

# Utjecaj neodimija na strukturu visokoentropijskih oksida

---

Milišić, Laura

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:515571>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-06**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Laura Milišić

**Utjecaj neodimija na strukturu  
visokoentropijskih oksida**

Diplomski rad

Osijek, 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Laura Milišić

**Utjecaj neodimija na strukturu  
visokoentropijskih oksida**

Diplomski rad

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Komentorica: doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Neposredni voditelj: dr. sc. Dalibor Tatar

Osijek, 2024.



REPUBLIKA HRVATSKA  
Ministarstvo znanosti,  
obrazovanja i mladih

*Diplomski rad je izrađen na Sveučilištu J. J. Strossmayer u Osijeku –  
Odjel za kemiju, pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc.  
Igora Derđa, u sklopu znanstveno-istraživačkih projekata u okviru  
hrvatsko-izraelske znanstveno-tehnološke suradnje pod nazivom  
"High-Entropy Oxides Photoabsorbers for Efficient and Stable  
Photoelectrochemical Hydrogen Generation".*

Naziv sveučilišta: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Naziv studija: Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Anorganska kemija

## UTJECAJ NEODIMIJA NA STRUKTURU VISOKO ENTROPIJSKIH OKSIDA

LAURA MILIŠIĆ

Rad je izrađen na: Sveučilištu u Osijeku – Odjel za kemiju

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Komentor: doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Neposredni voditelj: dr. sc. Dalibor Tatar

**Sažetak:** Visokoentropijski oksidi (HEO) definirani su kao materijali kod kojih konfiguraciona entropija ima važnu ulogu u formiranju i stabilnosti prilikom nastanka jednofaznog spoja. Izgrađeni su od minimalno pet elemenata koji dijele kationsko mjesto u kristalnoj rešetki. U ovom radu su sintetizirana četiri spoja visokoentropijskih oksida u osnovi cerijevog dioksida te je istražen utjecaj množinskog udjela neodimija na strukturalna i katalitička svojstva HEO. Spojevi su sintetizirani koristeći modificiranu sol-gel sintezu. Dobiveni spojevi su karakterizirani putem rentgenske difrakcije u prahu, određivanjem termičke stabilnosti te analizom površine i optičkih svojstava. Sintetiziranim HEO spojevima je potvrđena fotokatalitička aktivnost na razgradnju organskih bojila metilensko modrilo i rodamin B te je uspoređena s vrijednostima katalitičke aktivnosti cerijevog dioksida. Dokazano je kako HEO spojevi imaju modificirana strukturalna, površinska i optička svojstva te poboljšanu katalitičku aktivnost u odnosu na cerijev dioksid.

**Ključne riječi :** elementi rijetkih zemalja, fotokataliza, neodimij, sol-gel sinteza, visokoentropijski spojevi

**Jezik izvornika:** hrvatski jezik

**Diplomski rad obuhvaća:** 49 stranica, 33 slike, 8 tablica i 30 literaturnih navoda

**Rad prihvaćen:** 15. srpnja 2024. godine

**Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:**

1. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
2. prof. dr. sc. Igor Đerđ
3. doc. dr. sc. Anamarija Stanković
4. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek  
Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

University Name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**

Name of study programme: **University Graduate study programme in Chemistry;  
research program**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific branch:** Inorganic chemistry

## THE INFLUENCE OF NEODYMIUM ON THE STRUCTURE OF HIGH-ENTROPY OXIDES

LAURA MILIŠIĆ

**The paper was created on:** Department of Chemistry

**Supervisor:** prof. dr. Igor Đerđ, Full professor

**Co-mentor:** dr. Anamarija Stanković, Assistant professor

**Immediate supervisor:** dr. Dalibor Tatar

**Abstract:** High-entropy oxides (HEO) are defined as materials where configurational entropy plays an important role in the formation and stability of a single-phase compound. They are built from a minimum of five elements that share a cation site in the crystal lattice. In this work, four compounds of high-entropy oxides based on ceria were synthesized, and the influence of the molar ratio of neodymium on the structural and catalytic properties of HEO was investigated. The compounds were synthesized using a modified sol-gel synthesis. The obtained compounds were characterized by X-ray powder diffraction, determination of thermal stability and analysis of surface and optical properties. The photocatalytic activity for the degradation of organic dyes methylene blue and rhodamine B was confirmed by the synthesized HEO compounds and was compared with the values of the catalytic activity of pure ceria. It has been proven that HEO compounds have modified structural, surface and optical properties and improved catalytic activity compared to pure ceria.

**Keywords:** neodymium, photocatalysis, rare earth elements, sol-gel synthesis, high-entropy compounds

**Original language:** Croatian language

**Thesis includes:** 49 pages, 33 figures, 8 tables, and 30 references

**Thesis accepted:** July 15<sup>th</sup>, 2024

**Reviewers:**

1. dr. Elvira Kovač-Andrić, Associate Professor
2. prof. dr. Igor Đerđ, Full Professor
3. dr. Anamarija Stanković, Assistant Professor
4. dr. Martina Medvidović-Kosanović, Associate Professor

**Thesis deposited in:** Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20,  
Osijek Repository of the Department of Chemistry, Osijek

## *Zahvala*

*Na početku bi se htjela zahvaliti svom mentoru prof. dr. sc. Igoru Đerđu na ukazanoj prilici za izradu ovog diplomskog rada te za slobodu koju ste mi dali prilikom rada, a samim time i povjerenjem. Hvala Vam što ste mi otvorili vrata u znanstveni svijet i pružili mi priliku raditi na ovom projektu.*

*Veliko hvala želim izraziti i svojoj komentorica doc.dr.sc. Anamariji Stanković koja je bila uz mene svaki korak ovog puta. Bez Vas, ovo ništa ne bi bilo moguće. Hvala Vam na slobodi koju ste mi dali prilikom rada, na svakom savjetu i svakoj pomoći, a najviše Vam se zahvaljujem na podršci i inspiraciji.*

*Također, veliko hvala i mom neposredni voditelj dr.sc. Daliboru Tataru na prenesenom znanju, savjetima, razgovorima i svoj pomoći koja mi je bila potrebna tijekom izrade diplomskog rada.*

*Hvala i višem laborantu Stjepanu Šariću, mag. chem. na svoj pomoći oko sinteza i priprema uzoraka te na svim savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

*Hvala mojoj obitelji, dečku i prijateljima koji su bili uz mene i vjerovali, te bili podrška tijekom cijelog studiranja.*

## Sadržaj

<b>1.UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	2
2.1. Visokoentropijski spojevi .....	2
2.2. Elementi rijetkih zemalja .....	5
2.2.1. Neodimij .....	6
2.3. Fotokataliza .....	7
2.3.1.Princip rada heterogene fotokatalize.....	8
2.3.2.Primjer fotokatalitičke aktivnosti visokoentropijskih spojeva.....	9
<b>3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA</b> .....	10
3.1. Rentgenska difrakcija .....	10
3.2. Infracrvena spektroskopija .....	10
3.3. Termogravimetrijska analiza .....	11
3.4. UV/VIS spektroskopija.....	11
3.5. Brunauer-Emmett-Teller metoda.....	12
<b>4. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	13
4.1. Kemikalije i pribor.....	13
4.2. Priprema otopina.....	13
4.2.1. Priprema otopine organskog bojila metilensko modrilo .....	14
4.2.2. Priprema otopine organskog bojila rodamin B .....	14
4.3. Sinteza visokoentropijskih oksida .....	15
4.4. Instrumentalne metode i uređaji .....	16
4.4.1. Strukturna analiza sintetiziranih spojeva rentgenskom difrakcijom na prahu .....	16
4.4.2. Analiza materijala infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom .....	17
4.4.3. Termička analiza sintetiziranih spojeva.....	18
4.4.4. Analiza UV/VIS spektroskopije .....	18
4.4.5. Fizisorpcijska analiza sintetiziranih spojeva.....	19
4.5. Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva.....	20
4.5.1. Prilagodba metode za fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih spojeva.....	22
4.5.2. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pomoću modificirane metode.....	23
<b>5.REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	25
5.1. Strukturna analiza pomoću PXRD .....	25
5.2. Infracrvena spektrofotometrijska analiza sintetiziranih spojeva.....	25
5.3. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva .....	26
5.4. UV/VIS spektrofotometrijska analiza sintetiziranih spojeva .....	27



5.5. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih HEO spojeva .....	30
5.6. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih spojeva .....	31
5.6.1. Rezultati modifikacije metode na fotokatalitičku aktivnost .....	32
5.6.2. Rezultati fotokatalitičke analize.....	33
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>38</b>
<b>7.POPIS LITERATURE.....</b>	<b>39</b>

## 1. UVOD

Razvoj novih materijala s poboljšanim svojstvima, nižom cijenom te prihvatljivošću za okoliš postao je glavna potreba kod razvoja proizvoda i novih tehnologija. Visokoentropijski oksidi (engl. *high entropy oxides* – HEO) nova su kategorija materijala koja imaju obećavajuća svojstva, ali još uvijek nisu u potpunosti istražena. HEO materijali su građeni od pet ili više elemenata ugrađenih u jednu kristalnu rešetku te pokazuju visoku katalitičku učinkovitost u nekoliko katalitičkih reakcija, među kojima je oksidacija ugljikovog monoksida (CO) najviše istražena katalitička reakcija [1]. Fotokataliza je ekološki prihvatljiva katalitička reakcija koja se pojavila kao obećavajuća alternativa za razgradnju mnogih organskih zagađivača. Fotokatalizatori su materijali koji mijenjaju brzinu kemijske reakcije pri izlaganju svjetlu, dok pojam fotokataliza uključuje reakcije koje se odvijaju korištenjem svjetla i poluvodiča. Svi fotokatalizatori su u osnovi poluvodiči. Fotokataliza je fenomen u kojem se par elektron-šupljina stvara izlaganjem poluvodičkog materijala svjetlu [2].

U ovom radu su sintetizirana četiri HEO čiju osnovu čini cerijev dioksid ( $\text{CeO}_2$ ). Sintetizirani spojevi sadrže elemente rijetkih zemalja te cirkonij, koji poboljšavaju katalitička i mehanička svojstva HEO [3].

Cilj rada bio je istražiti utjecaj neodimija te množinskog udjela neodimija u sintetiziranim spojevima na strukturna, optička i površinska svojstva te u konačnici na fotokatalitičku aktivnost. Spojevi su sintetizirani modificiranom citratnom sol-gel sintezom. Fazna čistoća sintetiziranih spojeva ispitana su putem rentgenske difrakcije u prahu, termička stabilnost spojeva istražena je putem termogravimetrijske analize te površinska svojstva putem infracrvene spektrofotometrije. Specifična površina i veličina pora spojeva ispitana su koristeći Brunauer–Emmett–Teller teoriju dok su optička svojstva spojeva istražena korištenjem UV-VIS/NIR spektrofotometrije. Fotokatalitička aktivnost svih sintetiziranih spojeva istražena je u reakcijama razgradnje organskih bojila.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Visokoentropijski spojevi

Visokoentropijski materijali (engl. *high entropy materials* – HEM) privukli su pozornost znanstvenika koji se bave proučavanjem okoliša i tehnologija obnovljivih izvora energije zbog svojih strukturnih karakteristika, prilagodljivog sastava elemenata i prilagodljivih funkcionalnim svojstvima. Dio HEM-a čine visokoentropijske legure (engl. *high entropy alloys* – HEA). Istraživanja su pokazala da HEA imaju veće mogućnosti u odnosu na tradicionalne jedno komponentne legure [3 – 5]. Daljnjim razvojem materijala razvijeni su visokoentropijski keramici (engl. *high entropy ceramics* – HEC) koji se definiraju kao čvrste otopine pet ili više kationskih ili anionskih podrešetki s visokom konfiguracijskom entropijom. HEC uključuju širok raspon materijala, između ostalih i visokoentropijske okside (HEO) [1], nitride (HEN)[6], karbide (HEC) [7], boride (HEB) [8].

HEO su definirani kao materijali kod kojih konfiguracijska entropija ima važnu ulogu u formiranju i stabilnosti, ali nije nužno dominantna nad entalpijom. Entropija je termodinamički parametar koji predstavlja stupanj neuređenosti unutar materijala. Utjecaj na entropiju imaju magnetski moment, atomske vibracije i raspored atoma. Entropija se nije smatrala jednako učinkovitom kao entalpija za dizajn materijala sve do uvođenja koncepta HEA [4,5]. Molarna konfiguracijska entropija ( $S_{\text{config}}$ ), se izračunava prema **jednadžbi 1**:

$$S_{\text{config}} = -R \left[ \left( \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{kation}} + \left( \sum_{j=1}^M x_j \ln x_j \right)_{\text{anion}} \right] \quad (1)$$

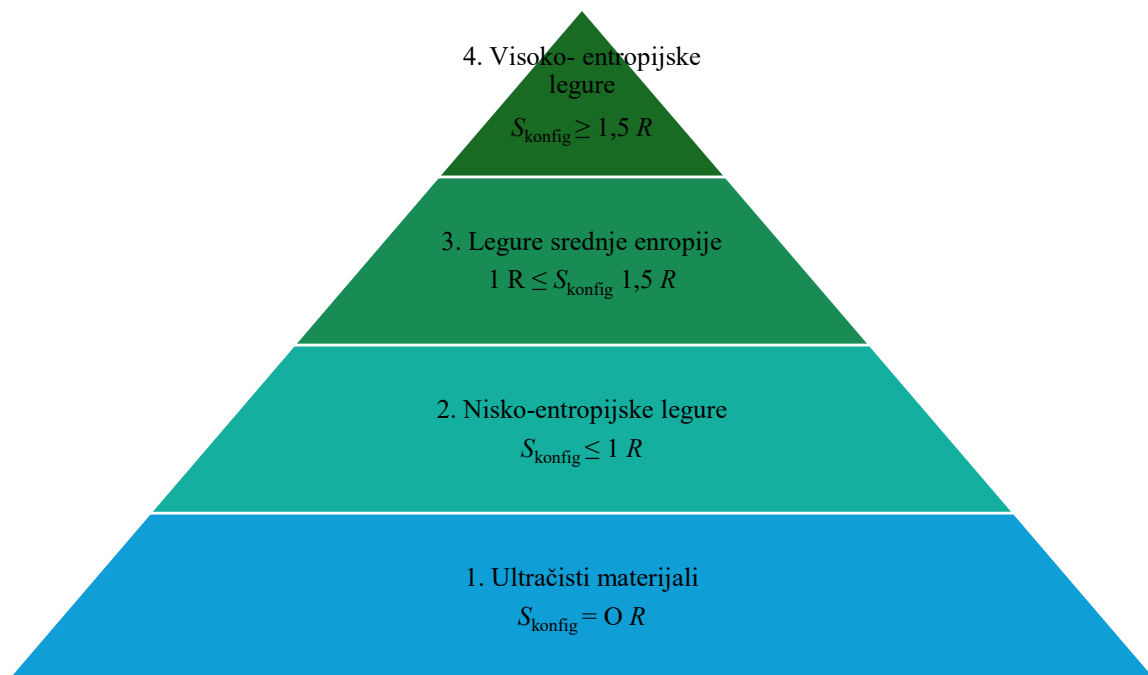
gdje  $x_i$  predstavlja molarni udio elemenata koji postoje u kationskim mjestima,  $x_j$  predstavlja molarni udio u anionskim mjestima,  $S_{\text{config}}$  konfiguracijska entropija a  $R$  se odnosi na univerzalnu plinsku konstantu.

$S_{\text{config}}$  dio je entropije sustava koji je povezan s položajem njegovih sastavnih čestica, a ne s njihovom brzinom ili količinom gibanja. HEA se definiraju kao metalne legure čija je konfiguracijska entropija (**Jednadžba 1**) veća od  $1,5 R$ . Povećanje konfiguracijske entropije može dovesti do stabilizacije entropije HEO-a, kada su konfiguracijske entropije veće od  $1,5 R$  što može rezultirati velikom mogućnošću stabilizacije monofazne kristalne strukture te se HEO mogu se nazvati entropijskim stabiliziranim oksidima. Iako ne pripadaju svi HEO za stabilizaciju entropije, visokoentropijska svojstva još uvijek mogu dovesti do četiri glavna

učinka HEO: visokoentropijski učinak, ozbiljnog izobličenje rešetke, sporog difuzijskog učinka i koktel učinak [3,4].

