorci imaju manje veličine kristalita i povećanu toplinsku stabilnost u odnosu na čisti CeO<sub>2</sub>.

**Ključne riječi:** cerijev(IV) oksid, mangan, sol-gel sinteza, acetil acetonat, energija aktivacije, toplinska stabilnost

## SUMMARY

Manganese-doped ceria and pure ceria samples were prepared by the sol-gel process. Cerium acetylacetonate hydrate and manganese acetylacetonate were used as precursors. The characterization of obtained samples has been conducted by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transformed infra-red spectroscopy, as well as differential thermal and thermo-gravimetric analysis. It was established that hydrolysis of the precursors and gel formation was achieved. Thermal evolution on several different temperatures was characterized in details. A temperature of 500 °C and a 2 h duration were selected as thermal treatment parameters. Pure ceria was the only crystal phase obtained by thermal treatment with lattice constant  $a$  revealing the entrance of manganese in crystal lattice of ceria. Kinetic analysis was conducted and coarsening activation energies of samples were determined. Doped samples displayed smaller crystallite size and increased thermal stability in comparison with pure sample.

**Keywords:** ceria, manganese, sol-gel synthesis, acetylacetonate, activation energy, thermal stability

*Zahvaljujem se asistentici mag. ing. cheming. Ivani Katarini Mundi na brojnim savjetima, pomoći i utrošenom vremenu tijekom izrade rada.*

*Također, zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na pruženoj prilici i potpori.*

*Veliko hvala obitelji, prijateljima i dečku koji su bili uz mene tijekom svih stresnih trenutaka tijekom studija i učinili studiranje lakšim i veselijim.*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Cerij i cerijev(IV) oksid .....	2
2.1.1. Primjena cerijeva(IV) oksida .....	3
2.2. Dopirani cerijev (IV) oksid i njegova primjena .....	4
2.3. Sol - gel proces .....	5
2.3.1. Tijek sol-gel procesa.....	6
2.3.2. Prekursori za sol-gel.....	10
2.3.3. Prednosti i mane sol-gel procesa.....	10
2.4. Metode karakterizacije .....	11
2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza praha.....	11
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama - FTIR.....	12
2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija - SEM ( <i>Scanning electron microscopy</i> ) .....	15
2.4.4. Termogravimetrijska analiza - TGA .....	15
2.4.5. Diferencijalna termalna analiza - DTA .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
5. ZAKLJUČAK.....	38
6. LITERATURA: .....	39
7. ŽIVOTOPIS: .....	45

## 1. UVOD

Onečišćenje okoliša jedan je od najvećih problema modernoga doba. Industrijski razvoj osim što pruža brojne blagodati u kojima uživamo u svakodnevnom životu, glavni je razlog povećane emisije štetnih plinova i zagađenja okoliša. Upravo zbog toga znanstvenici su primorani okrenuti se pronalasku rješenja, odnosno omogućiti daljnji razvoj tehnologije uz minimalne štete za okoliš. Cerijev(IV) oksid je materijal koji pridonosi zaštiti okoliša svojim katalitičkim djelovanjem. Kristalna rešetka cerijeva(IV) oksida odlikuje se velikim kapacitetom pohrane kisika i lakim prijelazom između oksidacijskih stanja  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  u relativno niskom rasponu temperatura, bez promjene strukture. Osim ovog specifičnog svojstva, posjeduje i druga svojstva koja mu omogućavaju vrlo široku potencijalnu primjenu kao što su netoksičnost, sposobnost adsorpcije, velika mehanička čvrstoća, visoka izoelektrična točka itd. Koristi se na području elektrokemije, organske kemije, fotokatalize, a osobito je značajan kao katalizator u automobilima gdje ima izravnu ulogu oksidacije plinova poput CO i  $CH_4$  te redukcije  $NO_2$  i NO koji imaju nepovoljan utjecaj na okoliš. Svojstva ovog materijala mogu se dodatno unaprijediti ugrađivanjem elemenata poput kobalta, bakra, mangana, kroma, željeza, nikla ili vanadija u njegovu kristalnu rešetku. U ovom radu dopiranje cerijeva(IV) oksida ostvareno je sol-gel sintezom uz korištenje cerijeva i manganova acetil-acetonata kao prekursora.

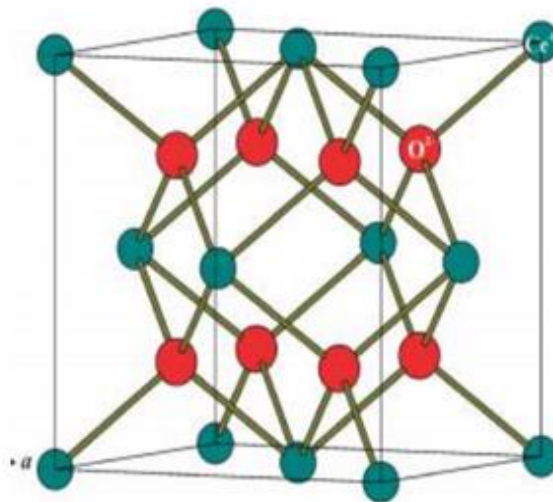
Sol-gel proces temelji se na reakcijama hidrolize i kondenzacije čime nastaje neprekinuta trodimenzionalna metaloksidna mreža (gel), a nakon geliranja slijede starenje i sušenje. Sol-gel sinteza je relativno jeftina i jednostavna metoda kojom je moguće pripremiti keramičke materijale visoke čistoće i homogenosti poput finih prašaka nanometarskog reda veličine čestica, tankih filmova i prevlaka, keramičkih vlakana, mikroporoznih anorganskih membrana, monolitne keramike i stakla te ekstremno poroznih aerogelova. [1]



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Cerij i cerijev(IV) oksid

Cerij spada u skupinu lantanoida i najzastupljeniji je element rijetkih zemalja u Zemljinoj kori. Također je najreaktivniji element u skupini lantanoida. Ima varijabilnu elektronsku konfiguraciju: energija nivoa 4f gotovo je jednaka energiji 6s nivoa, zbog čega je moguće različito zauzeće ovih energetske nivoa atoma cerija elektronima. Cerij može postojati u dva oksidacijska stanja,  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$ , odnosno u slučaju oksida kao spojevi  $CeO_2$  i  $Ce_2O_3$ .  $Ce^{4+}$  smatra se stabilnijim stanjem zbog elektronske strukture  $[Xe]4f^0$  koja je stabilnija u odnosu na  $[Xe]4f^1$  koju ima  $Ce^{3+}$ . Cerij se najčešće pronalazi u obliku minerala monacita, odnosno u obliku cerijeva fosfata koji sadrži torij i druge rijetke elemente. Najvažnija nalazišta monacita su u SAD-u (Florida, Idaho), Australiji, Brazilu, Indiji i južnoj Africi. Cerij se pojavljuje i kao sastavni dio minerala bastanzita, alanita i cerita. [2]  $CeO_2$  je vrlo dobro istražen materijal široke primjene posebice kada je riječ o nanostrukturiranim materijalima. Ima kristalnu strukturu fluorita s parametrom jedinične ćelije  $a = 5,41134 \text{ \AA}$ . U ovoj strukturi cerijevi atomi izgrađuju plošno centriranu kubičnu (FCC) ćeliju u kojoj kisikovi atomi zauzimaju tetraedarske intersticije. Na slici 1. prikazana je kristalna rešetka cerijeva(IV) oksida gdje je svaki cerijev kation okružen s osam kisikovih aniona, dok je svaki kisik okružen s četiri cerijeva kationa. [3]



**Slika 1.** Shema kristalne rešetke cerijeva(IV) oksida [4]

CeO<sub>2</sub> se primjenjuje se u različitim područjima kemije kao što su fotokataliza, elektrokemija, organska kemija, a zbog izuzetnih svojstava značajan je i u medicini. Osobito je važna njegova primjena u katalizatorima u automobilima u kojima se koristi od 1970-ih, omogućavajući istovremenu razgradnju ugljikovog monoksida, ugljikovodika te raznih dušikovih oksida zbog lakog prijelaza između Ce<sup>3+</sup> i Ce<sup>4+</sup> oksidacijskih stanja bez promjena u strukturi rešetke. Kristalna rešetka cerijeva(IV) oksida u redukcijskom mediju omogućava prijelaz iz Ce<sup>4+</sup> u Ce<sup>3+</sup> oksidacijsko stanje pri čemu se oslobađa kisik te se formiraju vakancije koje se mogu ponovo popuniti u oksidirajućem mediju. [5,6] Na kapacitet pohrane kisika može se utjecati dopiranjem cerijeva(IV) oksida plemenitim metalima. [2]

### **2.1.1.Primjena cerijeva(IV) oksida**

Osim primjene u obliku katalizatora u trostrukim katalitičkim konverterima (*Three-way catalytic converter*) u automobilima, CeO<sub>2</sub> se koristi i u organskoj kemiji za ubrzavanje reakcija kao što su otvaranje prstena, izomerizacijske reakcije, dehidratacija alkohola, redukcije, oksidacije, adicije, supstitucije, ali i za postizanje selektivnosti između željenih produkata. Ovakva primjena temelji se na redoks kapacitetu i kiselobaznim svojstvima CeO<sub>2</sub>. [7] Značajan je i na području fotokatalize u kombinaciji s TiO<sub>2</sub> zbog svojih poluvodičkih svojstava i fotokatalizatorskog djelovanja pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Jedna od češćih primjena cerijeva(IV) oksida je i kao sredstvo za poliranje stakla (npr. optičke leće).

Na području elektrokemije CeO<sub>2</sub> se javlja u ulozi krutog elektrolita u gorivim člancima, tzv. SOFC (*solid oxide fuel cells*), zbog svojstva visoke ionske vodljivosti te u kemijskim sensorima. [2] U SOFC CeO<sub>2</sub> može se naći na tri mjesta: dopirani CeO<sub>2</sub> u ulozi elektrolita, CeO<sub>2</sub> u obliku barijernog sloja na katodi kako bi se izbjegle reakcije s elektrolitom te se ponekad dodaje u katodu i anodu kao katalizator. [8] CeO<sub>2</sub> koristi se i u staklima u svrhu sprječavanja oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno i nastanka nepoželjne boje. [2] CeO<sub>2</sub> ima veliki potencijal primjene na području biomedicine. Odlikuje se biokompatibilnošću i učinkovit je u borbi protiv kroničnih upala i patologija povezanih s oksidativnim stresom koji uključuju rak i neurodegenerativne bolesti. Nanočestice ovog materijala imaju sposobnost zaštite stanice od razarajućeg učinka zračenja i degeneracije mrežnice. Osim toga, reducira rizik pojave moždanog udara kod životinja. Izvrsna biokompatibilnost CeO<sub>2</sub> i sposobnost uklanjanja slobodnih radikala potaknula je studije o

ortobiološkim materijalima, ali i inženjerstvu tkiva. Potencijalna primjena  $\text{CeO}_2$  leži i u sustavima isporuke lijekova. [8]

## 2.2. Dopirani cerijev (IV) oksid i njegova primjena

Cerijev(IV) oksid ima važnu ulogu u smanjenju zagađenja okoliša. To se može pripisati njegovom svojstvu velikog kapaciteta pohrane kisika povezanog s nastankom vakancija i niskog redoks potencijala između  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ . [9] Čisti  $\text{CeO}_2$  nestabilan je na visokim temperaturama zbog pojačane aglomeracije čestica što uzrokuje manju specifičnu površinu, a time i smanjenje kapaciteta pohrane kisika. Takvi nedostaci mogu se pokušati ukloniti ili bar donekle ograničiti dopiranjem kationima drugih metala. [10] Čvrste otopine nastale dopiranjem  $\text{CeO}_2$  drugim kationima pokazuju poboljšana svojstva uzrokovana nastalim strukturnim defektima.  $\text{CeO}_2$  dopiran kationima kobalta, bakra, mangana, kroma, željeza, nikla i vanadija korišten je za ispitivanje oksidacije CO. Pokazalo se kako uvođenje kationa niže valencije može povećati pokretljivost kisikovih iona unutar kristalne rešetke. Time se povećava broj vakancija te se poboljšavaju katalitička i redoks svojstva. [9] Osim izvrsnog potencijala čistog  $\text{CeO}_2$  koji se odlikuje biokompatibilnošću,  $\text{CeO}_2$  dopiran itrebijem i erbijem pokazuje sposobnost ubijanja stanica karcinoma pluća izazivajući apoptozu.  $\text{CeO}_2$  dopiran ionima prijelaznih metala poput Fe, Mn i Co pokazuje je pojačanu optičku aktivnost te poboljšanu sposobnost degradacije metilenskog plavila. U novije doba  $\text{CeO}_2$  je istraživao u ulozi katalizatora pri proizvodnji vodika termokemijskim cijepanjem vode koji se koristi u gorivim člancima. Studije su pokazale da je  $\text{CeO}_2$  dopiran cirkonijem jedan od najboljih materijala za ovu primjenu budući da značajno utječe na kapacitet pohrane kisika, a time i na sposobnost oslobađanja kisika tijekom redukcije. [8]

Metalni oksidi s više mogućih oksidacijskih stanja, poput manganovog oksida, prikladni su za katalitičku primjenu zbog visokog specifičnog kapaciteta, niske cijene i netoksičnosti. Čvrsta otopina  $\text{CeO}_2$  i  $\text{MnO}_x$  predstavlja interesantan materijal za daljnje istraživanje. Metoda pripreme značajno utječe na svojstva dobivenog materijala zbog molekularnih interakcija, što se kasnije odražava na njihovu primjenu u obliku senzora, katalizatora ili elektroničkih materijala. [11] Ovakvi materijali mogu se primijeniti kao heterogeni katalizator za smanjenje zagađenja u kapljevitim i krutim fazama, kao npr. katalitička redukcija NO i oksidacija akrilne kiseline i formaldehida što zahtjeva mnogo veću katalitičku aktivnost od one koju

posjeduju čisti  $\text{CeO}_2$  ili  $\text{MnO}_x$ . [9] Postoje brojni radovi koji ukazuju na sinergijski učinak  $\text{MnO}_x$  i  $\text{CeO}_2$ . Delimaris i suradnici dokazali kako se toluen u prisutnosti  $\text{MnO}_x$  i  $\text{CeO}_2$  gotovo u potpunosti može oksidirati na temperaturi od 523K. [13]  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  pokazao se ekstremno aktivnim prilikom niskotemperaturne (423K) selektivne katalitičke redukcije NO s  $\text{NH}_3$  u prisutnosti suviška kisika. Ovakva jedinstvena katalitička svojstva pripisuju se formiranju velikih količina poprilično reaktivnih kisik ovih vrsta ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^\cdot$  itd.) na površini manganom dopiranog  $\text{CeO}_2$ . [14] Venkataswamy i suradnici zaključili su da manganom dopirani  $\text{CeO}_2$  pokazuje poboljšanu sposobnost oksidacije CO na niskim temperaturama u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$ . Kombinacija  $\text{MnO}_x$  i  $\text{CeO}_2$  pokazuje poboljšana redoks svojstva čime se olakšava formiranje površinskih vakancija i samim time povećava se dostupnost kisika potrebnog za oksidaciju CO na relativno niskim temperaturama (oko 390K). Spora redoks reakcija  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  u rešetci  $\text{CeO}_2$  izuzetno je zanimljivo svojstvo koje se može iskoristiti u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama poput pohrane kisika i otpuštanja. Dobra katalitička aktivnost ovog materijala mogla bi biti dobra zamjena za neke skuplje katalizatore u kojima se kao aktivna komponenta koriste plemeniti metali. [9]

### 2.3. Sol - gel proces

Sol-gel proces podrazumijeva pripremu sola, stabilne suspenzije vrlo finih čestica čvrste faze dispergiranih u kapljevitoj fazi te prijelaz iz sola u gel, disperzije kapljevite faze u čvrstoj matrici. Daljnji koraci procesa su sušenje gela i starenje, ali i toplinska obrada kada je poželjna kristalna struktura produkta. [1]