Prednosti HEO u usporedbi s tradicionalnim metalnim oksidima su izvrsna mehanička čvrstoća, stabilna struktura materijala, stabilnost na visokim temperaturama i odličan magnetokalorični učinak te se smatraju višenamjenskim materijalima, čija je upotreba moguća u različitim poljima kao što su termoelektrika [9], katalitički pretvarači, elektromagnetski uređaji [10], i pohrana energije [11].

Prema empirijskoj klasifikaciji materijali se mogu podijeliti u četiri kategorije, shematski prikazane na **slici 1**. U prvu kategoriji pripadaju ultračisti materijali, koji se nazivaju i legurama nulte entropije ili materijalima visoke čistoće. Njihova teorijska vrijednost entropije je oko  $S_{\text{konfig}} = 0 R$ . Drugu kategoriju čine nisko-entropijske legure koje imaju  $S_{\text{konfig}} \leq 1R$ . Dok treću kategoriju čine legure srednje entropije, koje su definirane u granicama entropije  $1 R \leq S_{\text{konfig}} \leq 1,5 R$ . Zadnjoj kategoriji pripadaju visoko-entropijske legure koje imaju  $S_{\text{konfig}} \geq 1,5 R$  [3].



**Slika 1.** Podjela legura prema konfiguracijskoj entropiji ( $S_{\text{konfig}}$ ).

Pri konstantnoj temperaturi i tlaku, Gibbsova energija krutog tijela ima minimalnu vrijednost u stanju toplinske ravnoteže. Gibbsova energija je termodinamički potencijal u termodinamici (**Jednadžba 2**) O stabilizaciji entropije može se raspravljati razmatranjem slobodne energije u metalnom sustavu prema **jednadžbi 2**. Jedna faza će se formirati samo kada miješanje dovodi

do smanjenja Gibbsove energije, odnosno kada je slobodna energija miješanja  $\Delta G_{\text{mix}}$  (u J/mol) negativna,

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

gdje su  $H$  entalpija,  $T$  termodinamička temperatura i  $S$  entropija. Veća entropija favorizira nižu Gibbsovu energiju, a time i faznu stabilnost. Stoga bi dizajn HEO trebao uzeti u obzir smanjenje entalpije kao i povećavanje entropije [1, 12].

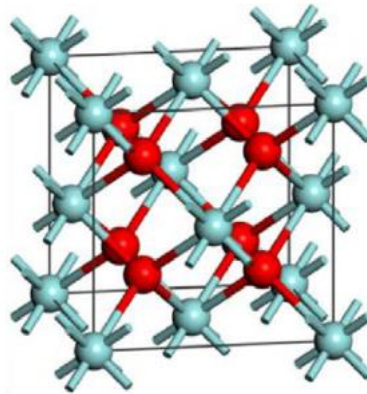
Složenost sastava može dovesti do visoke konfiguracijske entropije, koja pri visokoj temperaturi pridonosi postizanju minimalne Gibbsove energije, što u entropijski stabiliziranim oksidima može biti pokretačka snaga stvaranja monofaznog spoja. Jedna faza se postiže ako je  $S_{\text{konfig}} \geq 1,5 R$ , jer tada  $T\Delta S_{\text{mix}}$  može biti dovoljno velik da dominira slobodnom energijom i nadvlada  $\Delta H_{\text{mix}}$  [5, 12].

Metode sinteze i radni uvjeti imaju utjecaj na termodinamičke i kinetičke čimbenike za pripremu HEO. Većina HEO priprema se klasičnim visoko temperaturnim reakcijama čvrstog stanja među metalnim solima. Sol-gel metoda je još jedna metoda u razvoju, a u ovom radu korištena je modificirana citratna sol gel metoda. Uz već navedene metode postoje i druge metode sinteze HEO, kao što su koprecipitacija, solvotermalne metode, hidrotermalna, mehanokemija, sonokemija, piroliza raspršivanjem i kemijska redukcija [1,13].

Kod odabira sastavnih elemenata za HEO četiri su parametra važna: entalpija miješanja (ukoliko je riječ o sintezi u čvrstom stanju), ionski radijusi, oksidacijsko stanje i koordinacijski broj. Entalpija miješanja odnosi se na promjenu energije do koje dolazi kada čestice u smjesi međusobno djeluju. Pojam kompatibilnosti koordinacijskog okruženja podrazumijeva da veličina kationa treba biti prikladna za podrešetku kisika te da faktor strukturne tolerancije bude ispunjen. Valencija kationa u sastavu mora biti takva da se održava ukupna ravnoteža naboja. Kombiniranjem kationa s razlikom u valenciji mogu se sintetizirati novi materijali trenutno neistraženih svojstava i katalitičkih performansi zbog deformacije elektronskog oblaka. Pretpostavlja se da takva deformacija pozitivno utječe na različite katalitičke reakcije, kao što je uklanjanje  $\text{H}_2\text{S}$ , redukcija  $\text{CO}_2$  u različite ugljikovodike i reformiranje ugljikovodika, gdje se HEO može koristiti kao samostalni katalizator ili nosač katalizatora [1, 4].

Cirkonijev dioksid ( $\text{ZrO}_2$ ), hafnijev dioksid ( $\text{HfO}_2$ ) ili cerijev dioksid ( $\text{CeO}_2$ ) uobičajeno kristaliziraju u strukturi tipa fluorita (**Slika 2**). Cirkonijev i cerijev oksid dopirani elementima

rijetkih zemaljama od velikog su tehnološkog interesa zbog svoje visoke ionske ili mješovite vodljivosti, kao i niske toplinske vodljivosti [14].



**Slika 2.** Kristalna rešetka oksida tipa fluorita [15].

## 2.2. Elementi rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja (engl. *Rare earth elements* – REE) definirani su prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) kao niz od 15 lantanoida, zajedno s itrijem i skandijem (**Slika 3**). IUPAC definicija dijeli REE na lake REE (lantan (La) – samarij (Sm)) i teške REE (europij (Eu) - lutecij (Lu)). Itrij se ponaša kao teški REE [16, 17].

1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

**Slika 3.** Periodni sustav elemenata na kojem su crnom bojom uokvireni REE [18].

REE su mekani metali srebrne boje koji brzo potamne na zraku i imaju visoka tališta. Niz lantanida nastaje popunjavanjem  $f$  elektronske ljuske u atomima. To dovodi do magnetskih i spektroskopskih svojstava koja čine REE toliko korisnim u mnogim primjenama. Elektronska

svojstva daju REE jasne i oštre apsorpcijske i emisijske spektre. Većina REE snažno je paramagnetična, a snažan magnetizam proizlazi prilikom kombinacija REE s prijelaznim metalima kao što su željezo i kobalt. ako su fizikalna i kemijska svojstva REE slična, jedno od najvažnijih svojstava u određivanju kemijskog ponašanja REE je veličina kationa. Veličina kationa, a sukladno tome i atoma, lantanoida postepeno se smanjuje s povećanjem atomskog broja. Taj fenomen se naziva kontrakcija lantanoida i nastaje zbog toga što *f*-elektroni ne štite druge elektrone od pozitivnog privlačenja jezgre i stoga se elektroni privlače bliže jezgri. U prirodi se REE gotovo uvijek pojavljuju u oksidacijskom stanju +III tvoreći okside RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, osim u dvije iznimke: u oksidativnoj atmosferi cerij postoji i kao Ce<sup>4+</sup> (CeO<sub>2</sub>), a u redukcijskim uvjetima, postoji i oksidacijsko stanje +II, kao u slučaju Eu. U laboratorijskim uvjetima su također poznato oksidacijsko stanje +II za Sm, Tm, Yb [16, 17].

Cerij je najzastupljeniji metal rijetkih zemalja pronađen u zemljinoj kori. Minerali cerija kao što su karbonat, fosfat, silikat i hidroksid kroz povijest su iskopavani i prerađivani za industrijske i farmaceutske svrhe. Od svih cerijevih minerala, cerijev dioksid privlači veliku pozornost zbog svoje biokompatibilnosti, redoks svojstava, transportnih svojstava, termičke stabilnosti kao i sposobnosti skladištenja kisika.[19]

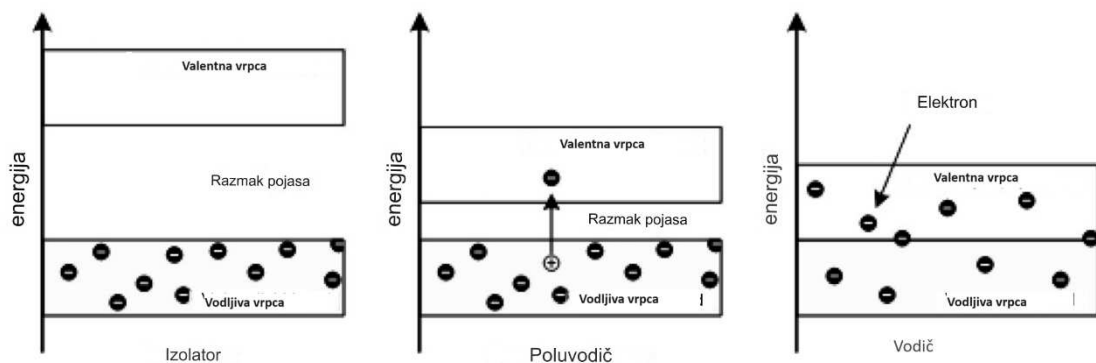
### 2.2.1. Neodimij

Neodimij (Nd) je kemijski element, pripada elementima rijetkih zemalja, u periodnom sustavu elemenata član je skupine lantanida s atomskim brojem 60. Prvi put je izoliran 1885. godine, a izolirao ga je Carl Auer von Welsbach. Neodimij ima sedam izotopa, a poznati su <sup>143</sup>Nd (radiogeni) i <sup>144</sup>Nd (stabilan) [20]. Prilično je reaktivan, oksidira brzo na zraku stvarajući neodimijev oksid (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Metal je relativno mekan i može se lako oblikovati. Njegova magnetna svojstva dolaze do izražaja kada se nalazi u leguri s drugim metalima, posebno u obliku Nd-Fe-B magneta [19]. Upotrebljava se u proizvodima kojima je potreban jak trajni magnet, na primjer u generatorima vjetroturbina, motornim vozilima i tvrdim diskovima. Nd magnet (NdFeB) razvijen je 1984. te od svog otkrića zamijenio je magnet samarij-kobalt (Sm-Co) i postao je važan element u istraživanju magneta. Potražnja za sirovinama u cijelom svijetu stalno raste kako nove tehnologije koriste NdFeB magnete u širokoj primjeni- [16, 19, 21]. Koristi se u proizvodnji stakla i keramike, kao katalizator u nekim kemijskim reakcijama, u legurama s drugim metalima kako bi poboljšao njihova svojstva. Zbog svojih zanimljivih svojstava neodimij se počeo koristiti i u sintezi HEO [16].

### 2.3. Fotokataliza

Još davne 1930. godine uveden je pojam „fotokataliza”. U samom početku on je označavao sve pojave vezane uz fotokemiju i katalizu. Pojam fotokatalizator danas označava kombinaciju dviju riječi: foton i katalizator, a prema definiciji je tvar koja mijenja brzinu reakcije u svojoj prisutnosti, bez narušavanja kristalne strukture i strukturnih svojstava. Prema tome fotokatalizatori su materijali koji mijenjaju brzinu kemijske reakcije prilikom izlaganju svjetlu. Fotokataliza je fenomen u kojem nastaje par elektron-šupljina izlaganjem poluvodičkog materijala svjetlu. Fotokatalitičke reakcije mogu se kategorizirati u dvije vrste na temelju izgleda fizičkog stanja reaktanata [2,22]. Pod pojmom homogena fotokataliza se podrazumijeva reakcija u kojoj su poluvodič i reaktant u istoj fazi, bilo to plin, krutina ili tekućina, a heterogena fotokataliza podrazumijeva da su poluvodič i reaktant u različitim fazama [2].

Energijska razlika između valentnog pojasa (HOMO) i vodljivog pojasa (LUMO) poznata je kao optički energijski procijep ( $E_g$ ). Na temelju optičkog procijepa, materijali su klasificirani u tri osnovne kategorije: izolatori, poluvodiči i vodiči (Slika 4).



**Slika 4.** Prikaz tipova materijala (izolatori, poluvodiči, vodiči) u odnosu na optički procijep između valentne i vodljive vrpce [2].

Brzina fotokatalize ovisi o nekoliko čimbenika: početna koncentracija i svojstva reaktanata, relativna vlažnost, koncentracija katalizatora, koncentracija kisika, temperatura, intenzitet i vrsta zračenja itd. Bitno je napomenuti da najvažniji utjecaj na fotokatalizu ima vrsta poluvodičkog fotokatalizatora [22].

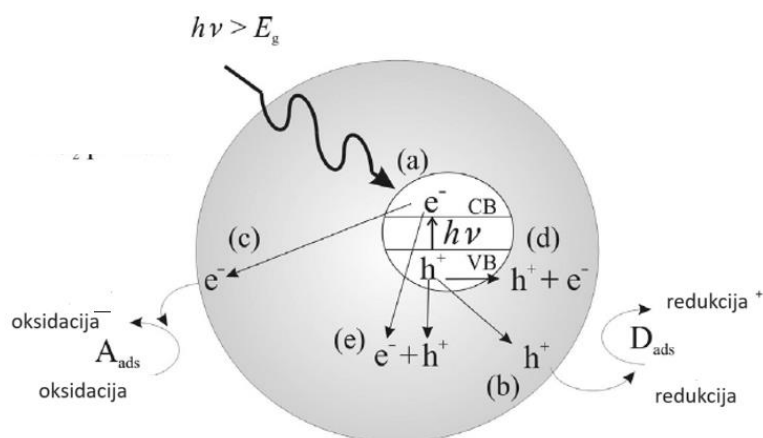


### 2.3.1. Princip rada heterogene fotokatalize

Heterogena fotokataliza zasniva se na principu teorije vrpca. Vodljiva i valentna vrpca su odjeljene optičkim procijepom te je pri sobnoj temperaturi mali broj elektrona termički pobuđen i prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu. Energija koja je potrebna da elektron prijeđe iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi prvenstveno o širini optičkog procijepa. Kao katalizator se koriste oni materijali, koji kad su osvjetljeni kvantom zračenja ( $h\nu$ ), imaju energiju veću ili jednaku energiji optičkog procijepa pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ) koji prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu. Tim prijelazom u valentnoj vrpri nastaje pozitivno nabijena šupljina ( $h^+$ ) (**Jednadžba 3**) [2, 22].

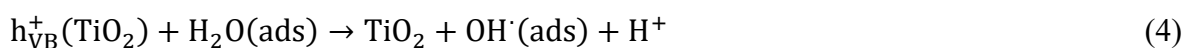


Pobuđeni elektroni zatim reagiraju s elektron-akceptorima i elektron-donorima adsorbiranim na samoj površini poluvodiča ili mogu reagirati unutar elektrokemijskog dvosloja ili dolazi do rekombinacije i oslobađanja energije (**Slika 5**) [2, 22].



**Slika 5.** Shematski prikaz procesa koji se odvijaju kada se čestica  $\text{TiO}_2$  osvjetli s kvantom energije većim od energijskog optičkog procijepa [15].

Mehanizam razgradnje organskih bojila, koristeći poluvodički fotokatalizator odvija se u nekoliko koraka. U prvom koraku nastaju elektron–šupljina parovi unutar samog poluvodiča. Dva su osnovna načina na koja nastaju hidroksilni radikali. Prvi način je kada dolazi do reakcije šupljine i adsorbirane molekule vode (**Jednadžba 4**) ili reakcija s hidroksilnim ionom na površini titanijeva dioksida (**Jednadžba 5**) [22].

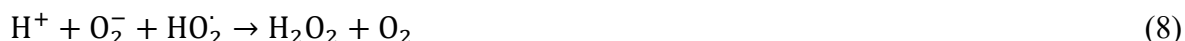




Molekularni kisik djeluje kao elektron-akceptor tijekom prijenosa elektrona (**Jednadžba 6**) [22].



Nastali superoksidi potom mogu sudjelovati u sljedećim reakcijama (**Jednadžbe 7 i 8**) [22]:



Tijekom razgradnje organskih bojila hidroksilni radikal je primarni oksidans. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  [2, 22].

### 2.3.2. Primjer fotokatalitičke aktivnosti visokoentropijskih spojeva

Čista otopina organskog bojila izloži se izvoru svjetlosti, ona se potom razgradi (intenzitet apsorpcije na 664 nm opada s vremenom pod utjecajem zračenja određenim izvorom svjetlosti) do 60% nakon 40 minuta izlaganja. Dodatkom sintetiziranih fotokatalizatora HEO, uočeno je da je fotokatalitička razgradnja organskog bojila relativno brža. Maksimalna apsorpcija smanjena je do 94,3 % ( $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$ ); 98,9 % ( $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$ ); 88,2 % ( $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$ ); 80,2 % ( $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ ); 64,6 % ( $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Pr}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$ ) nakon 20 minuta zračenja. Provedeni su ciklički eksperimenti gdje su spojevi HEO skupljeni nakon svakog ciklusa razgradnje organskog bojila, isprani (destilirana voda, etanol), osušeni na 60 °C, 24 sata i ponovno korišteni za aktivnost fotorazgradnje pod istim uvjetima. Spoj  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$  je pokazao bržu (20 minuta), stabilniju (do 5 ciklusa) i izvanrednu razgradnju organskih bojila u usporedbi s drugim HEO uzorcima [23].

Još jedan rad pokazao je da HEO s Nd kao jedan od sastavnih elemenata HEO pokazuje visok fotokatalitički učinak na reakciju hidrogenacije  $\text{CO}_2$  u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$  [3].

### 3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Rentgenska difrakcija

Rentgenska difrakcija na prahu (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) je analiza za određivanje fazne čistoće uzoraka. Ona je također i metoda za istraživanje pojedinih faza uzoraka i za strukturnu karakterizaciju uzorka. Prednost joj je što je nedestruktivna metoda za karakterizacije materijala. Osim rentgenske difrakcija na prahu postoji i rentgenska difrakcija jediničnog kristala. Prednost difrakcije praškastih uzoraka je što se u prirodi vrlo rijetko pronalaze jedinični kristali, a sama analiza nije usmjerena samo na jedan kristal. Ova metoda se najviše koristi za kvantitativnu i kvalitativnu analizu te za određivanje parametara prosječne veličine kristalita, jedinične ćelije i određivanje kristalne i molekulske strukture. Rentgenski difraktometar se za analizu praškastih uzoraka radi u osnovnoj Bragg-Brentano konfiguraciji. Ova analitička metoda temeljena je na Braggovom zakonu (**Jednadžba 9**):

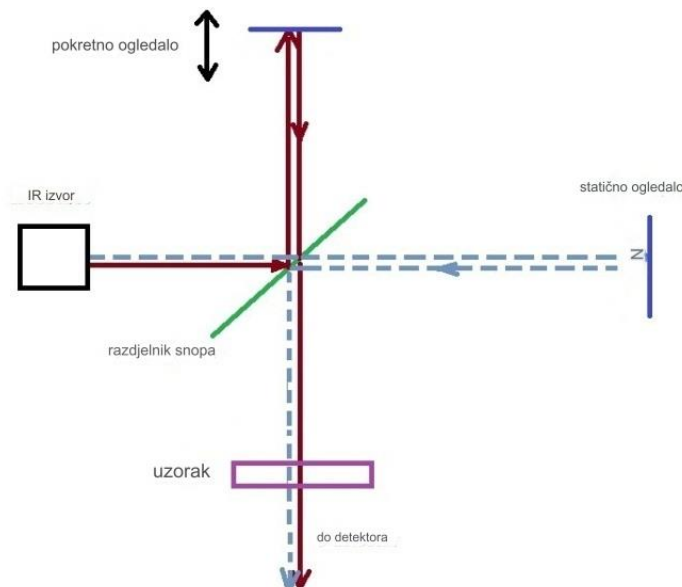
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

gdje je  $d$  je međuravninski razmak,  $\theta$  Braggov kut refleksije,  $n$  red interferencije ( $n = 1$ ), a  $\lambda$  valna duljina rentgenske zrake. Braggov zakon kaže da kada rentgenska zraka upadne na površinu kristala, njen kut upada, difraktirati će se natrag po istom kutu raspršenja. Kada je razlika u putanji  $d$  jednaka cijelom broju valne duljine doći će do konstruktivne interferencije. U slučaju da Braggov zakon nije zadovoljen ne dolazi do difrakcije, a samim time nije moguće odrediti strukturu spoja [24].

#### 3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared spectroscopy*, IR) je instrumentalna metoda koja se koristi za identifikaciju funkcionalnih skupina anorganskih i organskih, a spojevi mogu biti u čvrstom i tekućem stanju. Infracrvena spektrofotometrija obuhvaća infracrveno područje zračenja (valne duljine od  $8 \cdot 10^{-7}$  m do  $1 \cdot 10^{-4}$  m) [24]. Infracrveni spektar temeljen na Fourierovoj transformaciji koristi se interferometrom kako bi dobio spektar. Dio snopa svjetla prolazi kroz razdjelnik, dok se dio svjetla reflektira pod pravim kutom. Reflektirani snop svjetla prolazi sve do nepomičnog zrcala, dok propušteni snop svjetla dolazi do pokretnog zrcala koje se kreće stalnom brzinom. Snopovi se vraćaju s oba zrcala te se spajaju u razdjelniku. Oba snopa ne prelaze isti put, snop s pokretnog zrcala prelazi različiti put u odnosu na snop s

nepokretnog zrcala i zbog toga dva snopa svjetla interferiraju tvoreći interferogram. Taj interferogram prolazi kroz ćeliju za uzorak te dolazi do detektora (**Slika 6**) [25].



**Slika 6.** Shematski prikaz interferometra u FTIR-u [26].

### 3.3. Termogravimetrijska analiza

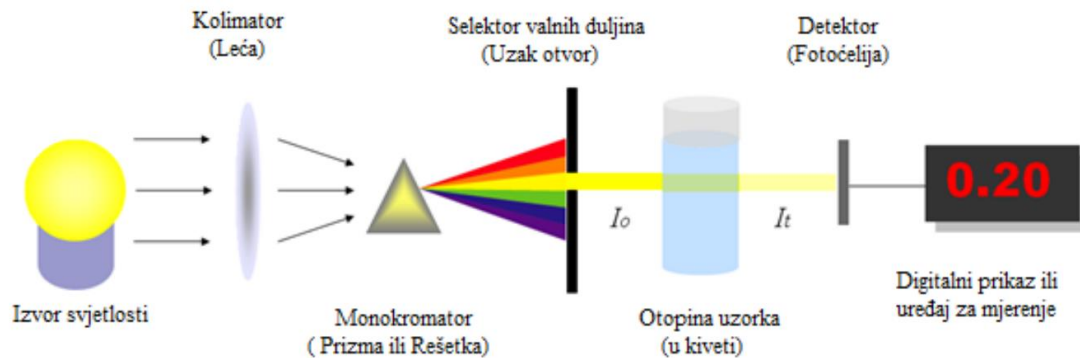
Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis* TGA) je eksperimentalna analitička metoda u kojoj se masa uzorka mjeri kao funkcija temperature uzorka ili vremena. Ova metoda prati promjenu mase uzorka s povišenjem temperature u različitim atmosferama. Vrste atmosfera su; neutralna prilikom zagrijavanja u  $N_2$ ; oksidirajuća prilikom zagrijavanja u  $O_2$ ; te reduktivna prilikom zagrijavanja u  $H_2$ . Uzorak se zagrijava tako što temperatura raste određenom brzinom, a promjena mase bilježi se na vagi koja je ugrađena u uređaj [27].

### 3.4. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija se temelji na mjerenju ultraljubičastog i vidljivog svjetla kao funkcije valne duljine. Ultraljubičasto (UV) zračenje nalazi se između 100 - 400 nm, a vidljivo zračenje svjetlosti (VIS) nalazi se u rasponu od 400 - 750 nm [17]. UV/VIS spektroskopija se zasniva na mjerenju količine zračenja koja je prošla kroz uzorak te se nakon toga uspoređuje s količinom zračenja u kontrolnom snopu.

Princip rada spektrofotometra je takav da svjetlost prolazi kroz monokromator koji razlaže spektar i izdvaja jednu valnu duljinu. Snop se zatim razlaže u dva snopa, od kojih jedan prolazi

kroz ćeliju s uzorkom , a drugi kroz kontrolnu ćeliju (**Slika 7**). Detektor mjeri omjer intenziteta referentne zrake i zrake koja prolazi kroz uzorak. Računalo pokazuje krivulju ovisnosti apsorpcije o valnoj duljini [25].



**Slika 7.** Shematski prikaz UV/VIS spektrofotometra [28].

### 3.5. Brunauer-Emmett-Teller metoda

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda se najčešće koristi za određivanje specifične površine materijala. Ova metoda se temelji na fizikalnoj adsorpciji i desorpciji molekula plina (fizisorpciji). Teorija koja opisuje adsorpciju plinova na čvrstu podlogu naziva se Langmuirova teorija [29]. Temelji se na stvaranju jednog sloja adsorbiranih molekula plina na čvrstu podlogu pri konstantnoj temperaturi i određenom tlaku plina koji se adsorbira. Pretpostavka je da sva mjesta na čvrstoj podlozi imaju istu energiju adsorpcije za adsorbense te do adsorpcije dolazi samo u jednom sloju. Realna slika adsorpcije nije takva zbog stvaranja više slojeva adsorbiranih plinova na čvrstoj površini. BET teorija se nadovezuje i proširuje Langmuirovu teoriju s pretpostavkama da dolazi do neograničene adsorpcije molekula plina na čvrstu površinu u slojevima te da nema međusobne interakcije između slojeva plina. BET teorija je definirana **jednadžbom 10**:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p_0} \quad (10)$$

$p$  je parcijalni tlak adsorbensa,  $p_0$  je tlak pri kojemu dolazi do zasićenja adsorbensa, označava volumen adsorbiranog plina pri standardnim uvjetima, dok  $V_m$  označava kapacitet monosloja pri standardnim uvjetima,  $c$  je konstanta povezana s energijom adsorpcije [29].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Kemikalije i pribor

Kemikalije potrebne za sintezu HEO nalaze se u **tablici 1**. Za provjeru fotokatalitičkih svojstava korištene su organske boje metilensko modriilo (MM) i rodamin B (RB).

**Tablica 1.** Podaci o korištenim kemikalijama, njihovim proizvođačima i zemlji podrijetla.

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Zemlja podrijetla
Cerijev(III) nitrat heksahidrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Acros organics	SAD
Cironijev(IV) oksinitrat hidrat	$Zr(NO_3)_4 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich	Njemačka
Neodimijev (III) nitrat heksahidrat	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	Njemačka
Samarijev (III) nitrat heksahidrat	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	Njemačka
Europijev(III) nitrat pentahidrat	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma-Aldrich	Njemačka
Limunska kiselina monohidrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Gram – Mol	Hrvatska
Metilensko modriilo	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot nH_2O$ (n = 2-3)	VWR chemicals	Indija
Rodamin B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Sigma-Aldrich	Njemačka

### 4.2. Priprema otopina

Otopine MM i RB pripremljene su na način da je kruti spoj bojila otopljen u 100 mL ultračiste vode (električna provodnost  $\leq 0,055 \mu S/cm$ ) u odmjerenoj tikvici. Masa potrebna za pripremu otopine bojila izračunata je pomoću **jednadžbe 11**. Potrebne boje su dobivene razrijeđivanjem otopine veće koncentracije ( $c$  (koncentrirane otopine) dodatkom odgovarajućeg volumena  $V$  da bi se priredila otopina želejen koncentracije ( $c$ ) (**Jednadžba 12**).

$$m = c \cdot V \cdot M \quad (11)$$

$$c = \frac{c(\text{koncentrirane otopine}) \cdot V(\text{koncentrirane otopine})}{V} \quad (12)$$

#### 4.2.1. Priprema otopine organskog bojila metilensko modrilo

Otopina metilenskog modrila (MM) koncentracije  $c(\text{MM}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  pripravljena je na način da je otopljen kruti spoj MM u 100 mL ultračiste vode u odmjerenoj tikvici. Masa potrebna za pripremu otopine bojila izračunata je pomoću **jednadžbe 11**.

$$m(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}) = c(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O})$$
$$m = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} \cdot 319,86 \text{ g/mol} = 0,1599 \text{ g}$$

Otopine organskog bojila odgovarajuće koncentracije priređene su razrjeđivanjem otopine veće koncentracije. Volumeni potrebni za razrjeđenje koncentrirane otopinje na odgovarajuću koncentraciju izračunati su prema **jednadžbi 12**.

$$\text{Za } c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$1) V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 200 \text{ mL}}{1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = 0,2 \text{ mL}$$

$$\text{Za } c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$2) V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 200 \text{ mL}}{1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = 0,5 \text{ mL}$$

$$\text{Za } c = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$3) V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 200 \text{ mL}}{1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1,0 \text{ mL}$$

#### 4.2.2. Priprema otopine organskog bojila rodamin B

Otopina rodamina B (RB) koncentracije  $c(\text{RB}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  pripravljena je na način da je otopljen kruti spoj RB u 100 mL ultračiste vode u odmjerenoj tikvici. Masa potrebna za pripremu otopine bojila izračunata je pomoću **jednadžbe 11**.

$$m(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3) = c(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$$
$$m = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot 479,02 \text{ g/mol} = 0,0124 \text{ g}$$

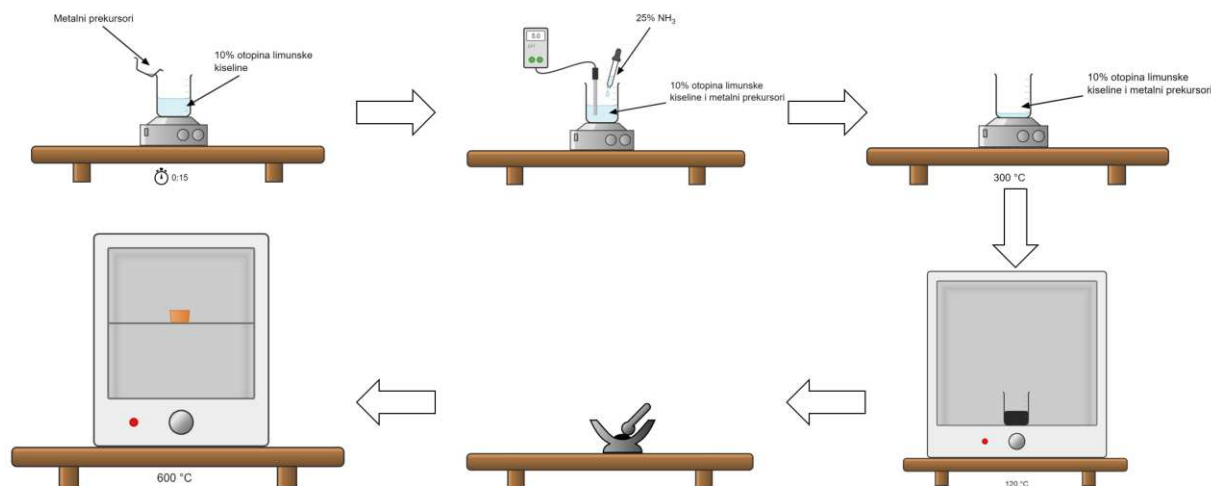
Otopine organskog bojila odgovarajuće koncentracije dobivene su razrjeđivanjem otopine veće koncentracije korištenjem **jednadžbe 12**.