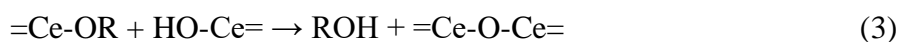
Sol-gel metoda obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije čime nastaje neprekinuta trodimenzionalna metaloksidna mreža. Prva sol-gel sinteza opisana je davne 1844. Zatim je 1935. godine Blodgett objavila rad o sol-gel postupku, a usred Drugog svjetskog rata, 1943. godine, Geffcken i Berger patentirali su oksidne prevlake pripremljene sol-gel postupkom. Postupak je komercijaliziran, a 1959. započela je masovna proizvodnja sol-gel proizvoda -  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  prevlake za automobilske retrovizore. [15] Novija istraživanja potvrđuju da je ovim procesom moguće proizvesti materijale koji imaju ulogu zaštitnih filmova, materijale za optičke i električne primjene, ali i materijale koji se koriste u medicini. [16] Produkti sol-gel sinteze česti su u ulozi isporuke antiupalnih, antitumorskih lijekova i antibiotika u ljudskom organizmu. [17]

Ova metoda omogućava i pripremu keramike i stakla pri niskim temperaturama u usporedbi s konvencionalnom tehnologijom. Jedinstvena obilježja sol-gel metode otkrivena su kada su proizvedeni organsko-anorganski hibridni materijali i silikatni materijali koji sadrže funkcionalne organske molekule. Takvi materijali proizvedeni su na niskim temperaturama, bliskim sobnoj temperaturi, pri čemu ne dolazi do raspada organske tvari. Upravo zbog očuvanja organske tvari niska temperatura sinteze i priprave materijala vrlo je važna i samim time sol-gel metoda proširena je na područje organskih materijala i biomaterijala. Znanstvenici i inženjeri trenutno istražuju mogućnost dobivanja oblikovanih materijala direktno iz otopine bez naknadne obrade. [18] Osim za stakla i keramike, sol-gel tehnologija sada se koristi i za pripremu neoksidnih materijala uključujući nitride, karbide, fluore, sulfide, kao i oksinitridna i oksikarbidna stakla. Obrada organsko-anorganskih materijala je vrlo atraktivno područje istraživanja koje se širi čak i na područje biotehnologije, npr. pri istraživanju enkapsulacije enzima, antitijela i bakterija. [18]

### 2.3.1. Tijek sol-gel procesa

Prekursori se otapaju u prikladnom organskom otapalu, najčešće nekom alkoholu, a potom se dodatkom vode pokreće daljnji slijed reakcija. Poželjno je predhidrolizirati slabo reaktivne komponente ili kelirati pretjerano reaktivne komponente zbog bolje kontrole procesa i uspješnijeg ishoda. Homogena raspodjela prekursora i nastanak homogenog koloida postiže se miješanjem sola mehanički ili ultrazvučno. [1]

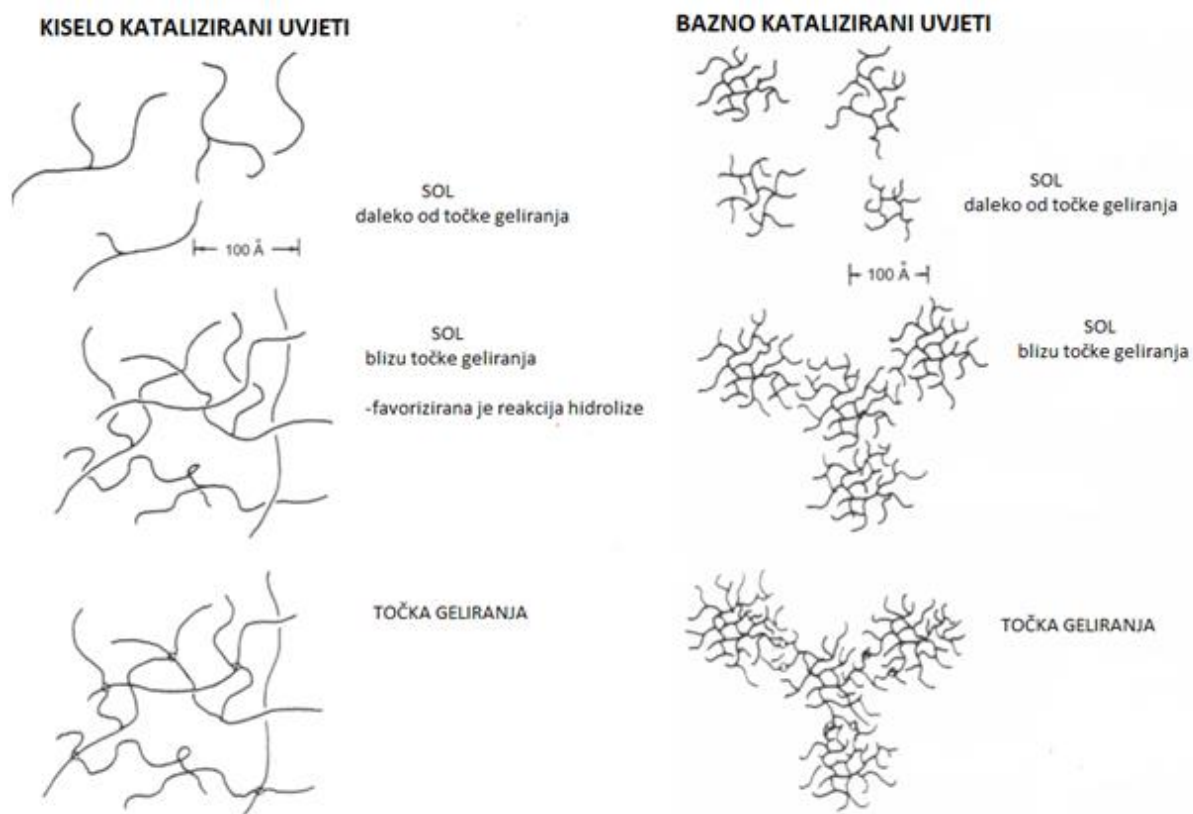
Sol-gel proces može se opisati s tri reakcije: hidroliza (1), kondenzacija uz izdvajanje vode (2), odnosno alkohola (3):



Dodatkom vode prekursoru (u ovom eksperimentu to je cerijev acetil-acetonat i manganov acetil-acetonat za dopirane uzorke), reakcijom hidrolize dolazi do zamjene acetil-acetonatne skupine s hidroksilnom skupinom (-OH). Zatim reakcijama kondenzacije dolazi do povezivanja dva metalna atoma preko mosnog kisikovog atoma. Reakcijom dviju hidroksilnih skupina vezanih na metalne atome dolazi do vodene kondenzacije pri čemu nastaje nusprodukt voda. Serijom opisanih reakcija hidrolize i kondenzacije nastaje sve veći broj M-O-M veza i stvara se struktura u kojoj su čvrste čestice nanometarskog reda veličine suspendirane u kapljevini (sol). [1]

Proces kondenzacije započinje prije završetka hidrolize. Kako bi se omogućila kontrola kompleksnog sol-gel procesa, najčešće se koristi utjecaj katalizatora (u pravilu su to kiseline i lužine) i drugih parametara kao na primjer molarni odnos  $H_2O/M$ , temperatura sinteze, vrijeme reakcije, vrsta otapala itd. [1]

Sol-gel tehnologija omogućava proizvodnju raznovrsnih materijala i pruža mogućnost stvaranja novih obilježja postojećih materijala, jer je promjenom navedenih parametara moguće utjecati na strukturalna svojstva proizvedenog materijala. Na primjer, kada se radi o  $SiO_2$ , u kiselim uvjetima favorizirana je reakcija hidrolize i dobiveni produkti imaju gustu, zbijenu strukturu i sitne pore, dok je u alkalnim uvjetima favorizirana reakcija kondenzacije i dobivaju se poroznije strukture. [16]

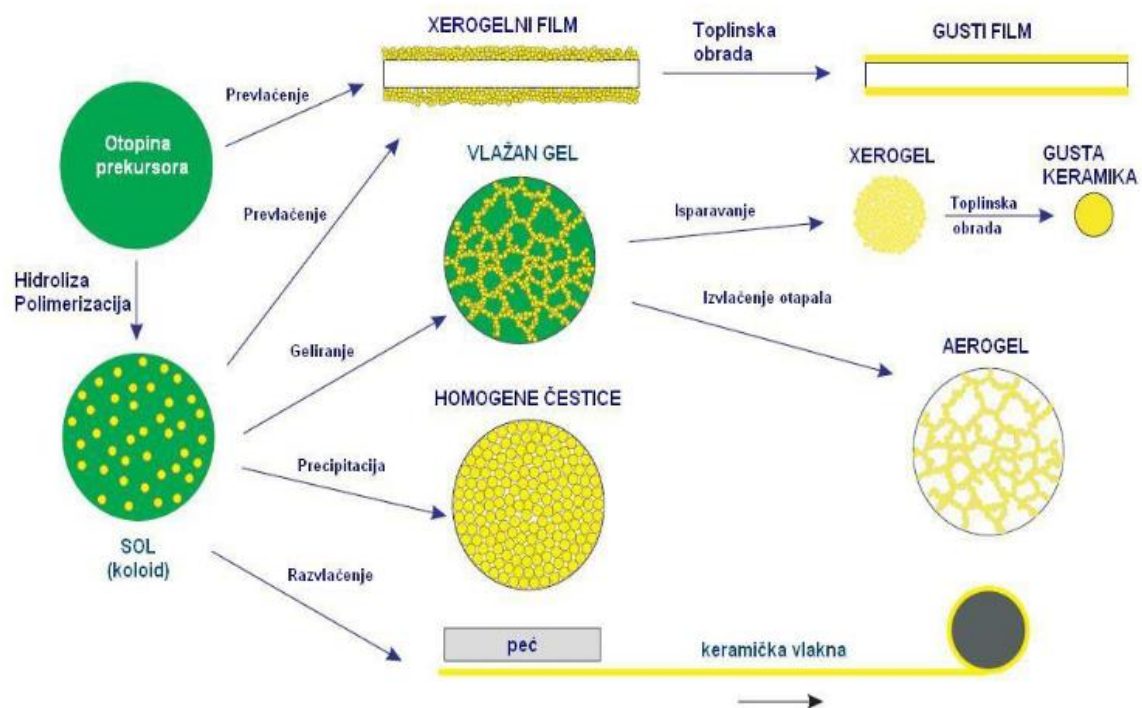


**Slika 2.** Shema sol-gel procesa u kiselo i bazno kataliziranim uvjetima [21]

Otapalo doprinosi homogenizaciji jer su voda i prekursori obično nemješljivi te se tako omogućava hidroliza. Prekursori su tvari od kojih se tvori finalni produkt sol-gel sinteze, a povećanje duljine lanca te grananje smanjuju brzinu hidrolize. Povećanjem molarnog omjera reaktanata povećava se brzina hidrolize i omogućava se završetak hidrolize prije početka kondenzacije. Molarni omjer reaktanata utječe na vrijeme geliranja kao i na veličinu pora. Veći stupanj agregacije i kondenzacije uzrokuje veću viskoznost sola. Točka geliranja predstavlja trenutak u kojem se formira kontinuirana metalooksidna mreža. Prije geliranja koloidna disperzija ponaša se poput više ili manje viskozne kapljevine, dok se u točki geliranja viskoznost naglo povećava te se formira elastično tijelo gela. Čestice rastu agregacijom ili kondenzacijom sve dok se ne sudare i ne stvore klaster čestica. Klasteri čestica rastu ponavljanjem sudara. Nakon formiranja gela mnogi klasteri su i dalje prisutni u solu, ali nisu povezani sa granajućim klasterom sve dok se kasnije svi klasteri ne povežu u jednu mrežu. Gel se formira kada nastaje veza između posljednjih velikih klastera. Važno je naglasiti da kemijske reakcije koje vode do formiranja mreže ne prestaju nastankom gela.

Strukturne promjene događaju se i u vlažnom gelu. Ovaj fenomen povećava krutost gela i naziva se starenje.

Sušenje uključuje uklanjanje kapljevite faze iz vlažnog gela. Tijekom sušenja dolazi do napreznja koje može izazvati pucanje materijala. Gel se skuplja zbog izlaska hlapljive kapljevine iz njegove unutrašnjosti zbog čega se približavaju susjedne OH skupine iz unutrašnjih površina (površina pora) te međusobno reagiraju i nastaju novi M-O-M mostovi. Različitim uvjetima sušenja moguće je dobit aerogelove ili kserogelove. [17] Izlaskom hlapljivih tvari trodimenzionalna mreža se skuplja, a gel transformira u poroznu čvrstu fazu, kserogel. U normalnim uvjetima ovaj proces najčešće vodi do mrvljenja gela. Međutim, ako se otapalo ukloni u superkritičnim uvjetima dobiva se materijal ekstremno male gustoće i visoke poroznosti, aerogel. [1]



**Slika 3.** Shematski prikaz sol-gel tehnologije [19]



### 2.3.2. Prekursori za sol-gel

Osnovni uvjet je vrlo dobra topljivost prekursora u organskim otapalima i jednostavna transformacija u reaktivne kemijske oblike hidratiziranih oksida tijekom hidrolize. Metalni alkoksidi,  $M(OR)_n$ , su derivati alkohola obično pristupačni cijenom koji se ponašaju kao vrlo slabe kiseline. [18] Kemijska reaktivnost alkoksida ovisi o metalu i veličini alkoksidne skupine. [15] Alkoksidi su nedvojbeno najčešće korišteni prekursori, ali ne i jedini pogodni za sol-gel sintezu. Istražuju se i drugi pogodni prekursori uglavnom zbog ograničene topljivosti alkoksida u alkoholima i niže cijene metalnih soli u odnosu na alkokside. Anorganske soli poput nitrida i klorida, ili pak organske soli poput acetil-acetonata i acetata najčešći su prekursori pored metalnih alkoksida. Korištenjem ovih prekursora dolazi do drugačijih problema, poput uklanjanja aniona iz sustava. Također, mogu se očekivati drugačija svojstva, struktura i mikrostruktura finalnog produkta. [20]

Cerijev acetil-acetonat i manganov acetil-acetonat korišteni su u ovom radu. Acetil-acetonatni kompleksi prilično su stabilni te je pomoću njih sol-gel metodom moguće dobiti, na primjer, staklokeramiku.

### 2.3.3. Prednosti i nedostaci sol-gel procesa

Sol-gel proces atraktivna je metoda zbog postizanja dobre homogenosti, visoke čistoće produkta, dobre kontrole strukture (uključujući poroznost i veličinu čestica), niske temperature procesa te mogućnosti ugrađivanja organskih materijala u okside. Omogućava proizvodnju kako oksidnih tako i neoksidnih sustava, a u novije vrijeme i hibridnih organsko-anorganskih materijala. Radi se o izuzetno ekonomičnoj metodi koja ne zahtjeva visoku potrošnju energije, tj. tijekom procesa nije potrebno doseći tališta prekursora jer se kristalna struktura mreže može formirati termičkom obradom na relativno niskim temperaturama. Moguće je proizvesti tanke filmove, kompozite, porozne membrane, praške i vlakna i to sve uz vrlo jednostavnu i relativno jeftinu laboratorijsku opremu. [21]

Uz brojne prednosti, sol-gel metoda ima i svojih nedostataka. Glavni nedostatak je visoka cijena prekursora koji se koriste. Osim toga, sušenjem dolazi do skupljanja što često vodi do pucanja gela zbog čega je uglavnom teško očuvati velike krute komade produkta čitavima u slučajevima kada je to poželjno. Moguća je pojava preferencijalnog taloženja određenog

oksida tijekom formiranja sola (u višekomponentnim sustavima) zbog različite reaktivnosti alkoksidnih prekursora, te je ponekad teško izbjeći zaostalu poroznost i OH skupine. [21]

Za sol-gel metodu moglo bi se reći da je još uvijek nedovoljno istražena. Kako bi se istražile brojne mogućnosti i potencijalne primjene ovog procesa, potrebno je još bolje razumijevanje anorganske polimerizacije. Sol-gel metoda vrlo je atraktivna zbog vrlo malih troškova izvedbe i širokog spektra mogućnosti koje ona nudi, ali treba imati na umu osjetljivost ovog procesa na uvjete sinteze.

## **2.4. Metode karakterizacije**

### **2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza praha**

Rendgenska difrakcijska analiza praha (PXRD) je nedestruktivna metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. Dobiveni podaci pružaju informacije o strukturi materijala od kojih se uzorak sastoji. Uzorci mogu biti kruti, kristalni, anorganski, organski, prirodni ili sintetski, ali svakom slučaju zahtijevaju prethodno usitnjavanje uzorka u fini prah. [22]

Primarna primjena ove tehnike je kvalitativna analiza i identifikacija faza kristaliničnog materijala. Metoda nije pogodna za amorfne uzorke. [23]

Moguće je provesti i kvantitativnu analizu, odnosno određivanje relativnih udjela različitih faza u uzorku, no postupak nije jednostavan i zahtjeva dosta vremena i poznavanja problematike. Metoda se uz dodatak nekih programskih paketa može primijeniti i za određivanje parametara elementarne ćelije kristala, određivanje veličine kristalita, stupnja kristaliničnosti uzorka i detekciju naprezanja u strukturi. [22]

Rendgenska difrakcija temelji se na konstruktivnoj interferenciji monokromatskih rendgenskih zraka i kristaliničnog uzorka. Rendgenske zrake generiraju se u katodnoj cijevi, filtriraju kako bi se dobilo monokromatsko zračenje te se usmjeravaju prema uzorku.

Interakcijom propuštene rendgenske zrake i uzorka dolazi do difrakcije te konstruktivne interferencije difraktiranih zraka kada su zadovoljeni uvjeti Braggovog zakona:

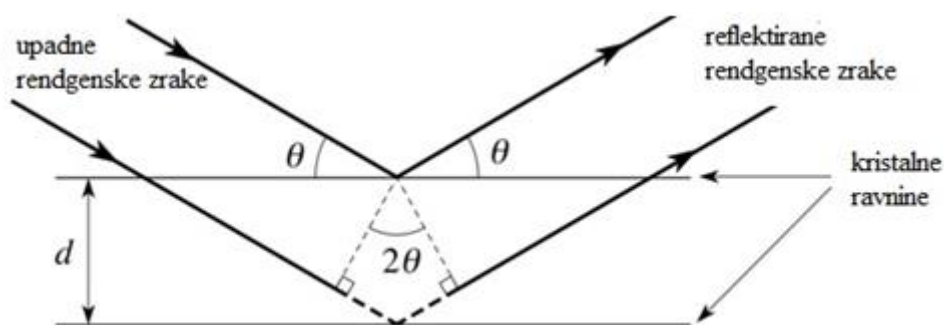
$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (1)$$

gdje je:

$\lambda$ - valna duljina zračenja,

$d$  - razmak između ekvidistantnih ravnina atoma,

$\theta$  - Braggov kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije zraka. [23]



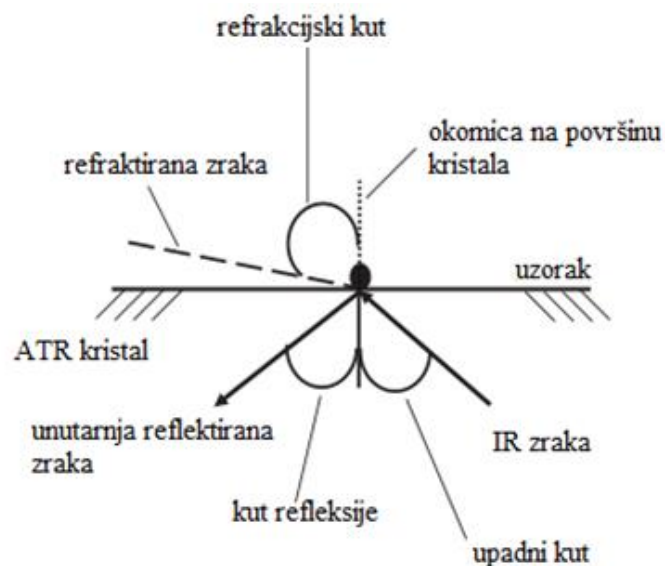
**Slika 4.** Shema stvaranja konstruktivne interferencije na kristaliničnom uzorku [24]

#### 2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama - FTIR

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju organskih, polimernih i anorganskih materijala.

Infracrveno zračenje propušta se kroz uzorak pri čemu je dio zračenja apsorbiran, a ostatak prolazi kroz uzorak. Apsorbirano zračenje konvertira se u rotacijsku i vibracijsku energiju molekula uzorka. Informacija signala na detektoru dobiva se u obliku spektra kojemu je na ordinati postotak apsorbancije ili transmitancije te na apscisi valni broj, obično od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Svaka kemijska struktura ima jedinstveni spektar i zbog toga je FTIR analiza vrlo dobar alat za kvalitativnu analizu. [25]

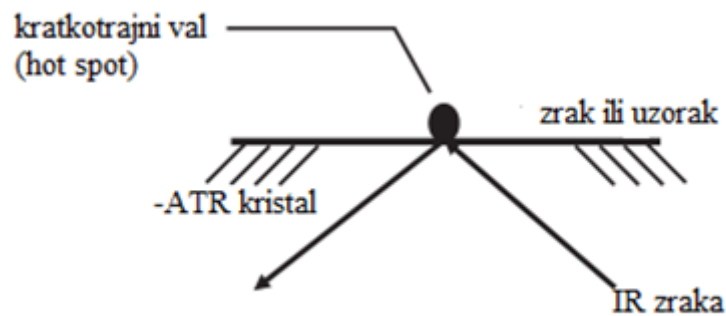
U ovom radu korištena je prigušena totalna refleksija, FTIR-ATR (*attenuated total reflection*) metoda koja se temelji na temelji na unutarnjoj refleksiji. Snop IR zraka putuje kroz kristal visokog indeksa loma i nailazi na uzorak nižeg indeksa loma. Kut upadne zrake koju ona čini s okomicom na površinu kristala naziva se upadnim kutom. Ono što se događa kada zraka IR zračenja dođe do granice sredstava ovisi upravo o upadnom kutu. Ukoliko je upadni kut infracrvenog zračenja mali, dio zraka će se reflektirati od unutarnje površine kristala, dok će drugi dio zračenja proći kroz uzorak pod nekim kutom loma. Kut loma je kut koji zraka koja prolazi kroz uzorak zatvara s okomicom na površinu kristala. Porastom upadnog kuta raste i kut loma. Kritični kut je minimalna vrijednost upadnog kuta zrake pri kojoj IR zraka neće prolaziti kroz kristal, već će se zadržati unutar kristala. Ovaj fenomen naziva se totalnom unutarnjom refleksijom. Dakle, totalna unutarnja refleksija javlja se kada je upadni kut jednak ili veći od kritičnog kuta. Vrijednost kritičnog kuta ovisi o indeksu loma kristala i uzorka. [26]



**Slika 5.** Prikaz optičkog procesa koji se javlja prilikom susreta IR zrake u kristalu visokog refrakcijskog indeksa s uzorkom niskog refrakcijskog indeksa [26]

Prilikom unutarnje refleksije nastaje kratkotrajni val koji se nastavlja iznad površine kristala u uzorak koji je u neposrednom kontaktu s kristalom. Kratkotrajni val mogao bi se slikovito dočarati kao mjehurić infracrvenog zračenja koji se nalazi na površini kristala. Kratkotrajni val IR zračenja prodire samo nekoliko mikrometara ( $0,5 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$ ) iznad površine kristala u uzorak. Na području IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju, kratkotrajni val je promijenjen ili prigušen. Prigušena energija svakog kratkotrajnog vala vraća se nazad u zraku

infracrvenog zračenja na suprotnoj strani kristala koja se prosljeđuje dalje do detektora IR spektrometra. Sustav tada generira infracrveni spektar. [27]



**Slika 6.** Prikaz kratkotrajnog vala (hot spot) koji nastaje prilikom totalne unutarnje refleksije [26]

Ova analitička metoda često se koristi za kontrolu kvalitete pri vrednovanju industrijski proizvedenog materijala, a često je i prvi korak pri analizi materijala. Promjene vrpce u apsorpcijskom IR spektru jasno indiciraju promjenu sastava materijala ili prisutnost nečistoća. FTIR analiza koristi se za identifikaciju i karakterizaciju nepoznatih materijala (npr. filmovi, krutine, prašci ili kapljevine), identifikaciju zagađenja na ili u materijalima (npr. čestice, vlakna ili kapljevine), identifikaciju aditiva nakon ekstrakcije iz polimerne matrice, identifikaciju oksidacije, dekompozicije itd. [25]

Prednosti FTIR analize su brzina i jednostavnost. Uzorci najčešće ne zahtijevaju pripremu, a spektri uzoraka mogu biti gotovi za 5 minuta ili manje što je značajna razlika u odnosu na brojne druge metode. Osim toga, radi se o relativno jeftinom aparatu. Ova metoda je poprilično osjetljiva, nedestruktivna i potrebno je vrlo malo uzorka kako bi se dobio koristan spektar. [26]

Osim brojnih prednosti, ova analitička metoda ima i nedostatke. Nije moguće detektirati atome i monoatomne ione jer nemaju kemijskih veza, niti molekule načinjene od dva identična atoma. Vodene otopine apsorbiraju infracrveno zračenje stoga nisu pogodne za analizu, kao niti mješavine koje daju vrlo kompleksne spektre. [28]

### **2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija - SEM (*Scanning electron microscopy*)**

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda pri kojoj se visokoenergetski snop elektrona usmjerava na površinu krutih uzoraka čijom interakcijom dolazi do generiranja niza signala koji otkrivaju željene informacije o ispitivanom uzorku. Ubrzani elektroni nose značajnu količinu kinetičke energije. Ona se rasipa međudjelovanjem elektrona i uzorka u obliku raznolikih signala kada se upadni elektroni usporavaju u krutom uzorku. [29]

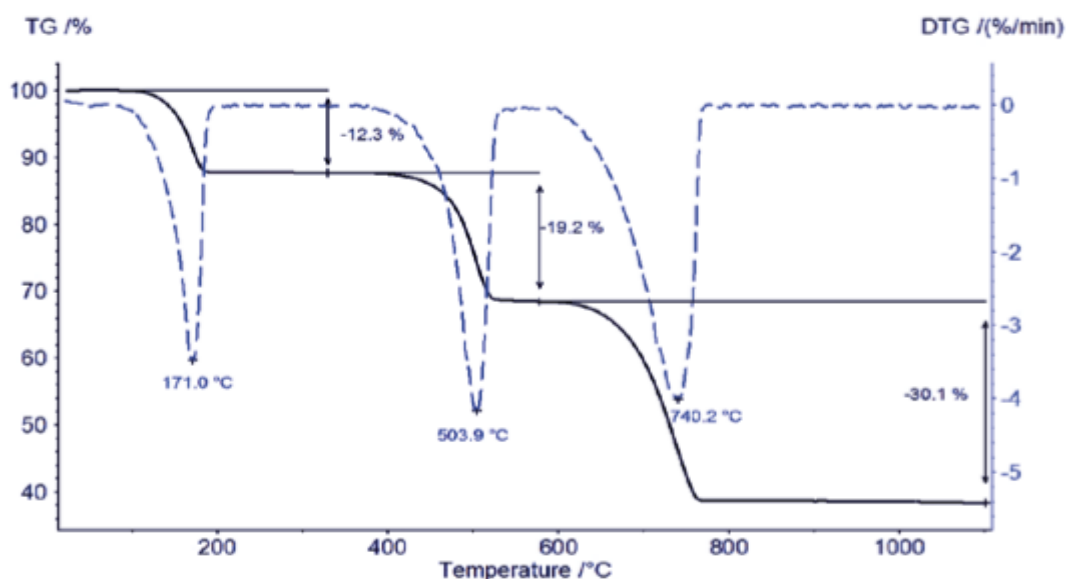
Interakcijom elektrona i uzorka moguće je postići različite efekte. Dio elektronskog snopa ostat će nepromijenjen, premda većina elektrona sudjeluje u interakciji s uzorkom i podvrgava se neelastičnom i elastičnom rasipanju. Većina energije snopa elektrona završava u uzorku u obliku topline, no osim toga dolazi do drugih pojava. Pod tim pojmom podrazumijeva se emisija sekundarnih elektrona, povratno raspršenje elektrona te emisija karakterističnih rendgenskih zraka. Povratno raspršeni elektroni i sekundarni elektroni koriste se kao signal za konstrukciju SEM mikrografije, dok je pomoću rendgenskih zraka moguće odrediti točan sastav uzorka. [30, 31] Sekundarni elektroni rezultat su neelastične interakcije elektronske zrake i uzorka. Oni daju detaljnije informacije o topografiji i morfologiji uzorka. Povratno raspršeni elektroni rezultat su elastične interakcije između upadnog elektrona i atoma uzorka. Nastanak povratno raspršenih elektrona direktno ovisi o atomskom broju kemijskih elemenata u uzorku i područje na mikrografiji je svjetlije što je veći atomski broj elementa u uzorku. [30]

Povratno raspršeni elektroni dolaze iz dubljih dijelova ispitivanog uzorka, a sekundarni elektroni dolaze s površine, zbog čega i nose različite informacije. [31] Za uzorke osjetljive na snop elektrona poput bioloških i sintetskih organskih polimernih materijala, postoje alternative konvencionalnom SEM-u, poput ESEM-a (*environmental SEM*) i niskonaponski mikroskop. [30]

### **2.4.4. Termogravimetrijska analiza - TGA**

Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se kontinuirano prati promjena mase uzorka u funkciji temperature ili vremena tijekom programiranog zagrijavanja (ili hlađenja) uzorka u kontroliranoj atmosferi.

Ovom analizom moguće je kvantificirati gubitak vode, otapala, plastifikatora, razgradnju, pirolizu, oksidaciju i dr. Obično se kvantifikacija vrši uslijed zagrijavanja uzorka, no u nekim eksperimentima ta se informacija može dobiti nakon hlađenja uzorka. [32] Termogravimetrija može biti izotermna ili neizotermna (dinamička). Izotermna termogravimetrijska analiza podrazumijeva mjerenje promjene mase uzorka ovisno o vremenu uz konstantnu temperaturu, dok se tijekom neizotermne (dinamičke) termogravimetrijske analize uzorak zagrijava određenom brzinom. [33] Uređaj za termogravimetrijsku analizu zove se termovaga. Ona se sastoji od odgovarajuće elektronske mikrovage i peći koja je povezana je s računalom i programom za prikupljanje podataka tijekom eksperimenta. Takav sustav omogućava istovremeno vaganje i zagrijavanje odnosno hlađenje uzorka te praćenje mase, vremena i temperature. Važno je da se termovaga i uzorak nalaze u kontroliranoj atmosferi kako sastav i tlak atmosfere ne bi utjecali na prikupljene podatke. [34] Za kontrolu atmosfere koriste se inertni plinovi kao što su dušik, argon ili helij, te oksidirajući plinovi zrak ili kisik. [33] Kao rezultat termogravimetrijske analize osim TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi (dinamička termogravimetrija), može se dobiti i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska DTG krivulja koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili vremenu (izotermna termogravimetrija). Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više maksimuma (pikova).