$$\text{Za } c = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 200 \text{ mL}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = 2 \text{ mL}$$

### 4.3. Sinteza visokoentropijskih oksida

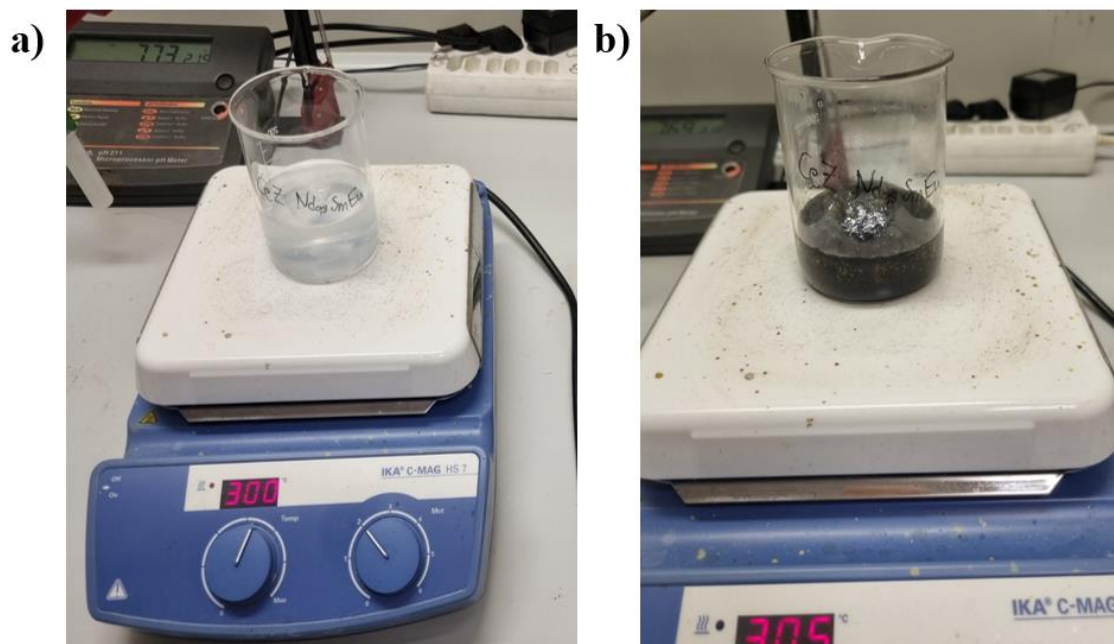
Za sintezu visokoentropijskih spojeva korištena je modificirana citratna sol–gel metoda (**Slika 8**).



**Slika 8.** Shematski prikaz modificirane citratne sol–gel metode sinteze.

U čaši od 250 mL dodaje se 10 % otopina limunske kiseline. Otopina limunske kiseline priprema se na način da se 10 g limunske kiseline utopi u 100 mL ultračiste vode. U otopinu limunske kiseline dodaju se metalni nitrarni prekursori (**Tablica 2**) uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici (C-MAG H7, IKA, Njemačka). Nakon dodatka metalnih prekursora otopina je svijetlo plave boje kao što je vidljivo na **slici 9a**. Pripremljenoj otopini se dodaje amonijak (konc. 25 %) kako bi se vrijednost pH otopine podesila na  $\text{pH} = 5$  (pH-metar 211, HANNA, Hrvatska). Otopina se potom zagrijava magnetskom miješalicom koja je postavljena na temperaturu od 300 °C uz konstantno miješanje, sve do potpunog isparavanja limunske kiseline i nastanka crne mase na dnu čaše kao na **slici 9b**. Čaša se potom stavlja u sušionik (Instrumentaria ST–01/02, Hrvatska) na temperaturu od 120 °C te se ostavlja sušiti 24 sata.





**Slika 9.** Prikaz sinteze HEO: a) početak sinteze b) kraj sinteze.

Osušena masa iz čaše se prebacuje u tarionik u kojem se usitnjava te tako usitnjeni crni prah prebacuje se u porculansku zdjelicu i podvrgava se procesu kalcinacije u mufolnoj peći (LT5/11/B410, Nabertherm, Njemačka). Proces kalcinacije se odvija u jednom koraku. Temperatura raste od 30 °C do 600 °C u vremenu od 5 sati s postupnim zagrijavanjem od 2 °C/min. Zatim se uzorak stabilizira 8 sati na 600 °C. Nakon toga se hladi na sobnu temperaturu.

**Tablica 2.** Potrebne mase reaktanata za sintezu visokoentropijskih oksida.

Oznaka	Kemijska formula	$m(\text{Ce})/\text{mg}$	$m(\text{Zr})/\text{mg}$	$m(\text{Nd})/\text{mg}$	$m(\text{Sm})/\text{mg}$	$m(\text{Eu})/\text{mg}$
Nd <sub>0,2</sub>	Ce <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,2</sub> Ne <sub>0,2</sub> Sm <sub>0,2</sub> Eu <sub>0,2</sub>	8,6824	4,6244	8,7669	8,8894	8,5612
Nd <sub>0,3</sub>	Ce <sub>0,175</sub> Zr <sub>0,175</sub> Ne <sub>0,3</sub> Sm <sub>0,175</sub> Eu <sub>0,175</sub>	7,5971	4,0464	13,1505	7,7782	7,4911
Nd <sub>0,4</sub>	Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,15</sub> Ne <sub>0,4</sub> Sm <sub>0,15</sub> Eu <sub>0,15</sub>	6,5118	3,4683	17,5341	6,6671	6,4209
Nd <sub>0,5</sub>	Ce <sub>0,125</sub> Zr <sub>0,125</sub> Ne <sub>0,5</sub> Sm <sub>0,125</sub> Eu <sub>0,125</sub>	5,4265	2,8903	21,9175	5,5559	5,3508

#### 4.4. Instrumentalne metode i uređaji

##### 4.4.1. Strukturna analiza sintetiziranih spojeva rentgenskom difrakcijom na prahu

Za potrebe analiza rentgenskom difrakcijom na prahu korišteno je CuK $\alpha$  zračenje (40 kV, 40 mA) s korakom snimanja 0,02° i vremenom snimanja 19 s po koraku. Difraktogrami su snimljeni u rasponu od 10 – 100 2 $\theta$  (°). U ovom radu korišten je model Aeris Research (Malvern

PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo) (**Slika 10**). Uređaj se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Dobiveni difraktogrami su uspoređeni s literaturnim i difraktogramom čistog CeO<sub>2</sub> i obrađeni putem HighScorePlus programa te prikazani koristeći OriginPro.



**Slika 10.** Uređaj za rentgensku difrakciju na prahu.

#### 4.4.2. Analiza materijala infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom

Pomiješa se 1 – 5 mg uzorka s oko 100 mg KBr (IR čistoća) i usitni u ahatnom tarioniku do homogenog praha (**Slika 11**). Tako pripremljeni uzorak stavlja se na nosač uzorka te u instrument na analizu. U ovom radu korišten je model FTIR-8400S (Shimadzu, Japan) (**Slika 12**). Uređaj se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.



**Slika 11.** Aparatura i kemikalije za pripremu snimanja na IR spektrofotometru.



**Slika 12.** FTIR-8400S (Shimadzu, Japan).

#### 4.4.3. Termička analiza sintetiziranih spojeva

Za termoanalitičku obradu uzoraka koriste se posudice od aluminijevog oksida od 70  $\mu\text{L}$ . Prvi je korak u analizi izvagati praznu posudicu na analitičkoj vagi. Potom se uzorak prenese u posudicu. Nakon toga je potrebno izvagati posudicu s uzorkom, kako bi se mogla izračunati masa uzorka. Posudica s uzorkom se zatim postavlja na TG uređaj kako bi se analiza mogla izvršiti. Uzorak se zagrijavao u atmosferi kisika uz temperaturu zagrijavanja 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Uređaj mjeri promjenu mase koja nastaje zagrijavanjem. Analiza je provedena na sva četiri uzorka. Za potrebe ovoga rada korišten je model TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, SAD) (**Slika 13**). Uređaj se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.



**Slika 13.** Uređaj za termogravimetrijsku analizu TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, SAD).

#### 4.4.4. Analiza UV/VIS spektroskopije

UV/VIS spektri i optički energijski procijep određeni su korištenjem UV/VIS/NIR spektrofotometra (UV-3600Plus, Shimadzu, Japan) (**Slika 14**). Uzorak se stavlja u nosač za

kruti uzorak i pokreće se analiza. Kao referentni materijal za UV/VIS spektroskopiju u čvrstom stanju koristi se BaSO<sub>4</sub>.



**Slika 14.** UV/VIS/NIR uređaj za spektrofotometrijsku analizu.

#### 4.4.5. Fizijsorpcijska analiza sintetiziranih spojeva

Čeliju za uzorke promjera 12 mm potrebno je izvagati neposredno prije mjerenja, zatim s uzorkom (idealno 0,15 – 0,25 g) te postaviti na stanicu za degasiranje. Proces degasiranja odvijao se pri temperaturi od 250 °C u vremenskom periodu od 5 sati kako bi se sva vlaga i nečistoće uklonile iz pora uzorka. Nakon degasiranja, uzorak s čelijom potrebno je ponovno izvagati i postaviti na stanicu za fizijsorpcijsku analizu.

Izoterme adsorpcije-desorpcije dušika za sve uzorke izvedene su na temperaturi od -195,8 °C korištenjem Autosorb IQ (Quantachrome Instruments USA) (**Slika 15**), analizatora sorpcije plina na površini. Uređaj se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

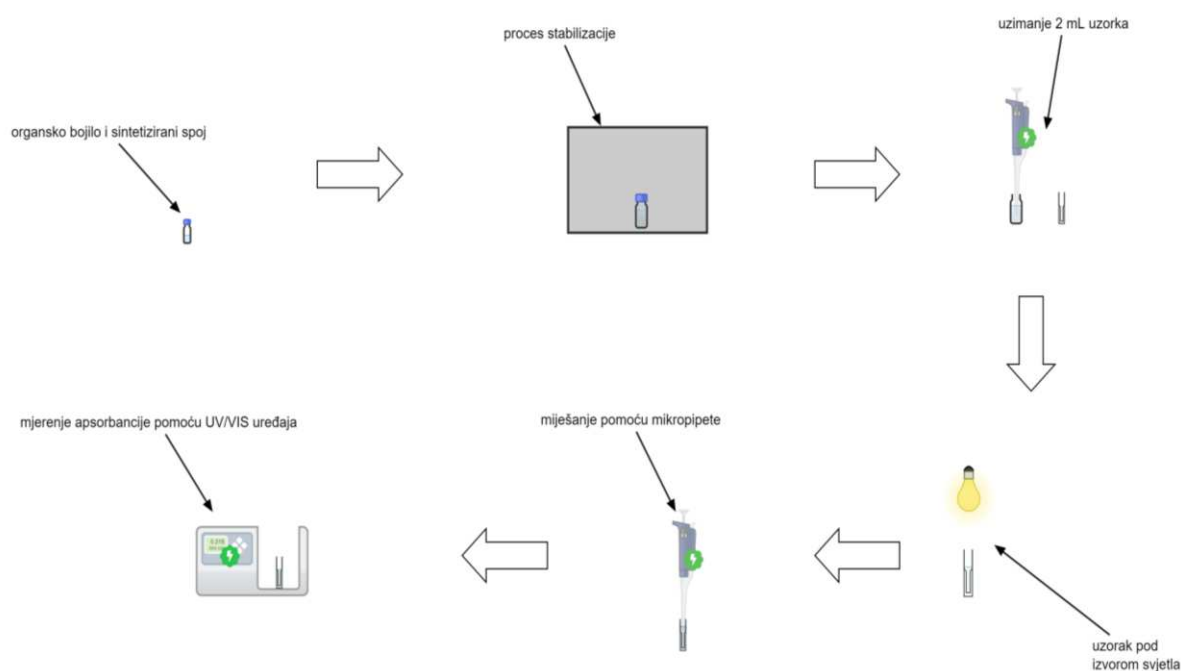


**Slika 15.** Uređaj za fizisorpcijsku analizu sintetiziranih spojeva.

Iz podataka izoterme adsorpcije dušika, koristeći Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu, izračunate su specifične površine dobivenih mezoporoznih materijala.

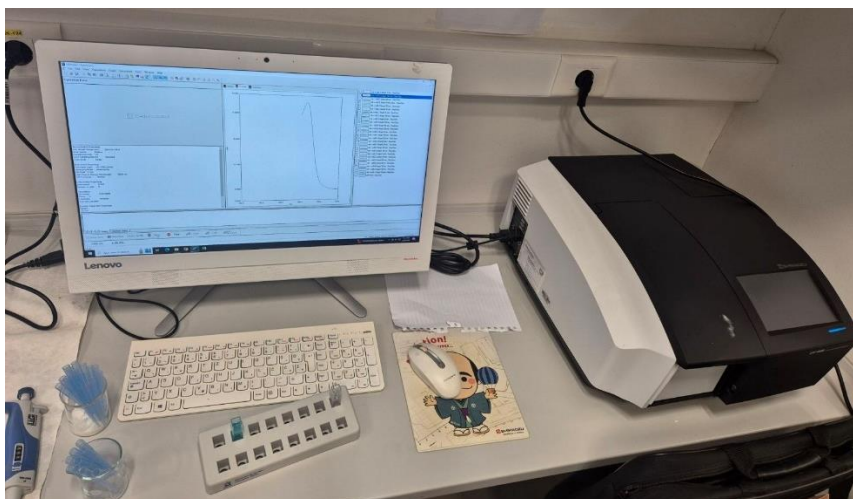
#### 4.5. Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva

Za potrebe ovog diplomskog rada rađena je modifikacija metode za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih HEO. Modifikacija metode napravljena je zbog nemogućnosti korištenja adekvatnog izvor svjetla kao što je navedeno u literaturnom izvodu [23]. Kako bi se povećala učinkovitost analiza bilo je potrebno povećati broj ukupnih mjerenja unutar jednog dana. Bez modifikacije metode, dnevno bi se analizirala fotokatalitička svojstva 2–3 uzorka, a uz pomoć modifikacije dnevno je bilo moguće napraviti analize i do 16 uzoraka. Svaki izmijenjeni parametar provjeren je kako bi se potvrdila vjerodostojnost rezultata prilikom modifikacije metode. Shematski prikaz metode nalazi se na **slici 16**.



**Slika 16.** Shematski prikaz metode za istraživanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva.

Prvi korak u metodi bio je snimanje UV/VIS spektra vodenih otopina organskih bojila MM i RB. Iz spektra je određena valna duljina maksimalne apsorbancije (za organsko bojilo MM 664 nm, a za organsko bojilo RB 554 nm). Nakon toga uzorci su dispergirani u otopini organskog bojila i ostavljeni 30 minuta bez prisutnosti svjetlosti kako bi se stabilizirali. Nakon stabilizacije, provedena su nulta mjerenja na UV/VIS spektrofotometru. Potom su uzorci osvijetljeni izvorom svjetla A ili B. Izvor svjetla A bila je led lampa jačine 12 W proizvođača E – light, dok je izvor svjetla B bila neonska lampa jačine 80 W marke proizvođača Osram. Fotokatalitička aktivnost organskih bojila ispitana je pomoću UV/VIS spektroskopije, praćenjem smanjenja apsorpcijskog vrha (karakterističnog apsorpcijskog vrha organskog bojila), svakih 30 minute. Mjerenje je ukupno trajalo 3 sata. U ovom radu korišten je model UV – 1900 Spektrofotometar (Shimadzu, Japan) s halogenom lampom jačine 20 W (**Slika 17**), koji se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Svi rezultati su obrađeni pomoću programa OriginPro.