**Slika 7.** Primjer TG/DTG krivulja karakterističnih za raspad kalcijeva oksalata monohidrata

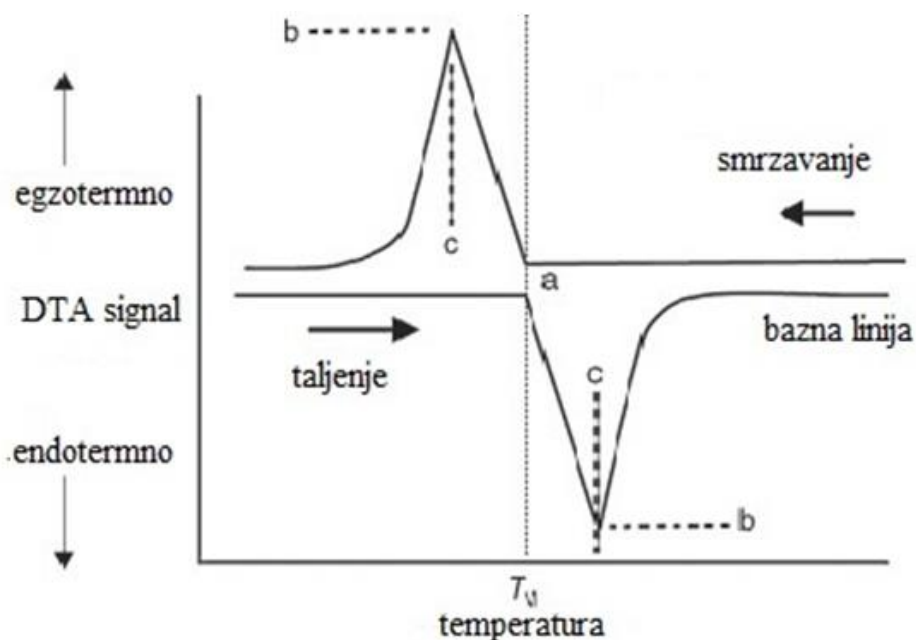
[35]

### 2.4.5. Diferencijalna termalna analiza - DTA

Diferencijalna termalna analiza je metoda kod koje se mjeri razlika u temperaturi između inertnog referentnog materijala i uzorka kao funkcija temperature pri čemu su oba podvrgnuta istom režimu zagrijavanja. [36] Kao referentni materijal zbog velike toplinske inertnosti najčešće se koriste  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Termogram dobiven provedbom DTA analize prikazuje egzotermne i endotermne reakcije koje se događaju u uzorku. Ovom metodom moguće je odrediti temperaturu faznih prijelaza, taljenja, kristalizacije i sl. [37]

Pri taljenju dolazi do apsorpcije energije u uzorku pa se na termogramu javlja endotermni pik, dok pri kristalizaciji u uzorku dolazi do oslobađanja energije i javlja se egzotermni pik. Na slici je prikazan primjer endotermnog i egzotermnog pika.



**Slika 8.** DTA odziv na taljenje i smrzavanje uzorka; a - početna temperatura, b - maksimalni/minimalni signali, c - maksimalna/minimalna temperatura [37]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Provedena je sol-gel sinteza čista cerijeva(IV) oksida te cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom. Korišteni su prekursori cerijev acetil acetonat monohidrat,  $(\text{Ce}(\text{AcAc})_3) \times \text{H}_2\text{O}$  i manganov acetil acetonat ( $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ ). Binarna mješavina metanola i etilen glikola poslužila je kao otapalo, a omjerom otapala metanola i etilen glikola 4:1 postignuta je zadovoljavajuća topljivost smjese prekursora.

DTA/TGA i FTIR analizama cerijeva acetil acetonata hidrata i manganova acetil acetonata određena je količina vode u prekursorima kako bi se postigla što bolja stehiometrijska kontrola finalnog produkta. Sadržaj vode u cerijevu acetil acetonatu hidratu blizak je sadržaju prema molekularnoj formuli spoja, dok u manganovu acetil acetonatu nije pronađena značajna količina vode.

Priprema uzorka čistog cerijeva(IV) oksida provedena je otapanjem 4,3744 g, odnosno 0,01 mol cerijeva(III) acetil acetonata monohidrata u binarnoj mješavini 160 ml metanola te 40 ml etilen glikola. Otopina je miješana na magnetnoj miješalici brzinom 400 o/min pri temperaturi od 60 °C uz refluks u trajanju od 1h. Nakon sat vremena miješanja u otopinu je dokapana mješavina 3,6 ml metanola i 3,6 ml deionizirane vode. Dodavanjem vode postiže se veća brzina reakcije hidrolize tijekom sol-gel procesa. Reakcijska smjesa miješala se još 24 h pod istim uvjetima, potom je prelivena u petrijevu zdjelicu i sušena 48 h na 60 °C, a zatim 24 h na 100 °C.

Dopirani cerijev(IV) oksid pripreman je na identičan način, osim što je uz cerijev acetil acetonat hidrat u određenom postotku količina cerijeva acetil acetonat hidrata zamijenjena manganovim acetil acetonatom. Tako je za uzorak CM10, koji predstavlja cerijev(IV) oksid dopiran s 10 % mangana, 10 mol. % prekursora cerijeva acetil acetonat hidrata zamijenjeno s manganovim acetil acetonatom. Za uzorak CM20 zamijenjeno je 20 mol. %, te za uzorak CM30 zamijenjeno je 30 mol. %  $\text{Ce}(\text{AcAc})_3$  prekursora.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom istraživana je morfologija uzoraka koristeći Tescan Vega 3 EasyProbe elektronski mikroskop pri 10 kV.

Rendgenska difrakcijska analiza praha korištena je za identifikaciju kristalnih faza u uzorcima i određivanje veličine kristalita na Shimadzu XRD 6000 difraktometru s  $\text{CuK}\alpha$

zračenjem pri 40 kV i 30 mA. Podaci su sakupljeni u rasponu od 5 do 105 °2θ u koracima od 0,02 °2θ svakih 0,6 s.

Parametar jedinične ćelije  $a$  kubične kristalne rešetke cerijeva(IV) oksida izračunat je pomoću Unitcell programa. [38]

Veličina kristalita izračunata je preko Scherrerove jednačbe:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

gdje je:  $k$  - faktor oblika (za sferne kristalite s kubičnom simetrijom iznosi 0,94),

$\lambda$  - valna duljina CuK $\alpha$  zračenja (0,15405 nm),

$\beta$  - širina maksimuma na polovici visine korigirana za instrumentalno proširenje,

$\theta$  - Braggov kut.

Za računanje veličine kristalita korišten je pik (220) jer je taj maksimum najvećeg intenziteta koji se ne preklapa s drugim pikom.

Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama napravljena je koristeći infracrveni spektrometar Bruker Vertex 70 s prigušenom totalnom refleksijom (ATR). Podaci o apsorpciji prikupljeni su od 400 do 4000 cm<sup>-1</sup> sa spektralnom rezolucijom od 1 cm<sup>-1</sup>.

Termalne analize DTA/TG provedene su na NETZCH termalnom analizatoru STA 40. Analiza je provedena na približno 25 mg uzorka materijala u platinastom lončiću i zagrijavana brzinom od 10 °C min<sup>-1</sup> pri protoku zraka od 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, a kao referentni materijal korišten je  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Površinska svojstva uzoraka istraživana su N<sub>2</sub> adsorpcijskim-desorpcijskim izotermama. Izoterme su dobivene pomoću uređaja Micrometics ASAP-2000 pri 77 K. Uzorci su prethodno otplinjavani na 100 °C u uvjetima dinamičkog vakuma pri 7 mPa kako bi se uklonile nečistoće adsorbirane na površini. Podaci o desorpciji korišteni su izračunavanje specifične površine.

Kinetika rasta kristalita istraživana je izotermalnom termičkom obradom na različitim temperaturama u trajanju od 2 h. Prosječna veličina kristalita određena je pomoću

difraktograma termički obrađenih uzoraka preko Scherrerove jednađbe. Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor dobiven je iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\ln(\overline{D}_t^n - \overline{D}_0^n)$  o  $1/T$  ili  $\ln(\overline{D}_t^n - \overline{D}_0^n)/t$  o  $1/T$  prema jednađbi:

$$\ln \frac{(\overline{D}_t^n - \overline{D}_0^n)}{t} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

gdje je:

$\overline{D}_t$  – srednja veličina u vremenu  $t$ ,

$\overline{D}_0$  – početna veličina kristalita,

$t$  – trajanje toplinske obrade,

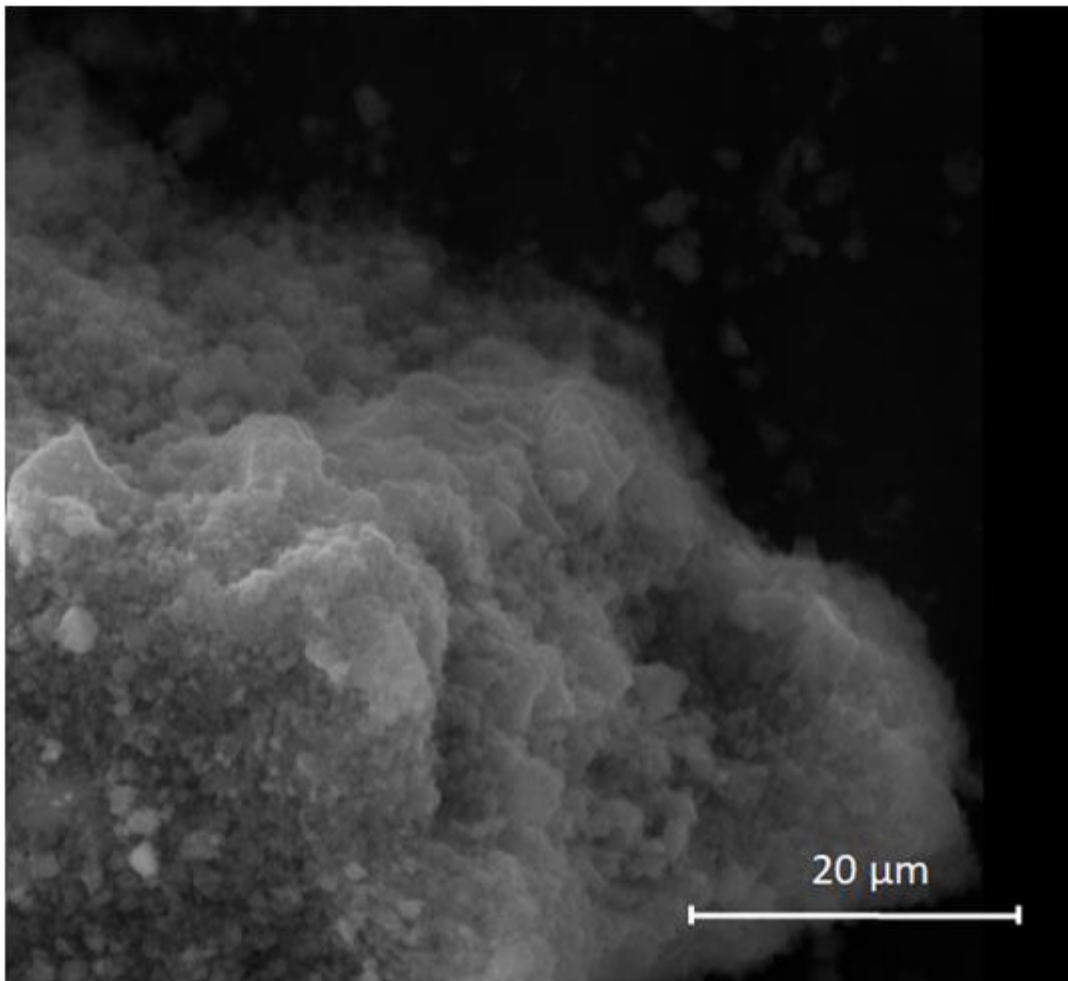
$k_0$  – predeksponencijalni faktor,

$E_a$  – energija aktivacije,

$R$  – opća plinska konstanta (8,314 J/Kmol),

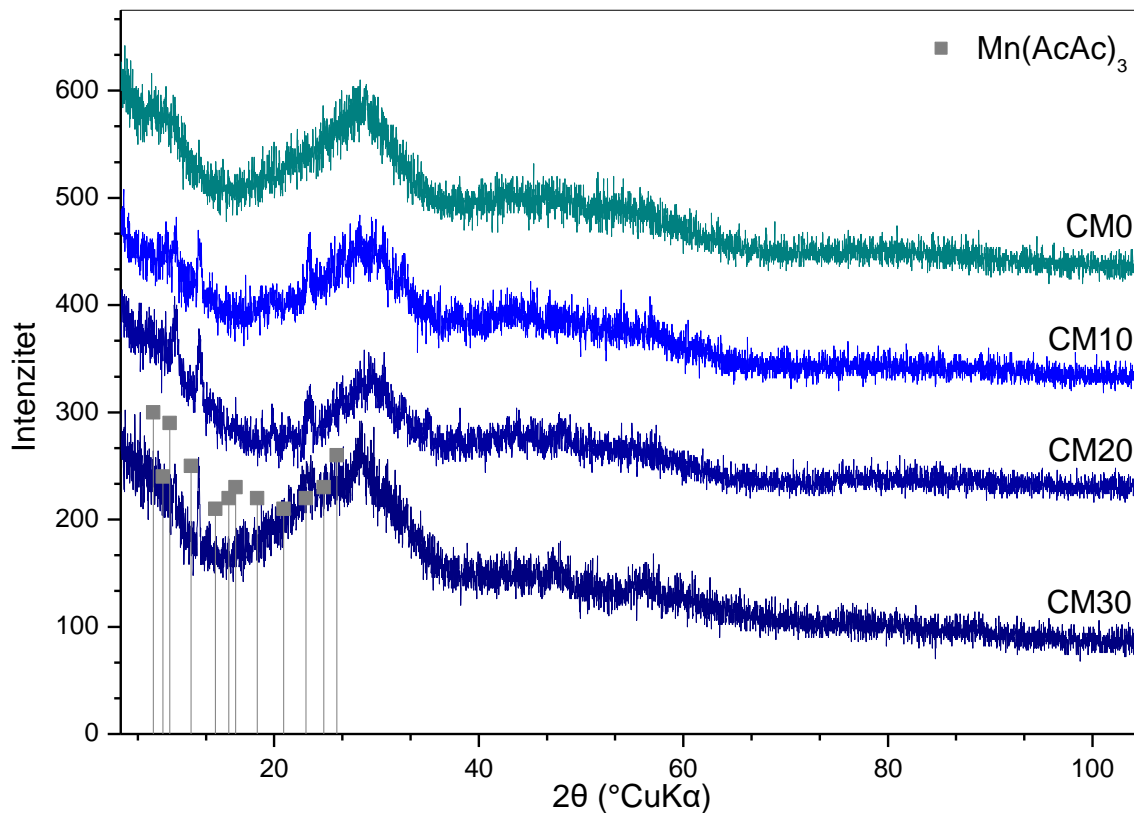
$T$  – temperatura u K.

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA



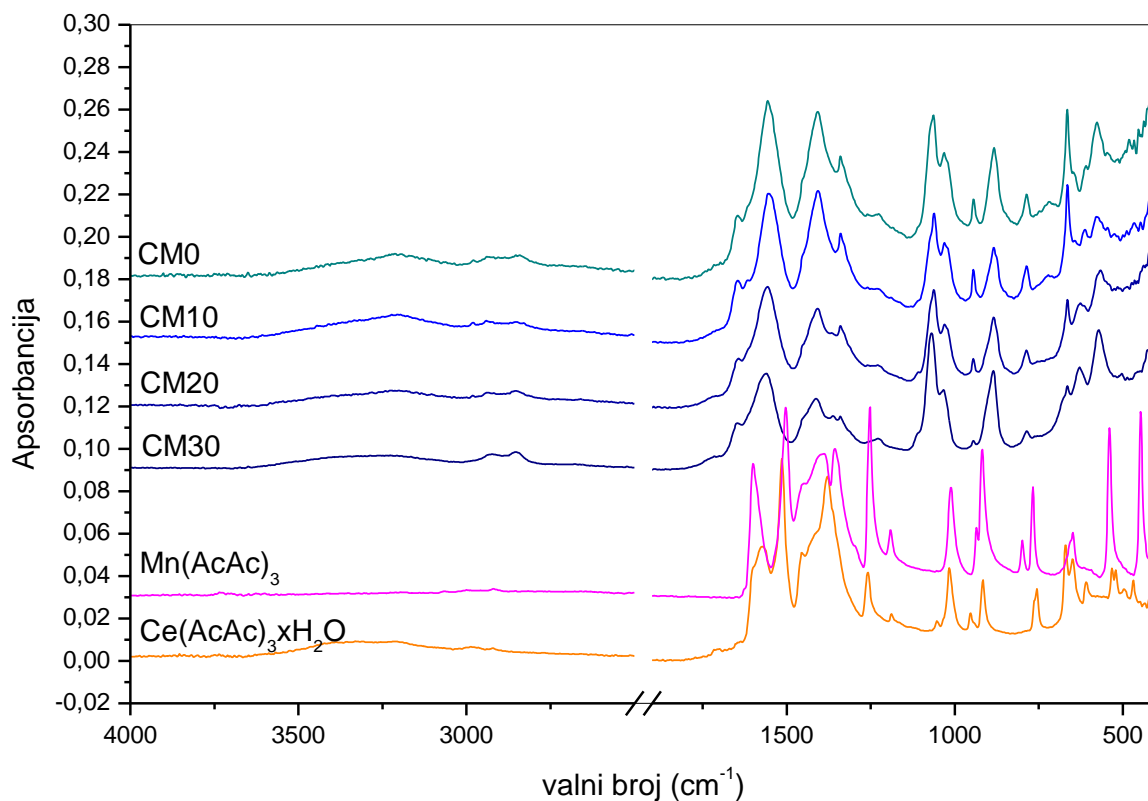
**Slika 9.** SEM mikrografija gela

Na slici 9. je prikazana SEM mikrografija uzorka gela nakon sol-gel procesa bez naknadne toplinske obrade. Radi se o amorfnom materijalu bez pravilne kristalne strukture što je i za očekivati jer se radi o neprekinutoj trodimenzionalnoj mreži. Tekstura je neravnomjerna i vidljive su šupljine koje su vjerojatno nastale izlaskom vode i otapala sušenjem. Nema vidljivih oštrih rubova koje bi ukazivale na prisutnost kristalnih zrna.