**Slika 17.** Uređaj za UV/VIS analizu.

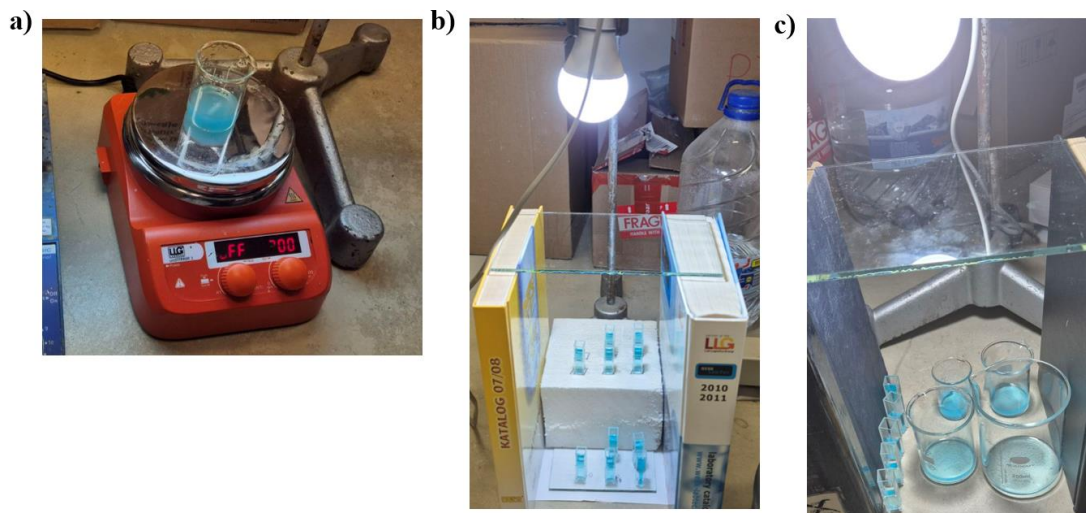
#### 4.5.1. Prilagodba metode za fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih spojeva

Prvi korak kod literaturne metode je postizanje stabilne adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteže miješanjem otopine u mraku 30 minuta. Izvor svjetla u ovom radu bila je ksenonska lampa od 300 W. Fotokatalitička aktivnost MM organskog bojila ispitana je praćenjem smanjenja apsorpcijskog vrha pri 664 nm svake 2-3 minute. Dobiveni rezultati pokazali su razgradnju čiste otopine MM do 60 % nakon 40 minuta izlaganja izvoru svjetla. S dodatkom sintetiziranih HEO fotokatalitička razgradnja MM bila je primjetno brža [23].

Zbog ograničenih resursa nije bilo mogućnosti odraditi mjerenja pri istim uvjetima koji su navedeni u literaturi te su u ovom radu korišteni izvori svjetla A (12 W) i B (80 W). Mjerenja su zbog toga trajala 3 sata te je metodu trebalo modificirati. Za ispitivanje modifikacije metode korišteno je otopina MM ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L) i spoj  $\text{Nd}_{0,2}$  ( $\gamma = 1$  mg/mL).

Prvi korak u modifikaciji metode bio je ispitati kako miješanje utječe na fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih spojeva. Uzorak je pomiješan s otopinom organskog bojila u laboratorijskoj čaši te postavljen na magnetsku miješalicu u mraku kako bi se stabilizirao. Nakon stabilizacije radi se nulto mjerenje i uzorak se izlaže izvoru svjetla (**Slika 18a**). Modificirana metoda isto je uključivala stabilizaciju u mraku, ali bez miješanja na magnetskoj miješalici. Analiza uzorka pod izvorom svjetla A provedena je u kivetama dodajući 2 mL uzorka. Miješanje u modificiranoj metodi nije bilo u potpunosti izbačeno, ono se radilo prije svakog mjerenja automatskom pipetom. Također je istražen utjecaj visine izvora svjetlosti A

na fotokatalitičku aktivnost (**Slika 18b**) i veličina površine obasjane izvorom svjetla A te su mjerenja provedena u kivetu, čaši od 50 mL i čaši od 250 mL (**Slika 18c**).



**Slika 18.** Prikaz analize fotokatalitičke aktivnosti: a) analiza uz konstantno miješanje; b) istraživanje utjecaja visine izvora svjetlosti; c) utjecaj veličina površine obasjane izvorom svjetla.

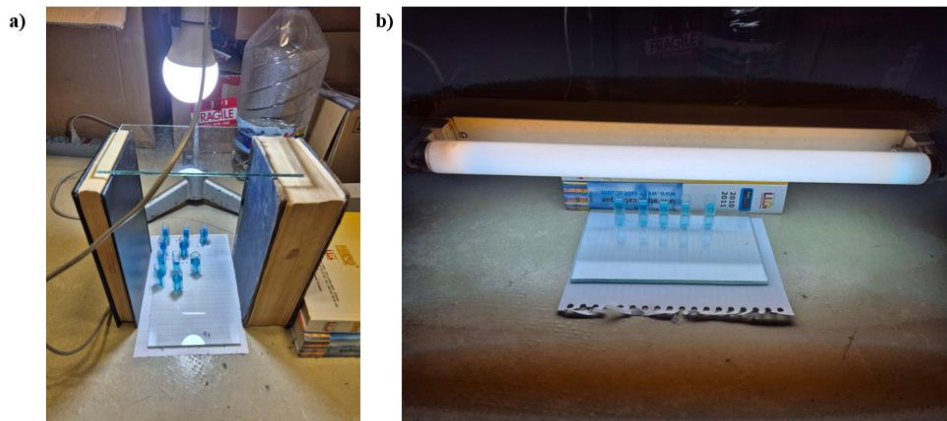
#### 4.5.2. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pomoću modificirane metode

Ispitano je kako koncentracija otopine MM ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) utječe na fotokatalitičku razgradnju uzorka. U ovom koraku korišteni su spojevi Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> ( $\gamma = 1$  mg/mL).

Potom je ispitano kako masena koncentracija spoja Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> ( $\gamma = 0,5$  mg/mL,  $\gamma = 0,75$  mg/mL,  $\gamma = 1$  mg/mL,  $\gamma = 1,25$  mg/mL,  $\gamma = 1,5$  mg/mL,  $\gamma = 2$  mg/mL i  $\gamma = 3$  mg/mL) utječe na fotokatalitičku aktivnost uzorka. U ovom koraku korišteno je organsko bojilo MM ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L).

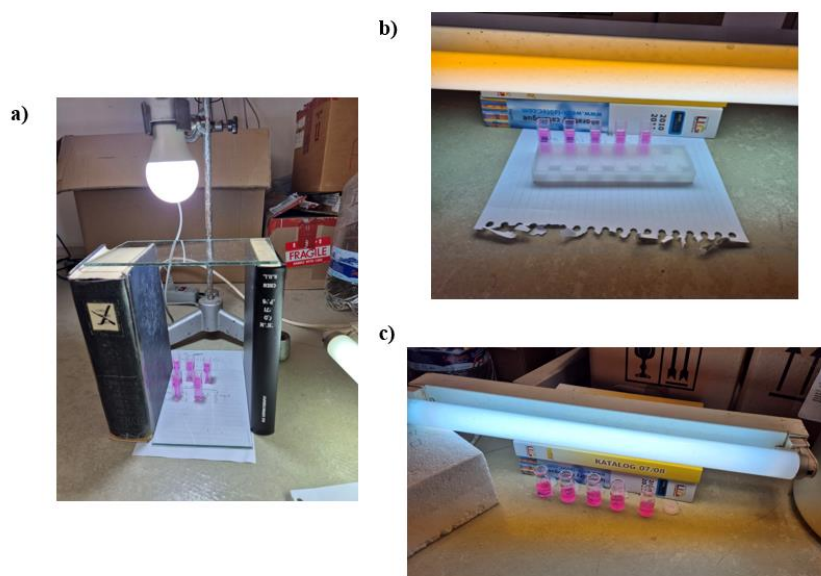
Ispitivanje kako promjena izvora svjetla (A i B) utječe na fotokatalitičku aktivnost (**Slika 19**). Korišten su spojevi Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> ( $\gamma = 1$  mg/mL) i čisti CeO<sub>2</sub> ( $\gamma = 1$  mg/mL) koji je služio kao referentni materijal te MM ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L).





**Slika 19.** Analiza fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih HEO i  $\text{CeO}_2$  korištenjem:  
a) izvora svjetla A; b) izvora svjetla B.

Ispitano je kako na fotokatalitičku aktivnost utječe promjena organskog bojila. Korišteni su uzorci  $\text{Nd}_{0,2}$ ,  $\text{Nd}_{0,3}$ ,  $\text{Nd}_{0,4}$ ,  $\text{Nd}_{0,5}$  ( $\gamma = 1 \text{ mg/mL}$ ) i čisti  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma = 1 \text{ mg/mL}$ ) koji je služio kao referentni materijal te organsko bojilo RB ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ). Literaturno je poznato da je organskom bojilu RB potreban i kokatalizator  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tako da su rađena mjerenja bez i s dodatkom kokatalizatora  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,5 \mu\text{L}$ ) (**Slika 20**) [23].

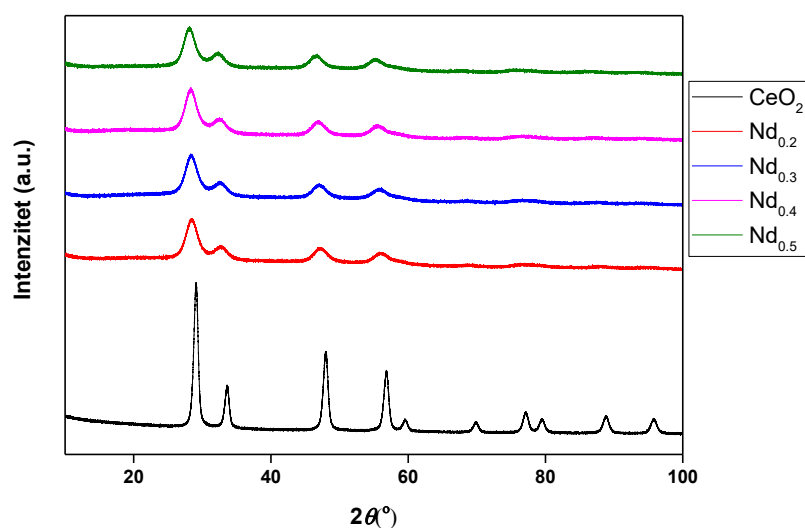


**Slika 20.** Analiza fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih HEO i  $\text{CeO}_2$  korištenjem:  
a) izvora svjetla A b) izvora svjetla B c) izvora svjetla B uz dodatak kokatalizatora  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Strukturna analiza pomoću PXR

Snimljeni su difraktogrami praha svih HEO spojeva i  $\text{CeO}_2$ . Iz **slike 21** može se vidjeti da se svi difraktogrami preklapaju s difraktogramom  $\text{CeO}_2$ . Iz preklapljenih difraktograma može se zaključiti da su svi sintetizirani HEO spojevi fazno čisti do granice rezolucije XRD tehnike. Također se može zaključiti da su sintetizirani HEO kristalizirali u kristalnu strukturu  $\text{CeO}_2$ , tipa fluorita i kristalni sustav  $Fm-3m$ , što je uobičajeni kristalni sustav za  $\text{CeO}_2$ . Proširenje difrakcijskih maksimuma u odnosu na čisti  $\text{CeO}_2$  ukazuje na to da je riječ o nanokristalnim materijalima, ali s pozicijama maksimuma pri istim vrijednostima  $2\theta$  ( $^\circ$ ).

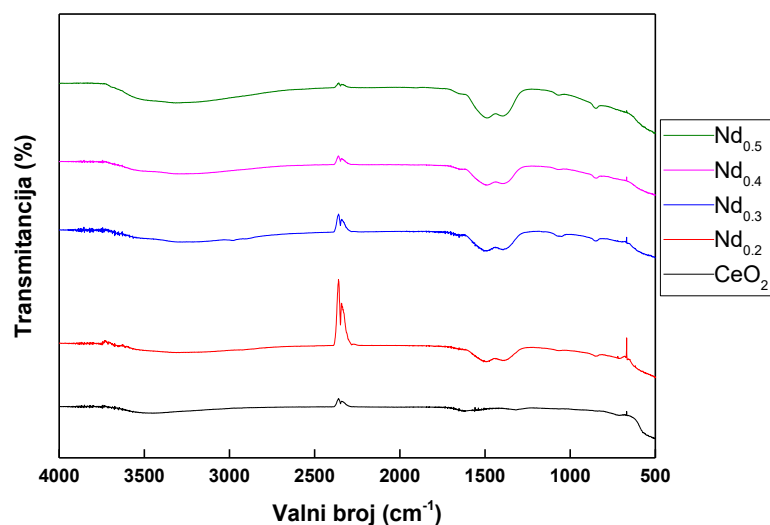


**Slika 21.** Preklapljeni difraktogrami sintetiziranih uzoraka s  $\text{CeO}_2$ .

### 5.2. Infracrvena spektrofotometrijska analiza sintetiziranih spojeva

Sintetizirani HEO i  $\text{CeO}_2$  su analizirani IR spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (**Slika 22**). Svi sintetizirani HEO spojevi i  $\text{CeO}_2$  imaju vrpce na skoro istim položajima, samo se intenzitet razlikuje. Najmanji intenzitet ima  $\text{CeO}_2$  dok najviši ima  $\text{Nd}_{0.2}$ , to se može pripisati činjenici da se na površinu spoja  $\text{Nd}_{0.2}$  najvjerojatnije adsorbirala najveća količina atmosferskih karbonatnih spojeva. Vidljiva je prisutnost apsorpcijskih vrpca oko  $3500\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na rastezanje O–H odnosno savijanje O–H iz molekula vode koje su prisutne na površini ili su adsorbirane na površini. Vrpca oko  $2300\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati molekulama  $\text{CO}_2$  iz okoliša. A vrpce koje se pojavljuju između  $1500$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se karbonatnim skupinama koje su

najvjerojatnije nastale adsorpcijom CO<sub>2</sub> na površini katalizatora. Vrpce pri nižim valnim brojevima, onima ispod 600 cm<sup>-1</sup>, potječu od vibracija rastezanja metala i kisika.



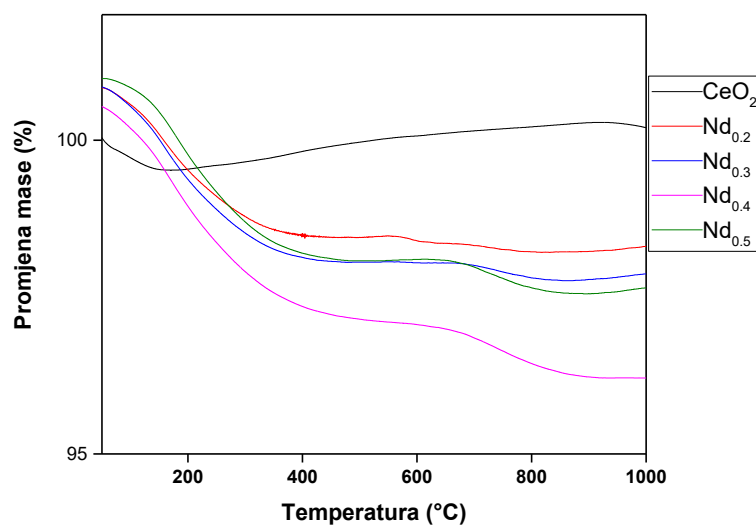
**Slika 22.** Rezultati IR analize visokoentropijskih oksida i CeO<sub>2</sub>.