**Slika 10.** Difraktogrami uzorka gela CM0, CM10, CM20 i CM30

Slika 10. prikazuje dobivene difraktograme uzorka gela pripremljenih s čistim prekursorom cerijevim acetil acetonatom hidratom, te uzorke gela pripremljenih s cerijevim acetil acetonatom hidratom te manganovim acetil acetonatom u udjelma od 10 % (CM10), 20 % (CM20) te 30 % (CM30). Brijeg koji se javlja na otprilike  $28^\circ(2\theta)$  karakterističan je za amorfne uzorke i prisutan je na difraktogramima svih ispitivanih uzoraka. Manji difrakcijski maksimumi javljaju se na  $\sim 10,5$ ,  $\sim 12,7$  i  $\sim 23,4^\circ(2\theta)$  te se pretpostavlja da se radi o maksimumima manganova acetilacetonata, iako nema savršenog slaganja s podacima u ICDD bazi podataka.



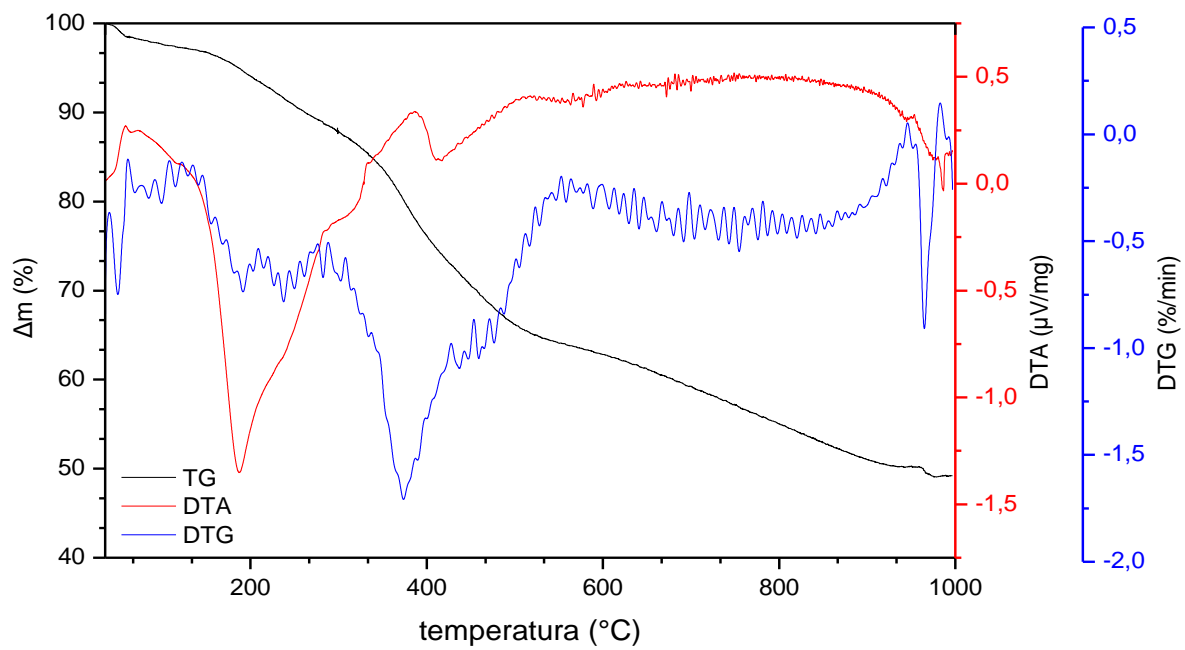
**Slika 11.** FTIR spektrar uzoraka gelova te čistih prekursora

Prikazani su FTIR spketri tek pripremljenih gelova uzoraka CM0, CM10, CM20, CM30 te prekursora  $\text{Ce}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  te  $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ .

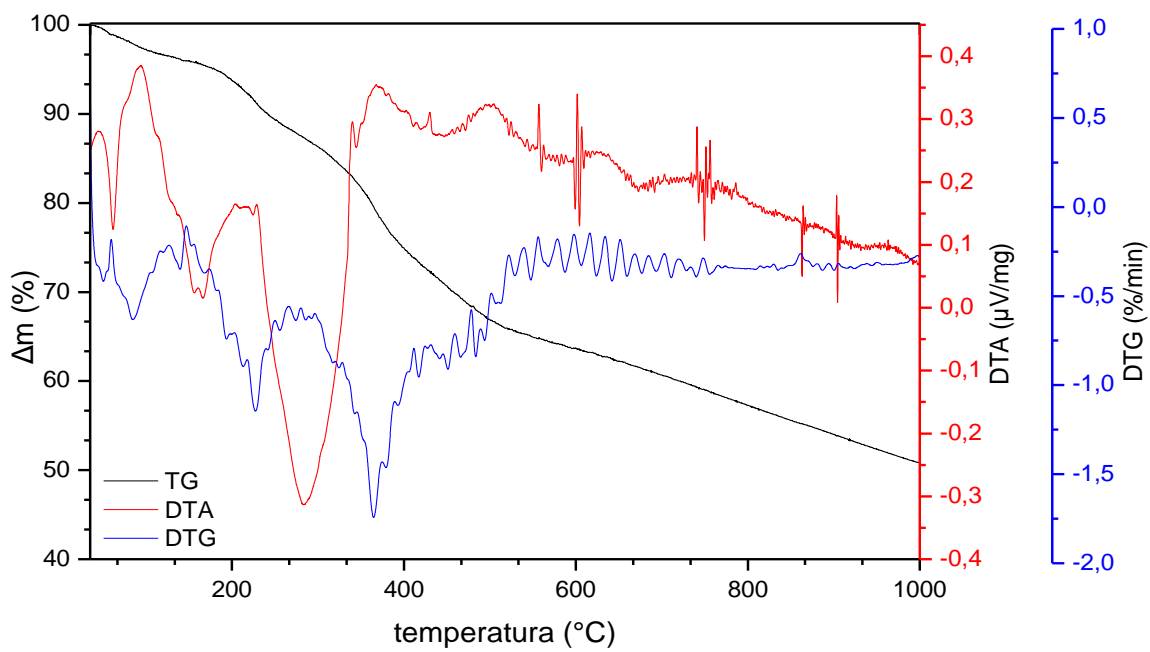
Acetilaceton je  $\beta$ -diketon i kao takav podložan je keto-enolnoj tautomeriji. Zamjenom vodika enolnog tautomera metalnim kationom dolazi do formiranja šesteročlanog kelatnog prstena. [39, 40] Stoga metalni acetilacetonati pokazuju vrpce  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  koje se javljaju zbog vibracija konjugiranih  $\text{C}=\text{O}$  veza u kompleksnom prstenu. [40, 41] Vrpca na  $1460 \text{ cm}^{-1}$  i  $1400 \text{ cm}^{-1}$  javlja se zbog deformacijskih vibracija  $\text{CH}_3$  skupina. [41, 42] Vrpca na  $1350 \text{ cm}^{-1}$  uzrokovana je istežanjem  $\text{C}-\text{C}$ , dok je vrpca na  $1250 \text{ cm}^{-1}$  posljedica istežanja  $\text{C}=\text{C}$  u kompleksnom prstenu. [40, 41] Na  $1011, 920$  i  $760 \text{ cm}^{-1}$  vidljive su vrpce koje ukazuju na njihanje  $\text{CH}_3$ , istežanje  $\text{C}-\text{CH}_3$  te savijanje  $\text{C}-\text{H}$  izvan ravnine. [41, 42] Vrpca na  $640 \text{ cm}^{-1}$  javlja se zbog deformacije prstena. [41, 42] Široka vrpca centrirana na  $3300 \text{ cm}^{-1}$  vidljiva je na spektru cerijeva(III) acetil acetonata monohidrata. Ona upućuje na istežanje  $\text{O}-\text{H}$  skupine s obzirom na to da spoj sadrži jednu molekulu vode u molekulskoj formuli. Drugi prekursor, manganov(III) acetil acetonat ne sadrži vodu.

Zbog hidrolize keto-enolna ravnoteža pomiče se u korist keto tautomera. [39] Tako se umjesto vrpce na 1600 i 1500  $\text{cm}^{-1}$  koje ukazuju na vibracije konjugiranih  $\text{C}=\text{O}$  veza u prstenu, javlja istezanje  $\text{C}=\text{O}$  pri valnim brojevima iznad 1600  $\text{cm}^{-1}$ . [40, 43, 44, 45] Također, vrpce nastale istezanjem veza  $\text{C}=\text{C}$  i  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  u kompleksnom prstenu te deformacijama prstena više nisu vidljive. Unatoč promjenama koje potvrđuju raspad kelata i prisutnost keto tautomera moguće je da je određena količina kelatnih prstena i dalje prisutna jer se vrpce mogu preklapati ili pomicati. Vrpce koje upućuju na  $\text{CH}_3$  skupine i dalje su prisutne, ali malo pomaknute te promijenjenih intenziteta, vjerojatno zbog promjene u molekuli tijekom sinteze. Vladut i suradnici [46] pripisuju vrpcu na 1070 i 1030  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}-\text{O}$  vezi, dok Yang i suradnici [43] vrpce u rasponu valnog broja 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$  vezama. Vrpce između 3000 i 2800  $\text{cm}^{-1}$  javljaju se zbog istezanja veze  $\text{C}-\text{H}$  zbog alifatskog ugljika u acetil acetonatu [41,47], a možda i zbog etilen glikola. [47] Proširena vrpca centrirana na 3300  $\text{cm}^{-1}$  mogla bi u ovom slučaju biti posljedica prisutnosti  $\text{OH}$  skupine u etilen glikolu. [47]

Na temelju FTIR spektra ispitivanih uzoraka može se zaključiti da je došlo do hidrolize koje je uzrokovala otpuštanje acetil acetonata, nakon čega je uslijedila kondenzacija i formiranje  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$  veza. Pripravljeni gel i dalje sadrži određene količine acetil acetonata, a moguće je i da u svojoj strukturi sadrži etilen glikol. Određena količina vode adsorbirana je na površini gela.