### 5.3. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva

Termogravimetrijske krivulje u ovisnosti o temperaturi u temperaturnom rasponu od 50 °C do 1000 °C (**Slika 23**) pokazuju da najmanji gubitak mase ima CeO<sub>2</sub> dok najveći gubitak mase ima uzorak Nd<sub>0,4</sub>. Vidljivo je da se termogravimetrijska krivulja čistog CeO<sub>2</sub> ponaša drugačije od krivulja HEO. Spoj CeO<sub>2</sub> ima mali gubitak mase (0,3 %) u temperaturnom rasponu od 50 °C i 200 °C, koji se može pripisati adsorbiranoj vodi na površini spoja. Nakon tog malog pada u masi, masa uzorka raste (**Tablica 3**).

Sve termogravimetrijske krivulje spojeva HEO prate isti trend koji se razlikuje od CeO<sub>2</sub>. HEO u temperaturnom rasponu između 50 °C i 300 °C, pokazuje smanjenje mase od 1% do 2% (**Tablica 3**). Ovaj pad mase može se pripisati uklanjanju adsorbiranih vrsta na površini sintetiziranih spojeva poput vlage. U odnosu na čisti CeO<sub>2</sub> vidljiv je veći pad mase što odgovara da je došlo do smanjenja čestica i povećanja specifične površine na koju su se adsorbirale vlaga i karbonatni spojevi. Iz **tablice 3** i **slike 23** je također vidljivo da u temperaturnom području između 300 i 600 °C te u području između 600 i 1000 °C dolazi do blagih povećanja i smanjenja mase, što odgovara karbonatnim vrstama adsorbiranim na površinu i oksidaciji spojeva. S obzirom da je riječ o spojevima kod kojih, zbog uvođenja dodatnih elemenata u strukturu, dolazi

do nastanka defekata (kisikovih vakancija) može odgovarati i popunjavanju kisikovih vakancija, odnosno upražnjenim mjestima kisika u kristalnoj rešetki.



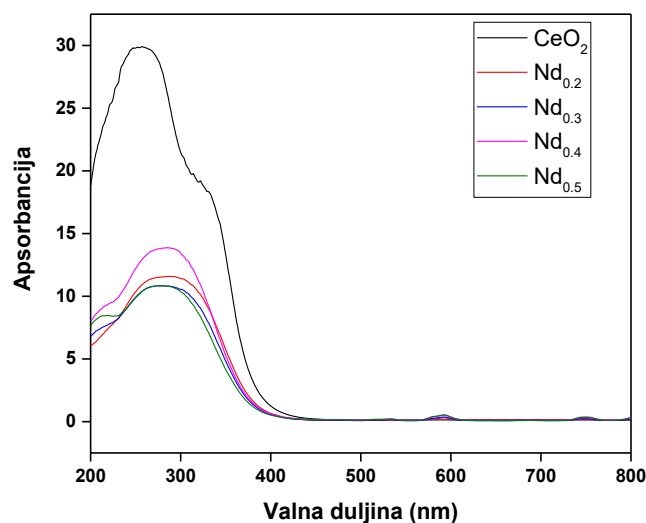
**Slika 23.** Rezultati TG analize visokoentropijskih oksida i CeO<sub>2</sub>.

**Tablica 3.** Vrijednosti promjene mase (%) sintetiziranih visokoentropijskih oksidnih spojeva tijekom zagrijavanja od 50-1000°C.

Spoj	Promjena mase (%)				
	CeO <sub>2</sub>	Nd <sub>0,2</sub>	Nd <sub>0,3</sub>	Nd <sub>0,4</sub>	Nd <sub>0,5</sub>
50-300	0,3449	1,2202	1,4801	2,0961	1,3034
300-600	-0,4120	0,3823	0,4731	0,8432	0,5965
600-1000	-0,1326	0,0869	0,1788	0,8514	0,4539

#### 5.4. UV/VIS spektrofotometrijska analiza sintetiziranih spojeva

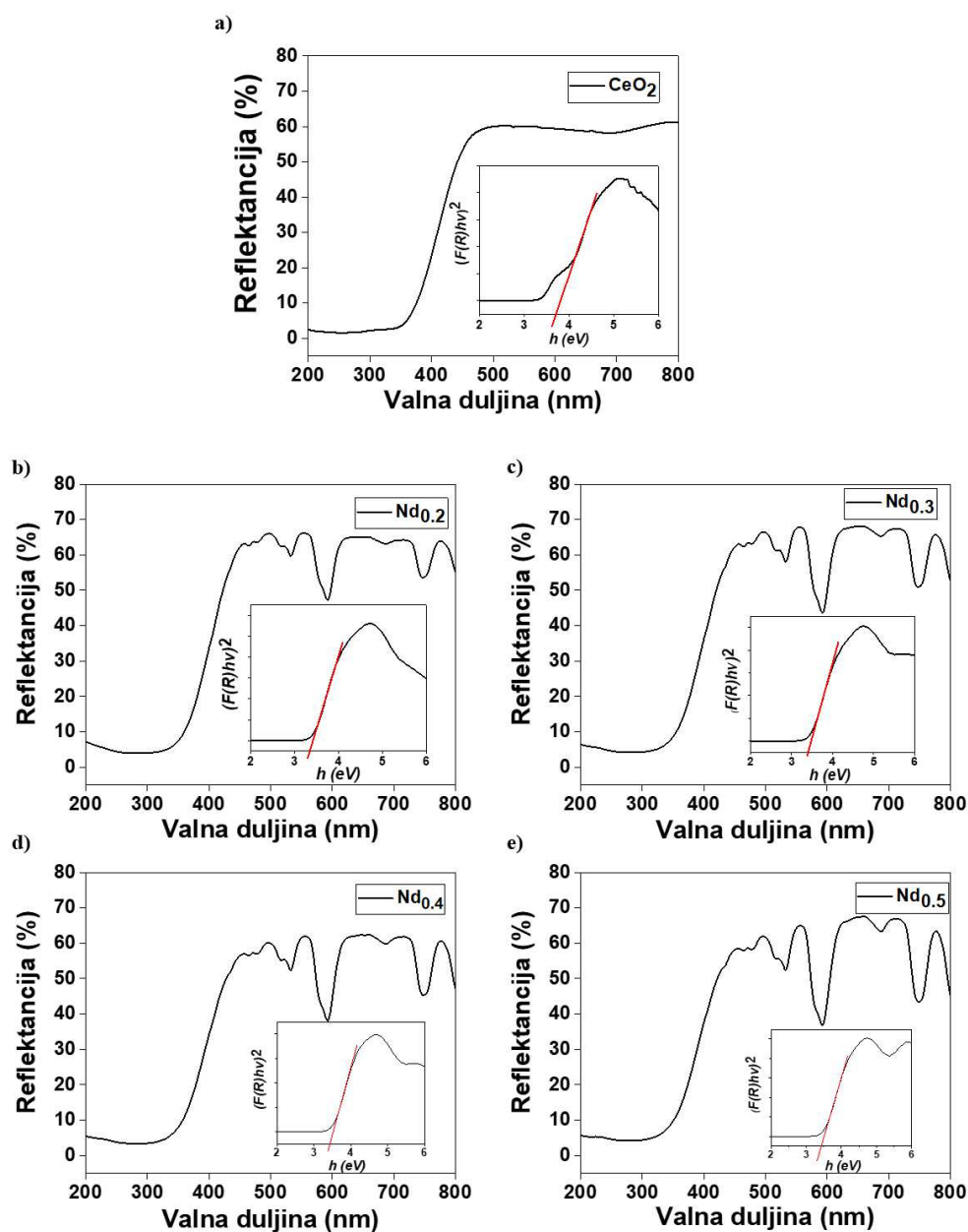
Normalizirane apsorbancije sintetiziranih HEO i CeO<sub>2</sub> dobivene su transformacijom spektra refleksije na sobnoj temperaturi kroz Kubelka–Munk funkciju (**Slika 24**). Može se primijetiti da snimljeni UV-VIS spektri spojeva CeO<sub>2</sub> i HEO pokazuju dvije apsorpcijske vrpce koje se opažaju u UV području za čisti CeO<sub>2</sub> na 340 i 250 nm, dok se za HEO opažaju na 290 – 300 i 250 – 260 nm.



**Slika 24.** Normalizirani apsorpcijski spektri za sve sintetizirane spojeve.

Općenito, se apsorpcija u UV području odvija se na oko 255, 285 i 340 nm kod čistog CeO<sub>2</sub>. ApSORBANCijski maksimum koji se nalazi na 255 odgovara prijelazima prijenosa naboja O<sup>2-</sup> u Ce<sup>3+</sup>, dok druga dva maksimuma apsorpcije mogu biti uzrokovana prijenos naboja O<sup>2-</sup> u Ce<sup>4+</sup> [3].

Iz spektra refleksije (**Slika 25**), optički procijep između valentne i vodljive vrpce izračunat je uz pretpostavku izravnog dopuštenog prijelaza iz Tauc dijagrama:  $(F(R)hv)^2 - hv$  dijagram, gdje je  $hv$  energija upadnog fotona (u eV) i  $F(R)$  je Kubelka–Munkova funkcija. Optički procijepi prikazani su u **tablici 4**. Najnižu vrijednosti energijskog procijepa ima Ne<sub>0,2</sub> te pravilno raste kako raste udio neodimija. Usporednom analizom energijskih procijepa sintetiziranih spojeva s vrijednosti procijepa čistog CeO<sub>2</sub> može se zaključiti kako dodatkom različitih elemenata dolazi do sužavanja razmaka između valentne i vodljive vrpce i samim time se direktno utječe na fotokatalitičku aktivnost zbog lakšeg prijenosa elektrona. Povećavanjem množinske koncentracije Nd u spojevima dovodi do proširenja energijskog procijepa te se može zaključiti da je optimalna množinska koncentracija gdje su svi metalni kationi prisutni u jednakom omjeru (Nd<sub>0,2</sub>).



Slika 25. Spektar difuzne refleksije s umetkom koji prikazuje Taucov dijagram za:

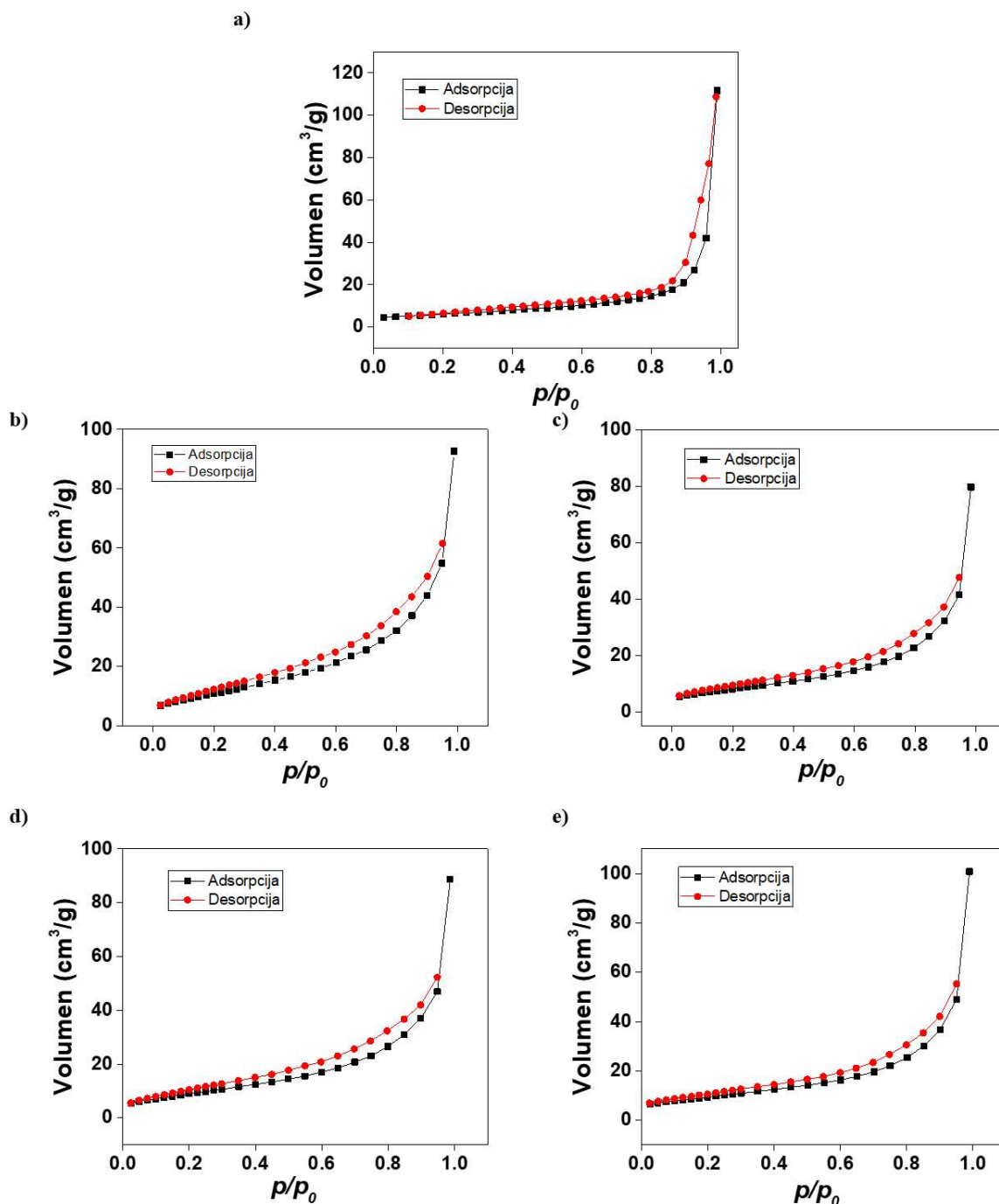
a)  $\text{CeO}_2$ ; b)  $\text{Nd}_{0,2}$ ; c)  $\text{Nd}_{0,3}$ ; d)  $\text{Nd}_{0,4}$  i e)  $\text{Nd}_{0,5}$ .

Tablica 4. Procijenjena vrijednost optičkih energijskih procijepa sintetiziranih spojeva.

Uzorak	Energetski procijep (eV)
$\text{CeO}_2$	3,72
$\text{Nd}_{0,2}$	3,35
$\text{Nd}_{0,3}$	3,40
$\text{Nd}_{0,4}$	3,43
$\text{Nd}_{0,5}$	3,43

## 5.5. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih HEO spojeva

Izgledom izoterme i dobivenih podataka o veličini pora, može se zaključiti da se radi o mezoporoznim materijalima (2-50 nm) (Slika 26). Neporozni, odnosno mikroporozni materijali su oni koji imaju veličinu pora manju od 2 nm, a makroporozni veću od 50 nm [30].



Slika 26. Izoterme za sintetizirane HEO i CeO<sub>2</sub> (crno označena adsorpcija, a crveno desorpcija): a) CeO<sub>2</sub>; b) Nd<sub>0,2</sub>; c) Nd<sub>0,3</sub>; d) Nd<sub>0,4</sub> i e) Nd<sub>0,5</sub>.

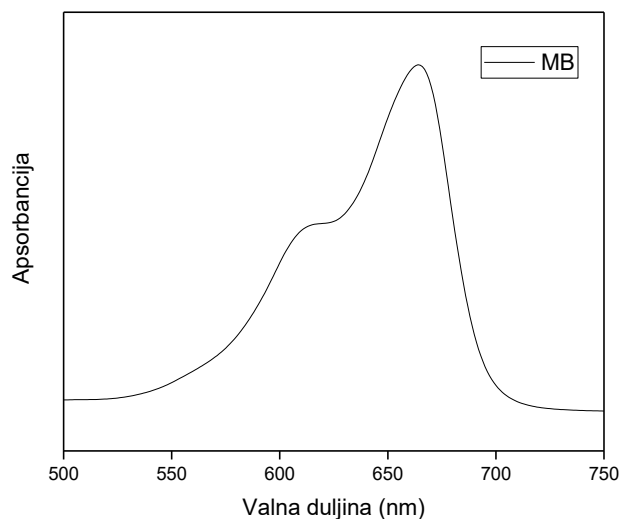
Iz **tablice 5** vidljivo je da najveću specifičnu površinu u odnosu na CeO<sub>2</sub> ima spoj Nd<sub>0,2</sub>. Najveći volumen pora ima uzorak Nd<sub>0,5</sub> a najmanji CeO<sub>2</sub>. Najveću veličinu pora ima spoj CeO<sub>2</sub> dok najmanju ima spoj Nd<sub>0,5</sub>. Također je važno napomenuti da ovi rezultati također odgovaraju i rezultatima IR spektroskopije i termičke analize spojeva, jer povećanjem specifične površine spojeva dolazi i do povećane adsorpcije vlage i karbonata iz zraka.

**Tablica 5.** Parametri dobiveni analizom specifične površine sintetiziranih HEO.

UZORAK	BET specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Volumen pora (cm <sup>3</sup> /g)	Veličina pora (nm)
Nd <sub>0,2</sub>	41,129	0,137	3,83
Nd <sub>0,3</sub>	29,449	0,119	4,86
Nd <sub>0,4</sub>	33,979	0,133	4,88
Nd <sub>0,5</sub>	33,946	0,151	3,42
CeO <sub>2</sub>	21,511	0,065	12,08

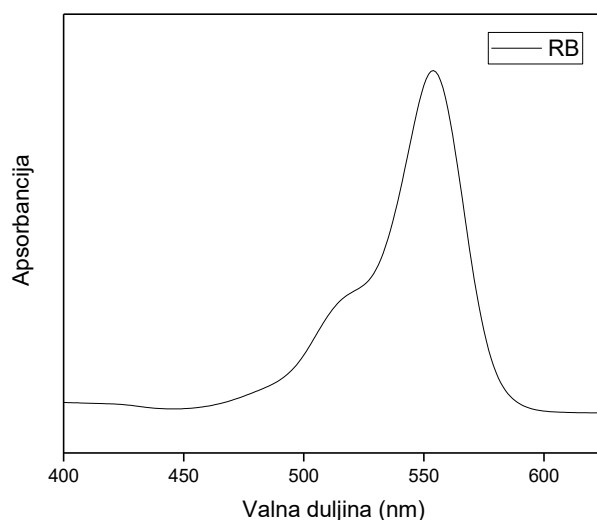
#### 5.6. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih spojeva

UV/VIS spektri organskih bojila MM i RB prikazani su na **slikama 27 i 28**.



**Slika 27.** UV/VIS spektr za organsku boju metilensko modri.





**Slika 28.** UV/VIS spektar za organsku boju rodamin B.

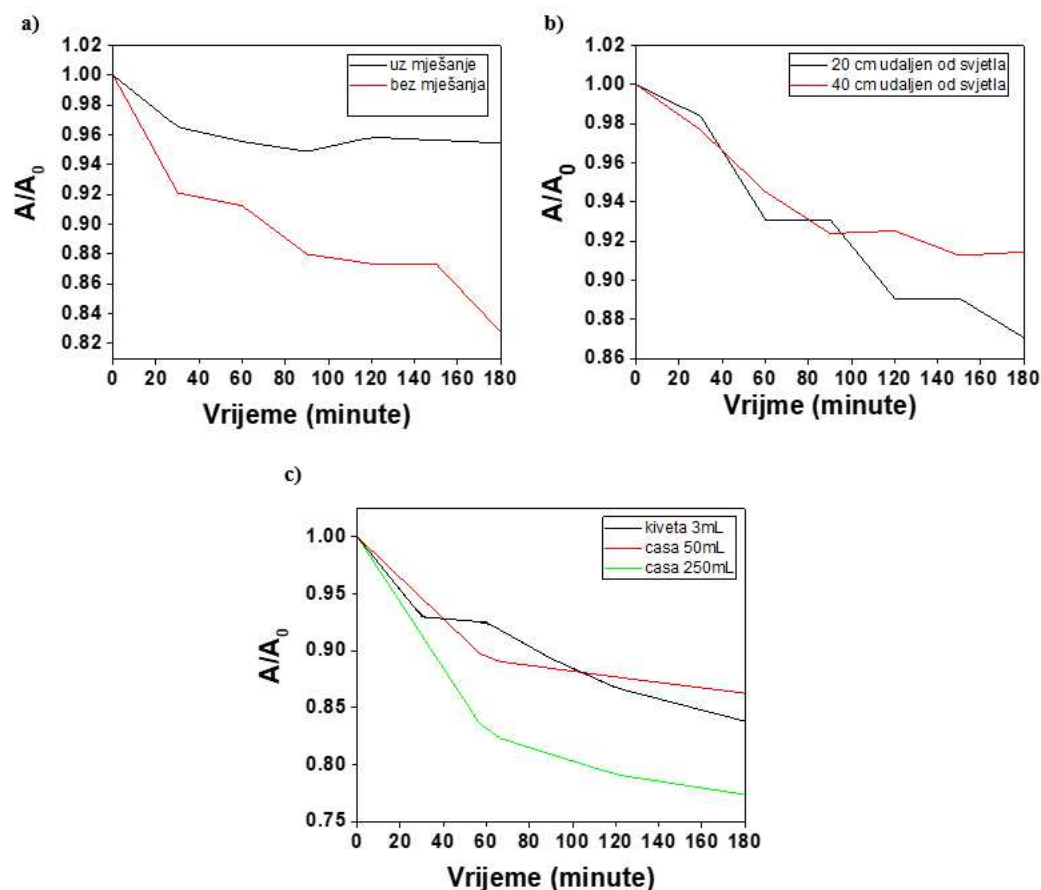
Pri maksimalnim vrijednostima valnih duljina praćena je promjena apsorbancije u ovisnosti o vremenu. Organska bojila (bez dodatka HEO) pod izvorom svjetla A i B minimalno se razgrađuju (1 %).

#### 5.6.1. Rezultati modifikacije metode na fotokatalitičku aktivnost

Kako utjecaj miješanja pomoću magnetske miješalice utječe na fotokatalitičku aktivnost spoja  $\text{Nd}_{0,2}$  može se vidjeti na **slici 24a**. Iz **tablice 6** vidljivo je da prilikom miješanja pomoću magnetske miješalice dolazi do slabije razgradnje. Zbog ovog rezultata zaključeno je da se daljnje analize mogu provoditi bez direktnog miješanja na magnetskoj miješalici.

Utjecaj udaljenosti izvora svjetlosti na fotokatalitičku aktivnost može se vidjeti na **slici 24b**. Fotokatalitička aktivnosti spoja izraženija je na manjim udaljenostima od uzorka (**Tablica 6**). Zbog ovog rezultata sva mjerenja koja su napravljena s izvorom svjetlosti A rađena su na udaljenosti 20 cm od površine uzoraka.

Promatrajući **sliku 24c** vidljivo je kako se povećanjem osvijetljene površine (koristeći veću čašu) povećava učinak fotokatalitičke aktivnosti. Zbog ograničenog vremena i velike količine uzoraka odlučeno je raditi ostala mjerenja pomoću kiveta. Korištenjem čaša kao nosača uzorka, dnevno bi se analizirala fotokatalitička svojstva 2–3 uzorka, a uz pomoć kivete kao nosača uzorka bilo je moguće napraviti analize i do 16 uzoraka. Vidljivo je povećanje katalitičke učinkovitosti kada se koristi čaša umjesto kiveze za nosač uzorka, ali povećanje katalitičke učinkovitosti nije dovoljno veliko da bi se odlučili zamijeniti kivete čašom (**Tablica 6**).



Slika 29. Parametri koji utječu na fotokatalitičku aktivnosti:

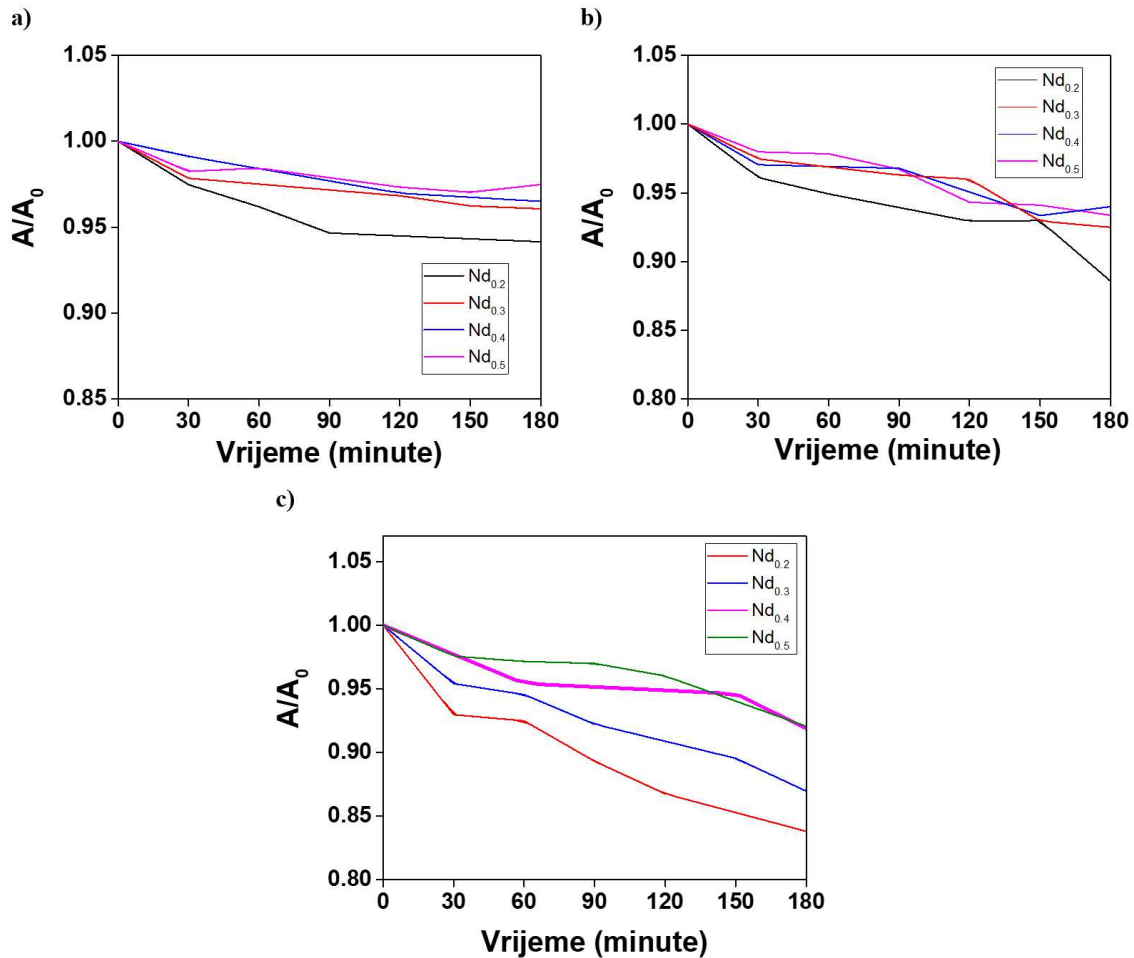
a) utjecaj miješanja; b) utjecaj udaljenosti izvora svjetla i c) promjena površine nosača uzorka.

Tablica 6. Prikaz rezultata modifikacije metode.

		$A/A_0$ / %
<b>Uz miješanje na magnetskoj miješalici</b>		4,56
<b>Bez miješanja na magnetskoj miješalici</b>		17,23
<b>Udaljenost izvora svjetlosti</b>	20 cm	12,93
	40 cm	8,56
<b>Nosač uzorka</b>	Kiveta (3 mL)	16,20
	Čaša (50 mL)	13,74
	Čaša (250 mL)	22,64

### 5.6.2. Rezultati fotokatalitičke analize

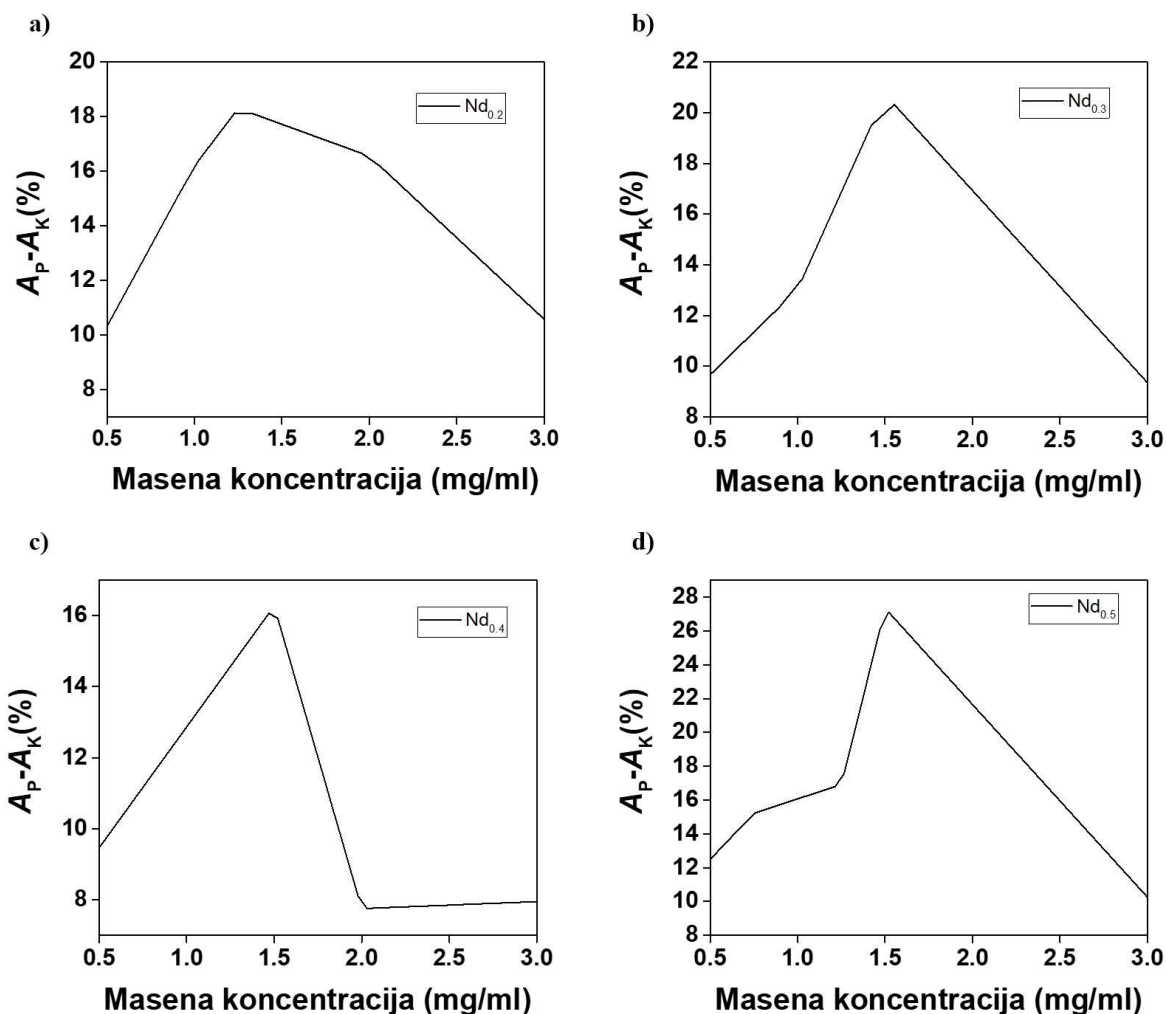
Promjena koncentracije organskog bojila MM utječe na fotokatalitičku aktivnost spojeva te se može vidjeti na **slici 30**. Smanjenjem koncentracija MM dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti svih spojeva. Sva ostala mjerenja fotokatalitičke aktivnosti rađena su pri najnižoj koncentraciji MM ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L).