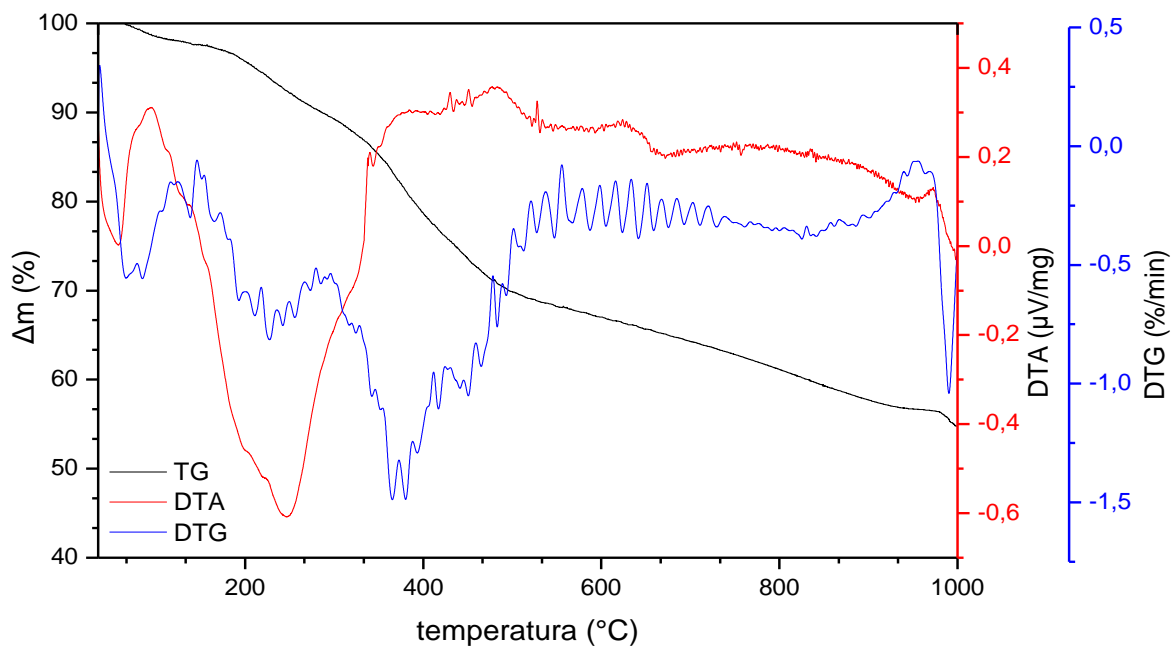


a) CM0

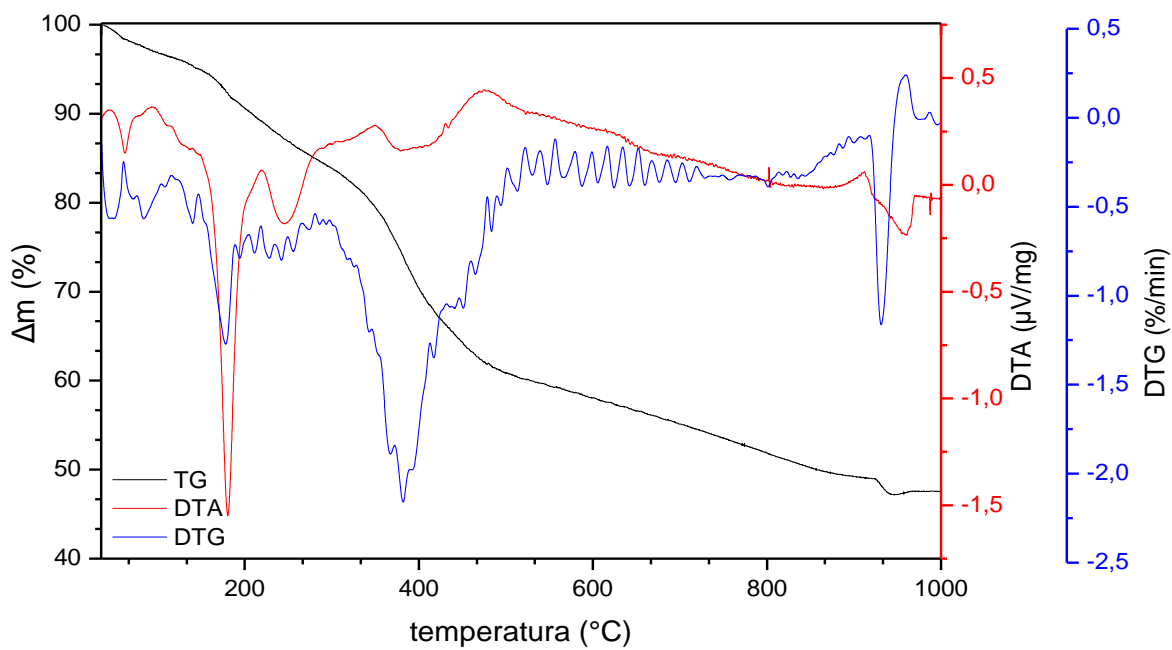


b) CM10





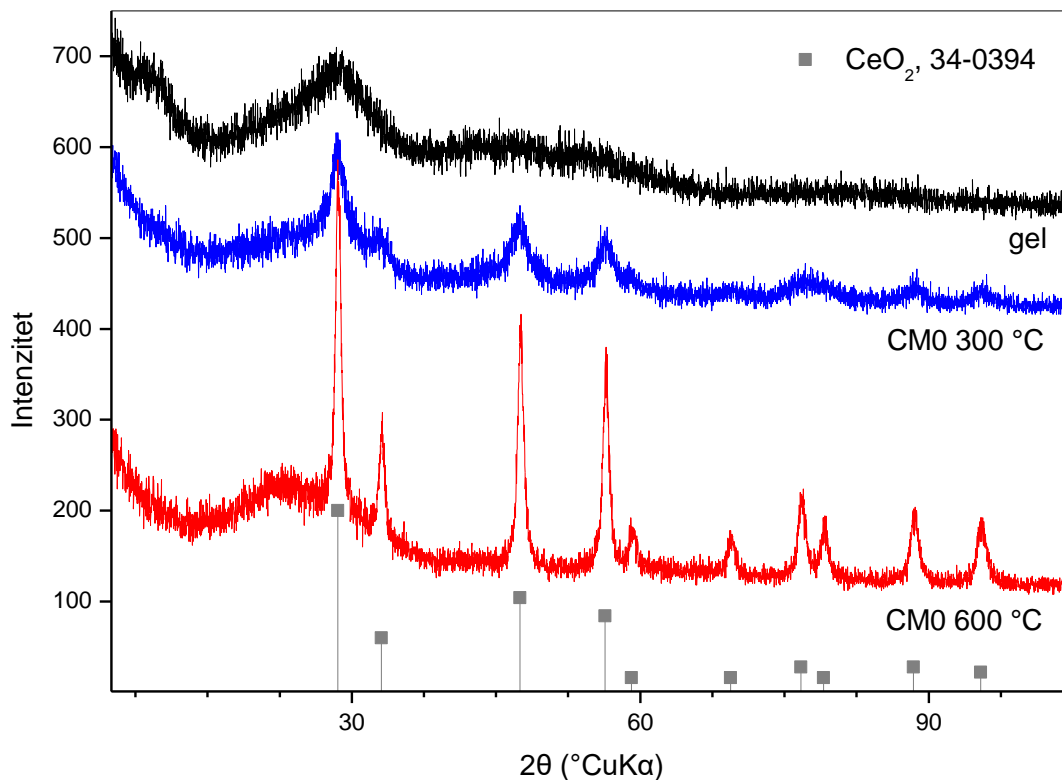
c) CM20



d) CM30

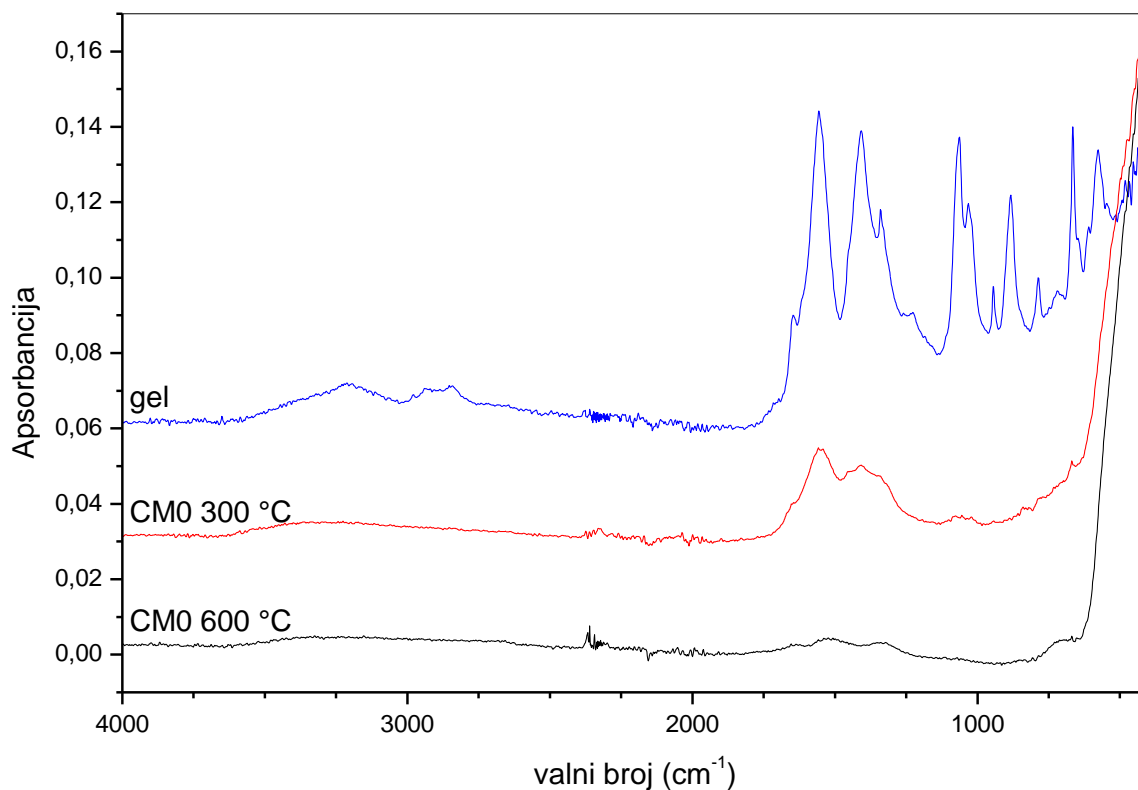
**Slika 12.** DTA, TGA i DTG krivulje uzoraka gela

Toplinska evolucija ispitivanog gela odvija se u 4 koraka te je vrlo slična za sva četiri ispitivana uzroka gela. Prvi korak za uzorak CM0 vidljiv je u temperaturnom intervalu između sobne temperature i  $\sim 61$  °C. Popraćen je malim endotermnim pikom te gubitkom mase od  $\sim 2$  %. Drugi korak je između 135 i 385 °C s velikim endotermnim i egzotermnim pikom te značajnim gubitkom mase od  $\sim 20$  %. Treći korak javlja se na temperaturama između 385 i 515 °C s endotermnim i egzotermnim pikom te gubitkom mase od  $\sim 20$  %. Četvrti korak na temperaturama između 515 i 1000 °C s kontinuiranim gubitkom mase od  $\sim 13$  %. Ukupni gubitak mase iznosi oko 50 %. Dopirani uzorak gela CM10 pokazuje prvi gubitak mase od  $\sim 3$  % popraćen s endotermnim pikom u intervalu između sobne temperature 106 °C. Drugi korak je na temperaturama između 140 i 360 °C, vidljiv je endotermni i egzotermni pik, dok gubitak mase iznosi  $\sim 18$  %. U trećem koraku između 360 i 520 °C javljaju se endotermni i egzotermni pikovi, a gubitak mase je  $\sim 13$  %. U četvrtom koraku u temperaturnom intervalu od 520 do 1000 °C nastavlja se gubitak mase do ukupno oko 51 %. Uzorak CM20 pokazuje gubitak mase od  $\sim 2$  % u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 120 °C. Drugi korak je 145 do 370 °C i popraćen je velikim endotermnim pikom te gubitkom mase od  $\sim 15$  %. Treći korak je između 370 i 520 °C, a javlja se endotermni i egzotermni pik uz gubitak mase od  $\sim 14$  %. Gubitak mase nastavlja se u četvrtom koraku do temperature od 1000 °C pri čemu ukupni gubitak mase iznosi  $\sim 55$  %. Za uzorak CM30 prvi korak javlja se na temperaturama između sobne i 115 °C, vidljiv je endotermni pik te gubitak mase iznosi  $\sim 4$  %. Drugi korak javlja se u intervalu između 115 i 370 °C popraćen endotermnim i egzotermnim pikom te gubitkom mase od  $\sim 21$  %. Treći korak vidljiv je na temperaturama od 370 do 505 °C s endotermnim i egzotermnim pikom i gubitkom mase od  $\sim 15$  %. Gubitak mase nastavlja se u četvrtom koraku od 505 do 1000 °C, a ukupni gubitak mase za ovaj uzorak iznosi  $\sim 53$  %. Veliki gubitci mase od oko 50 % upućuju na značajnu količinu organske faze u uzorcima gela. Najveći gubitak mase od  $\sim 55$  % ima uzorak CM20. Kako bi se detaljnije istražila toplinska evolucija gela, uzorak CM0 je toplinski obrađen do 300 i 600 °C te je provedena rendgenska difrakcijska i FTIR analiza.



**Slika 13.** Difraktogrami uzorka gela CM0 te toplinski obrađenih uzoraka CM0 do 300 i 600 °C

Prema dobivenim difraktogramima vidi se da je uzorak gela bez toplinske obrade amorfne strukture, dok se za uzorak žaren do 300 °C javljaju difrakcijski maksimumi karakteristični za CeO<sub>2</sub>, prema podacima ICDD PDF #34-394. Stoga se može zaključiti da do kristalizacije dolazi na temperaturi nižoj od 300 °C, ali ona nije potpuna zbog čega se na difraktogramu i dalje vidi amorfni halo. Širina difrakcijskih maksimuma uzorka žarenog do 300 °C upućuje na vrlo fine kristale. Kao što je i očekivano, toplinskom obradom na višoj temperaturi nastaju krupniji kristaliti, a to se može vidjeti po užim difrakcijskim maksimumima. Kristalizacijom CeO<sub>2</sub> amorfno proširenje na difraktogramu pomiče se s ~28 na 22 °(2θ) nalik na maksimum karakterističan za čađu. [48]

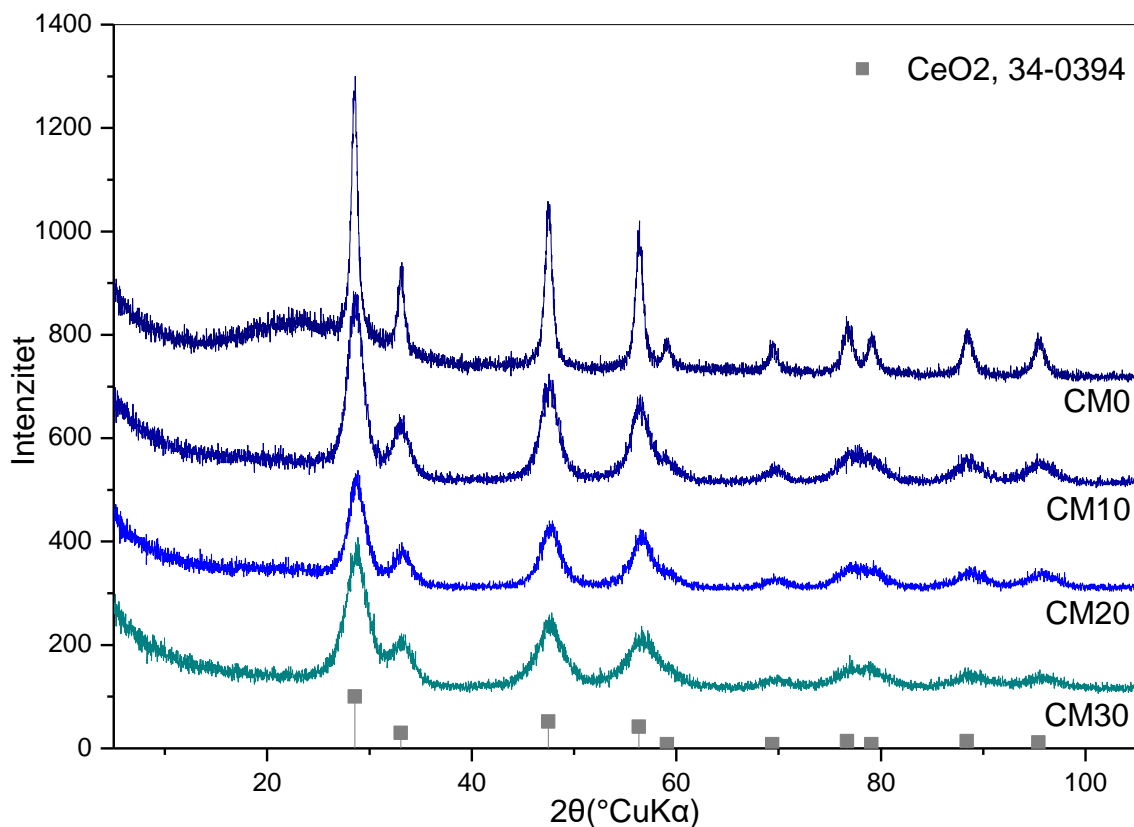


**Slika 14.** FTIR spektar uzorka gela CM0 te toplinski obrađenih uzoraka do 300 i 600 °C

Na slici 14. je prikazan spektar uzorka gela CM0 prije i nakon toplinske obrade na 300 °C i 600 °C. Prisutne su vrpce karakteristične za acetil acetonat, samostalan ili u kelatnom spoju, te vrpce koje ukazuju na Ce-O-Ce veze. [39, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 47] Vrpce se javljaju u rasponu od 1700 do 1200  $\text{cm}^{-1}$ , centrirane na  $\sim 1550$  i  $1400 \text{ cm}^{-1}$  za uzorke gela žarene do 300 °C. Takve vrpce pokazuju prisutnost kaboksilante skupine. Osim toga, javlja se intenzivna vrpca ispod 500  $\text{cm}^{-1}$  koja ukazuje na istezanje Ce-O veze u  $\text{CeO}_2$ . [43, 44] Na FTIR spektru uzorka žarenog do 600 °C javljaju se male vrpce na  $\sim 1550$  i  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na mali udio karboksilatnih skupina. Intenzitet vrpce ispod 500  $\text{cm}^{-1}$  nastale usijed istezanja Ce-O veze ne mijenja se značajno. Jedva vidljivo proširenje vrpce uzorkovano vibracijama istezanja O-H veze koje pripadaju moleklama vode, u toplinski obrađivanim uzorcima posljedica je neizbježne apsorpcije vlage tijekom skladištenja uzorka.

Na temelju difraktograma, FTIR spektara i literaturnih podataka toplinske evolucije za uzorak gela CM0 može se zaključiti da su slabi endotermni pik i mali gubitak mase između sobne temperature i  $\sim 140$  °C uzrokovani hlapljenjem apsorbirane vode i dehidracijom suhoga gela. [49] Egzotermni pik i značajan gubitak mase između 140 °C i 330 °C posljedica su izgaranja organske faze. U tom temperaturnom intervalu dolazi do kristalizacije  $\text{CeO}_2$ . Gavrilova i

Nazarov [50] također su zabilježili sličan egzotermni pik u rasponu temperatura 220 - 230 °C koji ukazuje na kristalizaciju CeO<sub>2</sub>. Egzotermni pik koji ukazuje na kristalizaciju poklapa se pikom izgaranja organske faze u uzorku. Kombinacija endoternog i egzoternog pika između 335 i 515 °C zajedno s gubitkom mase mogla bi se pripisati razgradnji acetil acetonatnog kompleksa i sagorijevanja hlapljivih organskih produkata razgradnje. Garcia-Sanches i suradnici [49] bilježe razgradnju cerijeva acetil acetonata pri temperaturi od 342 °C, a Shimzui i Murata [51] između 200 i 330 °C. Kontinuirani gubitak mase do 1000 °C može se pripisati oksidaciji čađe nastale izgaranjem organske tvari zaostale u porama.



**Slika 15.** Difraktogrami uzoraka toplinski obrađenih na 500 °C u trajanju od 2 h

Na difraktogramima uzoraka žarenih na 500 °C u trajanju od 2 h svi vidljivi difrakcijski maksimumi karakteristični su za CeO<sub>2</sub> što znači da nije prisutna nikakva druga faza, odnosno uspješno je uklonjena organska tvar.

Parametar jedinične ćelije *a* cerijeva (IV) oksida fluoritne strukture izračunata je pomoću Unitcell programa [52], a rezultati su prikazani u tablici 1. Veličina kristalita izračunata je koristeći Scherrerovu jednadžbu [53], te su veličine također prikazane u tablici 1.

**Tablica 1.** Parametar kristalne rešetke  $a$ , srednja veličina kristalita  $d$  i specifična površina SSA uzoraka toplinski obrađenih na 500 °C u trajanju od 2 h.

Uzorak	$a$ (Å)	$d$ (nm)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CM0	5,40755±0,0002	17,38	22,82
CM10	5,40521±0,0002	5,99	65,42
CM20	5,39881±0,0002	3,93	70,92
CM30	5,38968±0,0002	5,22	34,95

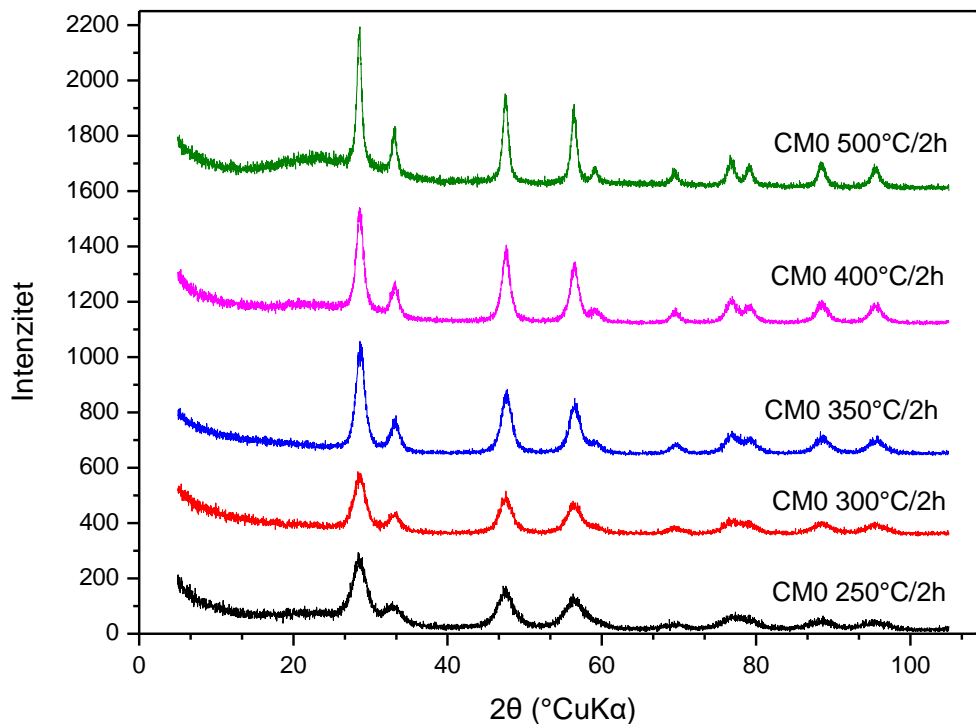
Parametar jedinične ćelije  $a$  za uzorak CM0 blizak je vrijednosti u ICDD PDF #34-394 koji iznosi 5,411 Å. Određena kontrakcija vjerojatno je posljedica nano veličine kristalita. Parametar jedinične ćelije za druge uzorke smanjuje se gotovo linearno s povećanjem udjela mangana. Ionski radijus mangana manji je od ionskog radijusa Ce<sup>4+</sup> neovisno o oksidacijskom stanju u kojem se mangan nalazi [54], stoga je smanjenje kristalne rešetke i očekivano kao posljedica zamjene cerija manganom u kristalnoj rešetki CeO<sub>2</sub>. Smanjenje jedinične rešetke ukazuje na ulazak manganovih iona u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub>, tj. na formiranje čvrste otopine.

Veličina kristalita u uzorku CM0 iznosi 17,38 nm, a u uzorku CM30 5,22 nm što je smanjenje od 70 %. Dakle, povećanje udjela mangana u uzorku značajno pridonosi toplinskoj stabilnosti CeO<sub>2</sub> što se očituje smanjenjem brzine rasta kristala na povišenoj temperaturi te su veličine kristalita manje. U literaturi se može pronaći objašnjenje za takvu pojavu prema kojoj se povećanjem koncentracije dopanata rast kristalita usporava kao posljedica smanjenje brzine difuzije. [46]

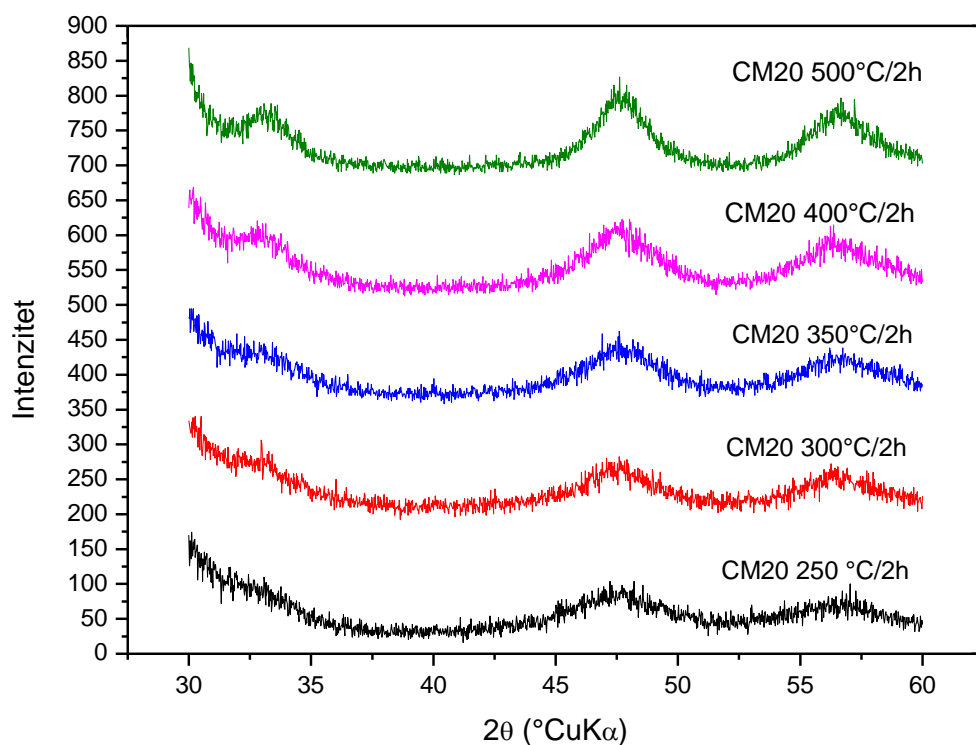
Manje veličine kristalita uzoraka toplinski obrađivanih na 500 °C u trajanju od 2 h s porastom koncentracije dopanta (mangana) povoljna je pojava jer se katalitički procesi provode na visokim temperaturama i samim time katalizatori bi trebali biti toplinski stabilni. Katalizatori bazirani na CeO<sub>2</sub> moraju zadovoljavati uvjet toplinske stabilnosti budući da rade pri visokim temperaturama koje su nužne kako bi se postigla zadovoljavajuća pokretljivost kisika. [55] Toplinska deaktivacija katalizatora povezana je s rastom zrna koje je pak povezano sa smanjenjem specifične površine i samim time narušavanjem katalitičke aktivnosti. Dakle,

ukoliko su nanočestice katalizatora izrazito podložne rastu zrna, njegova katalitička učinkovitost značajno se smanjuje nakon produljenog izlaganja visokim temperaturama. [56]

Kako bi se detaljnije istražila toplinska stabilnost, istraživana je kinetika rasta zrna pripremljenih uzoraka nanokatalizatora. Uzorci su termički obrađivani u izotermnim uvjetima na različitim temperaturama u trajanju od 2 h te su izračunate predeksponencijalni faktor i energije aktivacije na temelju jednadžbe (2).



**Slika 16.** Difraktogrami uzoraka CM0 žarenih na temperaturama 250, 300, 350, 400 i 500 °C u trajanju od 2 h

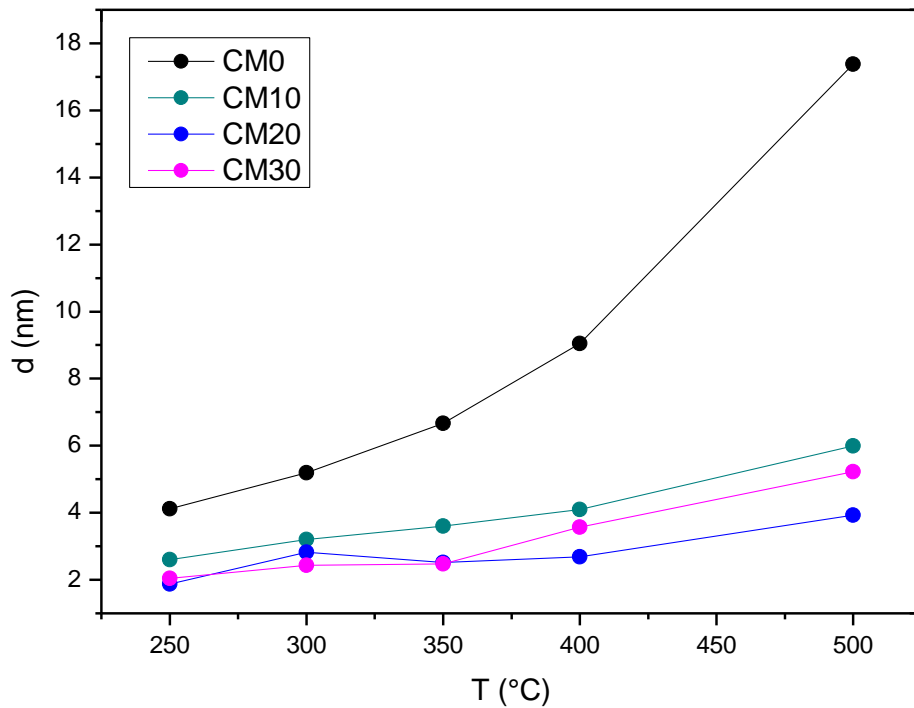


**Slika 17.** Difraktogrami uzoraka CM20 žarenih na temperaturama 250, 300, 350, 400 i 500 °C u trajanju od 2 h

Uzorci žareni na svim temperaturama pokazuju difrakcijske maksimume karakteristične za  $\text{CeO}_2$  te se prema širini difrakcijskih maksimuma može vidjeti i razlika u veličini kristalita. Uži maksimumi javljaju se na višim temperaturama obrade uzorka, dakle lako je pretpostaviti da su kristaliti uzoraka žarenih na višim temperaturama veći što će se kasnije i potvrditi računom.

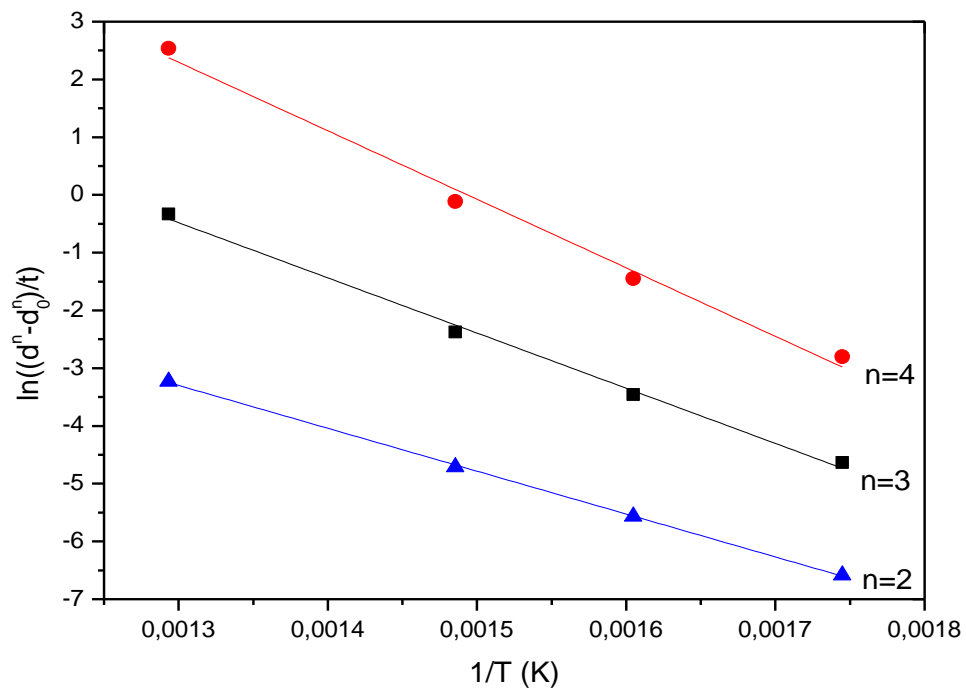
Za izračun veličine kristalita preko Scherrerove jednadže (1) u račun se uzimala širina na polovici maksimuma između 42 i 52 °( $2\theta$ ) korigirana za instrumentalno proširenje. Inače se izračun veličine kristalita uzima širina uzima najintenzivnijeg karakterističnog maksimuma, no u ovom slučaju dolazi do preklapanja pikova.



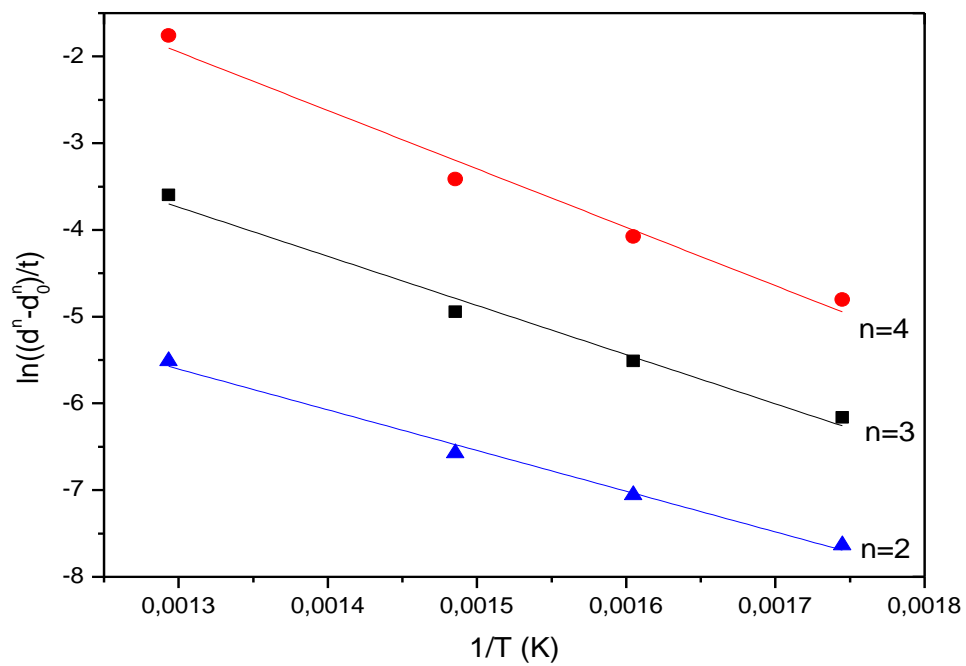


**Slika 18.** Prosječna veličina kristalita ispitivanih uzoraka kao funkcija temperature toplinske obrade

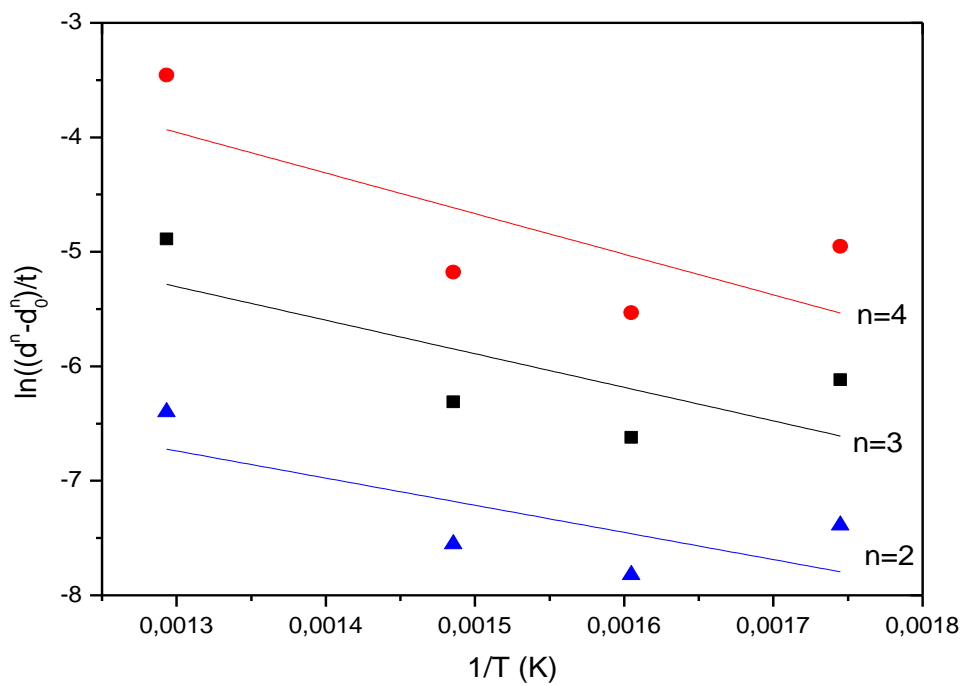
Na slici 18. se može vidjeti da se prosječna veličina kristalita svih uzoraka povećava s porastom temperature toplinske obrade, ali uzorci dopirani manganom pokazuju značajno sporiji rast kristalita. Ovaj grafički prikaz potvrđuje da mangan usporava rast zrna  $\text{CeO}_2$ . Rast zrna usporava se povećanjem udjela mangana kao dopanta u kristalnoj rešetci  $\text{CeO}_2$ .



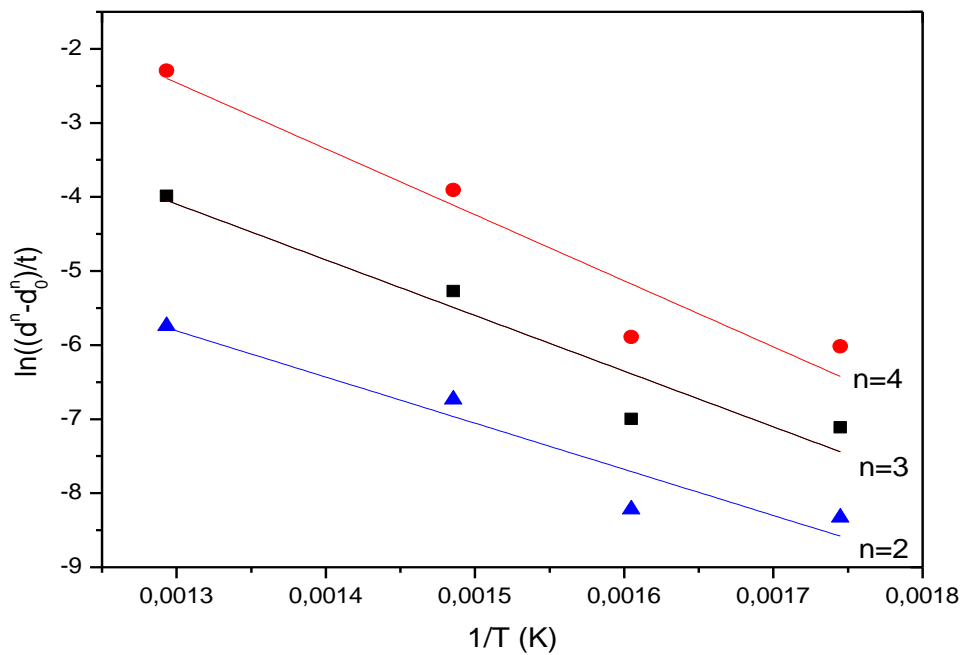
a) CM0



b) CM10



c) CM20



d) CM30

**Slika 19.** Grafički prikaz ovisnosti  $\ln((d^n - d_0^n)/t)$  o  $1/T$  za uzorke a) CM0, b) CM10, c) CM20 i d) CM30 toplinski obrađivanih na različitim temperaturama u trajanju od 2 h.

Na slici 19. vidljivo je da je za sve vrijednosti  $n$  dobivena gotovo linearna ovisnost, no najmanja odstupanja od linearne ovisnosti (najveći koeficijent determinacije) pripadaju skupu točaka za vrijednost  $n = 3$ .

**Tablica 2.** Predeksponencijalni faktor i energija aktivacije za rast zrna čistog uzorka  $\text{CeO}_2$  (CM0) te uzoraka dopiranih s 10, 20 i 30 % mangana (CM10, CM20 i CM30)

Uzorak	CM0	CM10	CM20	CM30
$k_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$15 \times 10^4$	38	$23 \times 10^{-2}$	290
$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	79	47	24	62

U tablici 2. može se vidjeti kako se vrijednosti predeksponencijalne konstante i energije aktivacije za dopirane uzorke značajno smanjuju u odnosu na čisti, nedopirani  $\text{CeO}_2$ . Vrijednost aktivacijske energije za uzorak CM0 u skladu je s podacima iz radova Lia i suradnika [57] te Lianga i suradnika [58]. Smanjenje energije aktivacije je neočekivani podatak, no slična pojava može se pronaći u radu Lianga i suradnika [58]. Čini se da je smanjenje brzine rasta dopiranih uzoraka posljedica smanjenja predeksponencijalnog faktora s obzirom na to da bi smanjenje aktivacijske energije (bez uzimanja predeksponencijalnog faktora u obzir) trebalo ukazivati na manje energije potrebne za rast kristalita.

## 5. ZAKLJUČAK

Sol-gel metodom uspješno je dobiven čisti cerijev(IV) oksid te cerijev(IV) oksid dopiran manganom. Karakteristični difrakcijski maksimumi za  $\text{CeO}_2$  javljaju se za sve ispitivane uzorke već nakon žarenja na  $250\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 h što znači da je uspješno postignuta kristalizacija  $\text{CeO}_2$ . Zaostala organska tvar također je uspješno uklonjena žarenjem uzoraka na temperaturi od  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 h bez pojave pretjeranog sinteriranja i smanjenja specifične površine.

Izračunata je veličina kristalita svih uzoraka žarenih na različitim temperaturama. Najveću brzinu rasta veličine kristalita s porastom temperature toplinske obrade pokazao je nedopirani uzorak CM0 kao i najveću veličinu kristalita u odnosu na dopirane uzorke. Provedena je i kinetička analiza rasta kristalita svih uzoraka. Iz toga se može zaključiti da niže vrijednosti predeksponencijalnog faktora uzrokuju smanjenje brzine rasta unatoč manjoj energiji aktivacije dopiranih uzoraka.

Na temelju dobivenih rezultata nakon toplinske obrade čistih i dopiranih uzoraka vidi se da postoji jasna razlika u veličini kristalita koja ukazuje na poboljšanu toplinsku stabilnost dopiranih u odnosu na nedopirani  $\text{CeO}_2$ , kao i očuvanja specifične površine što je povoljna pojava za materijale s potencijalnom katalitičkom namjenom.

## 6. LITERATURA:

- [1] S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2017) 207-211
- [2] S. Scire, L. Palmisano, Cerium oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications, 1st Edition, Elsevier, Italy (2019) 2-6
- [3] D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, Cu-doped sCeO<sub>2</sub> spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, Catalysis Communications, 26 (2012) 164-168
- [4] K. Singh, J. Nowotny, V. Thangadurai, Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 1961-1972
- [5] I. V. Zagaynov, A. K. Buryak, Mesoporous nanoscale ceria: synthesis from cerium (III) acetylacetonate and mechanism, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74(1) (2014) 103–108
- [6] J. Kaspar, P. Fornasierio, M. Graziani, Use of ceria and CeO<sub>2</sub>-based oxides in three-way catalysis, Catalysis Today, 50 (1999) 285-298
- [7] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-based solid catalysts for organic chemistry, ChemSusChem, 3 (6) (2010) 654-678
- [8] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasierio, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials, Chemical Reviews 116 (10) (2016) 5987–6041
- [9] P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah, B. M. Reddy, Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures, Applied Catalysts B: Environmental 162 (2015) 122-132
- [10] B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Y. Yamada, S. E. Park, Structural Characteristics and Catalytic Activity of Nanocrystalline Ceria-Praseodymia Solid Solutions, The Journal of Physical Chemistry, 113 (2009) 15882-15890

- [11] B. Murugan, A. V. Ramaswamy, D. Srinivas, C. S. Gopinath, V. Ramaswamy, Nature of manganese species in  $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$  solid solutions synthesized by the solution Combustion Rate, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3983-3993
- [12] W. Xingy, K. Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over  $MnO_x-CeO_2$  mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 166-175
- [13] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over  $MnO_x-CeO_2$  catalysts prepared by a combustion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 303-312
- [14] W. Cen, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang, X. Weng, A theoretic insight into the catalytic activity promotion of  $CeO_2$  surfaces by Mn doping, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 5769-5777
- [15] J. Macan, Sol-gel postupak za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala, *Kemija u Industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 57 (7-8) (2008) 355–361
- [16] C. A. Milea, C. Bogatu, A. Duta, The influence of parameters in silica sol-gel process, *Series I: Engineering Sciences*, 4 (53) (2011)
- [17] C. Demetzos, N. Pippa, *Thermodynamics and Biophysics of Biomedical Nanosystems: Applications and Practical Considerations*, Springer, Athens, Greece, (2019), 449
- [18] H. Kozuka, S. Sakka, *Handbook of Sol-gel Science and Technology vol.1: Sol-Gel Processing*, Springer Science & Business Media, SAD, (2005)
- [19] V. Jug, Završni rad: Transmitancija sol-gel  $TiO_2$  filmova, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, (2012)  
preuzeto iz:  
Filetin, T., Grilec, K. : Postupci modificiranja i prevlačenja površina -priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, (2004)
- [20] M. Guglielmi, G. Carturan, Precursors for sol-gel preparations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 16-30
- [21] [https://www.lehigh.edu/imi/teched/LecBasic/Marques\\_Sol\\_gel.pdf](https://www.lehigh.edu/imi/teched/LecBasic/Marques_Sol_gel.pdf) pristup 10.4.2020.

- [22] [https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena\\_oprema](https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema) pristup 6.4.2020.
- [23] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) pristup 6.4.2020.
- [24] [http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7\\_1.html](http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_1.html) pristup 19.4.2020.
- [25] <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/> pristup: 6.4.2020.
- [26] B. C. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy, drugo izdanje, CRC Press, SAD, (2011), 8-9, 129-130
- [27] [https://web.archive.org/web/20070216065646if\\_/http://las.perkinelmer.com:80/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](https://web.archive.org/web/20070216065646if_/http://las.perkinelmer.com:80/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf) pristup 20.5.2020.
- [28] <https://www.slideshare.net/ashwinisomayaji7/ftir-spectrophotometer> pristup 10.4.2020.
- [29] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) pristup 10.4.2020
- [30] A. V. Girao, G. Caputo, M.C. Ferro, Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), Comprehensive Analytical Chemistry, 75 (2017) 153-168
- [31] <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/> pristup 30.8.2020.
- [32] [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf) pristup: 25.6.2020.
- [33] E.Govorčin Bajsić, Predavanje: Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
pristup: [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3\\_predavanje%5B2%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3_predavanje%5B2%5D.pdf)  
25.6.2020.
- [34] M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic, New York, SAD, (2004)



[35]

<https://www.laboaragon.com/docs/marcas/netzsch/Thermogravimetric%20Analysis%20%e2%80%93%20TGA.pdf> pristup: 31.8.2020.

[36] <http://struna.ihjj.hr/naziv/diferencijska-termicka-analiza/42585/> pristup: 5.7.2020.

[37] S. Ebnesajjad, P. R. Khaladkar, Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries, Elsevier, Ujedinjeno Kraljevstvo, (2018) 372

[38] T. J. B. Holland, S. A. T. Redfern, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, Mineralogical Magazine, 61 (1997) 65-77

[39] S. Kurajica, A brief review on the use of chelation agents in sol-gel synthesis with emphasis on  $\beta$ -diketones and  $\beta$ -ketoesters, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 33 (2019) 295-301

[40] C. Shen, L. L. Shaw, FTIR analysis of the hydrolysis rate in the sol-gel formation of gadolinia-doped ceria with acetylacetonate precursors, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 53 (2010) 571-577

[41] S. Kurajica, I. Lozić, M. Pantaler, Thermal decomposition of calcium(II) bis(acetylacetonate) n-hydrate, Polimeri, 35 (2015) 4-9

[42] B. Vlčkova, B. Strauch, M. Horak, Measurement and interpretation of infrared and Raman spectra of vanadylacetylacetonate, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 52 (1987) 686-695

[43] J. Yang, L. Lukashuk, H. Li, K. Föttinger, G. Rupprechter, U. Schubert, High Surface Area Ceria for CO Oxidation Prepared from Cerium t-Butoxide by Combined Sol-Gel and Solvothermal Processing, Catalysis Letters, 144 (2014) 403-412

[44] I. V. Zagaynov, S. V. Kutsev, Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate, Applied Nanoscience, 4 (2014) 339-345

- [45] P. Franco, M. Martino, V. Palma, A. Scarpellini, I. De Marco, Pt on SAS-CeO<sub>2</sub> nanopowder as catalyst for the CO-WGS reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 9965 – 9975
- [46] C. M. Vladut, S. Mihaiu, O. C. Mocioiu, I. Atkinson, J. Pandele-Cusu, E. M. Anghel, J. M. Calderon-Moreno, M. Zaharescu, Thermal studies of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnO powders formation by sol–gel Method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135 (2019) 2943-2951
- [47] T. Sakia, V. Mahto, A. Kumar, Quantum dots: A new approach in thermodynamic inhibitor for the drilling of gas hydrate bearing formation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52 (2017) 89-98
- [48] Y. Liu, X. Zhao, J. Li, D. Ma, R. Han, Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 46 (2012) 115–123
- [49] M. F. Garcia-Sanchez, A. Ortiz, G. Santana, M. Bizarro, J. Pena, F. Cruz-Gandarilla, M. A. Aguilar-Frutis, J. C. Alonso, Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010) 155–160
- [50] N. N. Gavrilova, V. V. Nazarova, Sol–Gel Synthesis and Distinctive Structural Features of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions, *Inorganic Materials*, 54 (2018) 831–839
- [51] Y. Shimizu, T. Murata, Sol–Gel Synthesis of Perovskite-Type Lanthanum Manganite Thin Films and Fine Powders Using Metal Acetylacetonate and Poly(vinyl alcohol), *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 2702–2704
- [52] T. J. B. Holland, S. A. T. Redfern, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, *Mineralogical Magazine*, 61 (1997) 65-77
- [53] C. Suryanarayana, M. G. Norton, X-ray diffraction: a practical approach, Plenum Press, New York, SAD, (1998)
- [54] P. Zhang, H. Lu, Y. Zhou, L. Zhang, Z. Wu, S. Yang, H. Shi, Q. Zhu, Y. Chen, S. Dai, Mesoporous MnCeO<sub>x</sub> solid solutions for low temperature and selective oxidation of hydrocarbons, *Nature Communications*, 6 (2015) 8446, 1–10

- [55] V. K. Ivanov, O. S. Polezhaeva, G. P. Kopitsa, P. P. Fedorov, K. Pranzas, V. V. Runov, Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54 (2009) 1689–1696
- [56] F. Zhang, J. M. Raitano, C. Chen, J. C. Hanson, W. Caliebe, S. Khalid, S. Chan, Phase stability in ceria-zirconia binary oxide  $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$  nanoparticles: The effect of  $\text{Ce}^{3+}$  concentration and the redox environment, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 0843131-0843138
- [57] J.G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Nanocrystalline  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.35$ ) oxides via carbonate precipitation: Synthesis and characterization, *Journal of Solid State Chemistry*, 168 (2002) 52–59
- [58] 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, *Journal of Material Science*, 47 (2012) 299–307