**Slika 30.** Utjecaj koncentracije MM na fotokatalitičku aktivnost:

a)  $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ; b)  $c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  i c)  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

Promjena masene koncentracije spojeva ( $\gamma = 0,5 \text{ mg/mL}$ ,  $\gamma = 0,75 \text{ mg/mL}$ ,  $\gamma = 1 \text{ mg/mL}$ ,  $\gamma = 1,25 \text{ mg/mL}$ ,  $\gamma = 1,5 \text{ mg/mL}$ ,  $\gamma = 2 \text{ mg/mL}$  i  $\gamma = 3 \text{ mg/mL}$ ) djeluje na fotokatalitičku aktivnost, što se može vidjeti iz **slike 31**. Spoj  $Nd_{0.2}$  ima dobru fotokatalitičku aktivnost pri širem rasponu masenih koncentracija, za razliku od spojeva  $Nd_{0.3}$  i  $Nd_{0.5}$  čija fotokatalitička aktivnost je najaktivnija pri točno određenoj masenoj koncentraciji i nakon te koncentracije fotokatalitička aktivnost značajno opada. Najmanju fotokatalitičku aktivnost pokazuje uzorak  $Nd_{0.4}$ .

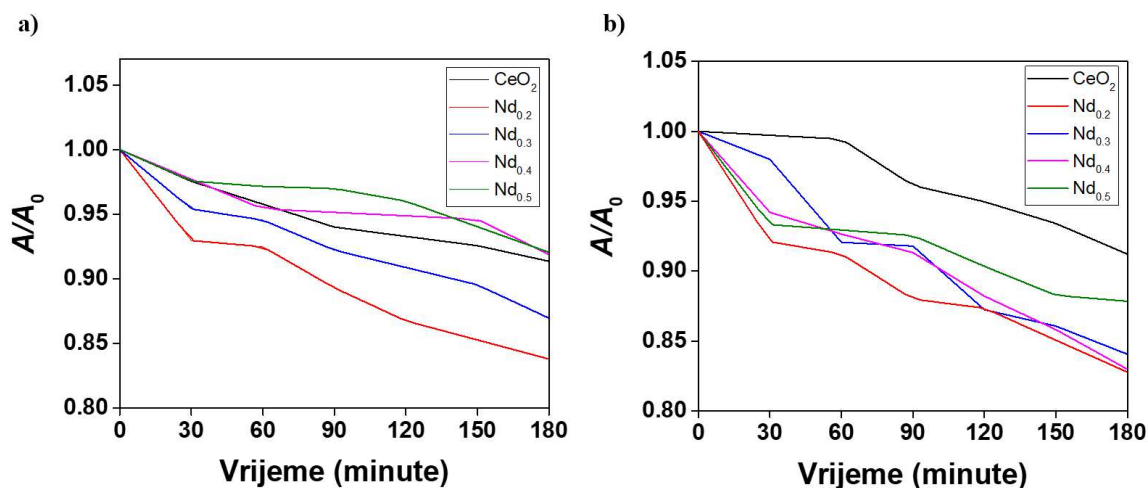


**Slika 31.** Utjecaj masene koncentracije spoja: a) Nd<sub>0,2</sub>; b) Nd<sub>0,3</sub>; c) Nd<sub>0,4</sub> i d) Nd<sub>0,5</sub> na fotokatalitičku aktivnost.

Promjena izvora svjetla utječe na fotokatalitičku aktivnost svih sintetiziranih spojeva i čistog CeO<sub>2</sub> (referentni materijal) na razgradnju MM, što se može vidjeti na **slici 32**. Spojevi Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> i čisti CeO<sub>2</sub> pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost kada su osvijetljeni izvorom svjetla B (**Tablica 7**).

Uspoređujući fotokatalitičku aktivnost spojeva i čistog CeO<sub>2</sub>, vidljivo je da su za izvor svjetla B svi sintetizirani spojevi (Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub>) pokazali bolju fotokatalitičku aktivnost od one koju pokazuje čisti CeO<sub>2</sub> (**Tablica 7**).

Fotokatalitička aktivnost spojeva i čistog CeO<sub>2</sub> za izvor svjetla A pokazuje da sintetizirani spojevi Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub> imaju bolju fotokatalitičku aktivnost od čistog CeO<sub>2</sub>, dok sintetizirani spojevi Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> imaju slabiju fotokatalitičku aktivnost od čistog CeO<sub>2</sub> (**Tablica 7**).



**Slika 32.** Utjecaj promjene izvora svjetla na fotokatalitičku aktivnost svih spojeva korištenjem a) izvora svjetla A i b) izvora svjetla B.

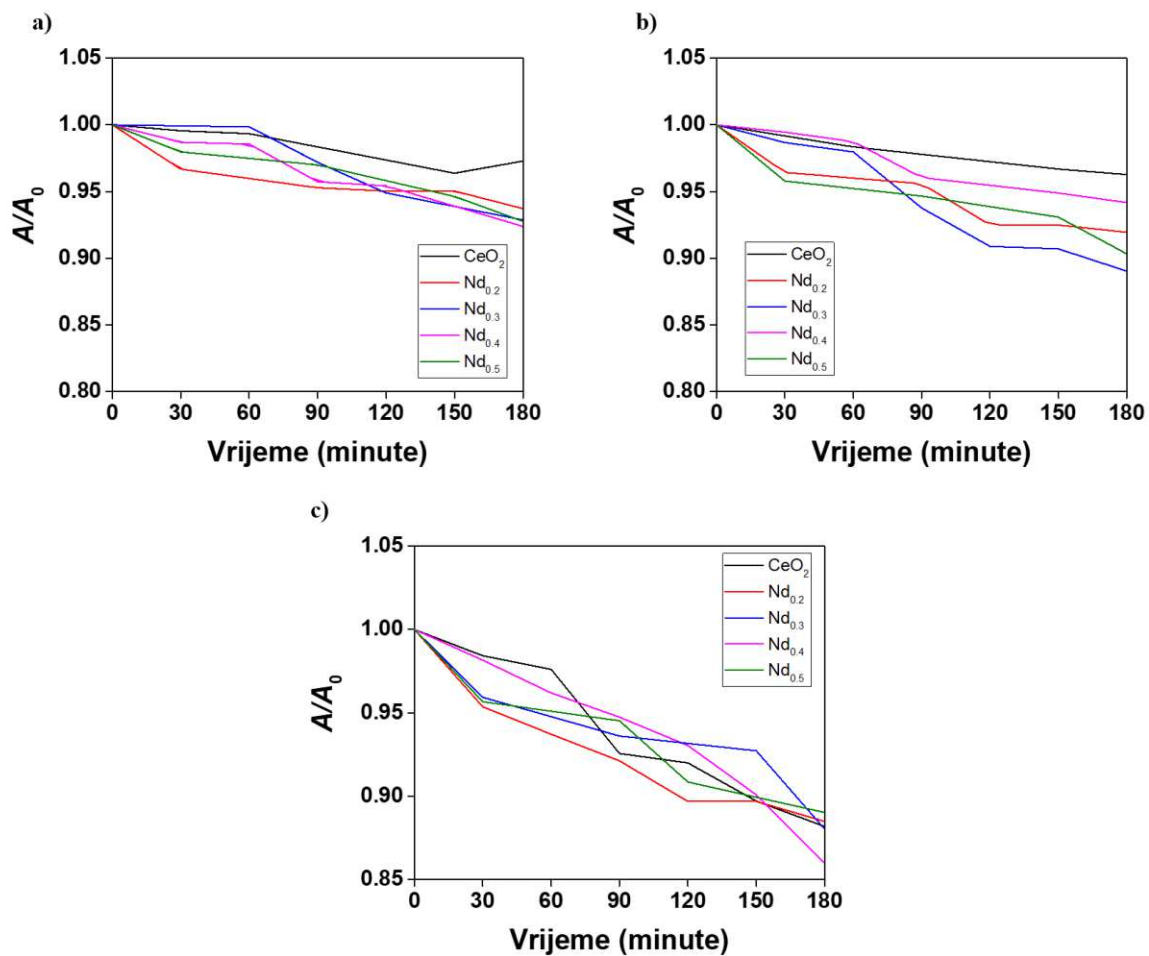
**Tablica 7.** Prikaz rezultata fotokatalitičke aktivnosti za HEO i CeO<sub>2</sub>.

	CeO <sub>2</sub>	Nd <sub>0,2</sub>	Nd <sub>0,3</sub>	Nd <sub>0,4</sub>	Nd <sub>0,5</sub>
<b>Izvor svjetla A</b>	8,64%	16,20%	13,04%	8,11%	7,95%
<b>Izvor svjetla B</b>	8,79%	17,23%	15,95%	17,03%	12,16%

Uspoređujući fotokatalitičku aktivnost svih spojeva i čistog CeO<sub>2</sub> za mjerenja koja su rađena s organskim bojilom RB vidljivo je da su za izvor svjetla A i B svi sintetizirani spojevi (Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub>) pokazali bolju fotokatalitičku aktivnost od one koju pokazuje čisti CeO<sub>2</sub> (Slike 33 , tablica 8). Fotokatalitička aktivnost svih spojeva viša je pri izvoru svjetla B. Fotokatalitičku aktivnost spojeva Nd<sub>0,2</sub>, Nd<sub>0,3</sub>, Nd<sub>0,4</sub>, Nd<sub>0,5</sub> i čistog CeO<sub>2</sub> za razgradnju RB s dodatkom kokatalizatora H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, za izvor svjetla B, pokazuje da sintetizirani spojevi Nd<sub>0,3</sub> i Nd<sub>0,4</sub> pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost od one koju pokazuje čisti CeO<sub>2</sub>, ali zato sintetizirani spojevi Nd<sub>0,2</sub> i Nd<sub>0,5</sub> pokazuju slabiju fotokatalitičku aktivnost od čistog CeO<sub>2</sub> (Tablica 8).

**Tablica 8.** Prikaz promjene apsorbancije za RB.

	CeO <sub>2</sub>	Nd <sub>0,2</sub>	Nd <sub>0,3</sub>	Nd <sub>0,4</sub>	Nd <sub>0,5</sub>
<b>Izvor svjetla A</b>	2,72%	6,29%	7,14%	7,62%	7,24%
<b>Izvor svjetla B</b>	3,73%	8,06%	10,97%	5,83%	9,68%
<b>Izvor svjetla B + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	11,82%	11,51%	11,97%	14,04%	10,98%



**Slika 33.** Utjecaj promjene izvora svjetla na fotokatalitičku aktivnost svih spojeva korištenjem a) izvora svjetla A b) izvora svjetla B c) izvora svjetla B +  $H_2O_2$ .

Promjena organskog bojila utječe na fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih spojeva i čistog  $CeO_2$  što je vidljivo iz **slike 32** i **slike 33**. Usporedbom podataka iz **tablice 7** i **tablice 8** vidljivo je da je fotokatalitička aktivnost svih sintetiziranih spojeva viša za MM.

## 6. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirana četiri spoja visokoentropijskih oksida s različitim udjelom neodimija u osnovi  $\text{CeO}_2$  koristeći modificiranu sol-gel sintezu s limunskom kiselinom. Ova sintetska metoda je jednostavna, brza i prihvatljiva za okoliš. Strukturna analiza sintetiziranih spojeva pokazala je da su sintetizirani spojevi fazno čisti i da imaju fluoritnu strukturu cerija. Uz pomoć Taucove metode izračunat je energijski procjep koji je pokazao da spoj  $\text{Nd}_{0,2}$  ima najmanji energijski procjep, te raste s porastom udjela neodimija. Analizom specifične površine i poroznosti sintetiziranih visokoentropijskih oksida može se zaključiti da se radi o mezoporoznim materijalima (2 - 50 nm) od kojih  $\text{Nd}_{0,2}$  ima najvišu specifičnu površinu (41,129  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Za potrebe ovog rada osmišljena je i provjerena modifikacija metode za određivanje fotokatalitičke aktivnosti. UV/Vis spektroskopijom je utvrđeno da sintetizirani spojevi visokoentropijskih oksida imaju fotokatalitičku aktivnost višu od  $\text{CeO}_2$ . Trenutna ispitivanja nisu pokazala kako udio neodimija utječe na fotokatalitičku učinkovitost, ali su evidentirana različita strukturna i optička svojstva. Trenutna istraživanja su pokazala da najbolju fotokatalitičku aktivnost ima uzorak  $\text{Nd}_{0,2}$  pri većini ispitanih uvjeta.

## 7. POPIS LITERATURE

- [1] S. H. Albedwawi, A. Alaberi, G. N. Haidemenopoulos, K. Polychronopoulou, *High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review. Materials & Design*, **2021**, *202*, 109534.
- [2] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta, *Chapter 6 – Photocatalysis. // Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, (Eds.: Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta) Academic Press, **2018**, 135-175.
- [3] D. Tatar, H. Ullah, M. Yadav, J. Kojčinović, S. Šarić, I. Szenti, T. Skalar, M. Finšgar, Mi Tian, Á. Kukovecz, Z. Kónya, A. Sági, I. Djerdj, High-Entropy Oxides: A New Frontier in Photocatalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2024**, *16*, 29946-29962.
- [4] Zhang, Yong. *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*, Springer, **2019**, 7-79
- [5] S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, K. Edalati, *High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. Materials Science and Engineering*, **2021**, *146*, 100644.
- [6] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee, *9 - High-entropy ceramics // High-Entropy Alloys, Elsevier*, **2019**, 165-176.
- [7] Z. Wang, ZT. Li, SJ. Zhao, High-entropy carbide ceramics: a perspective review. *Tungsten* **3**, **2021**, 131–142.
- [8] L. Feng, W. G. Fahrenholtz, D. W. Brenner, High-Entropy Ultra-High-Temperature Borides and Carbides: A New Class of Materials for Extreme Environments. *Annual review of materials research*, **2021**, *51*, 165-185.
- [9] Y. Zheng, M. Zou, W. Zhang Electrical and thermal transport behaviours of high-entropy perovskite thermoelectric oxides. *J Adv Ceram*, **2021**, *10*, 377–384.
- [10] I. Hussain, C. Lamiel, M. Ahmad, Y. Chen, S. Shuang, M. Sufyan Javed, Y. Yang, K. Zhang, High entropy alloys as electrode material for supercapacitors: A review. *Journal of Energy Storage*, **2021**, *44*, Part A.
- [11] Sarkar, A., Velasco, L., Wang, High entropy oxides for reversible energy storage. *Nat Commun* **9**, **2018**, 3400.
- [12] Zhang, Rui-Zhi & Reece, Michael, Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, *7*.
- [13] Y. Wang, J. Mi, Z. Wu, Recent status and challenging perspective of high entropy oxides for chemical catalysis. *Chem Catalysis*, **2022**, *2*, 1624-1656.



- [14] J. Gild, M. Samiee, J. L. Braun, T. Harrington, H Vega, P. E. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo, High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, **2018**, *38*, 3578-3584.
- [15] Z. Liu, Y. Liu, Y. Xu, H. Zhang, Z. Shao, Z. Wang, H. Chen, Novel high-entropy oxides for energy storage and conversion: From fundamentals to practical applications. *Green Energy & Environment*, **2023**, *8*, 1341-1357.
- [16] M.A.G. Andreoli, C.B. Smith, M. Watkeys, J.M. Moore, L.D. Ashwal, R.J. Hart, The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa; implications for REE-Th-Cu mineralisation in charnockite-granulite terranes. *Economic Geology*, **1994**, 994–1016.
- [17] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, **2019**, *10*, 1285-1303.
- [18] Science notes. URL: <https://sciencenotes.org/rare-earth-elements/> (11.7.2024.)
- [19] P.K. Saraswati, Foraminiferal Micropaleontology for Understanding Earth's History. *Elsevier*, **2021**, *130*, 181-236.
- [20] Britannica URL: <https://www.britannica.com/science/neodymium> (11.7.2024)
- [21] L. Omodara, S. Pitkäaho, E.M. Turpeinen, P. Saavalainen, K. Oravisjärvi, R.L. Keiski, Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, *236*.
- [22] F. Jović, V. Tomašić, *Kemija u industriji*, **2001**, 387- 403.
- [23] S. Nundy, D. Tatar, J. Kojčinović, H. Ullah, A. Ghosh, T. Mallick, R. Meinus, B. Smarsly, A. Tahir, I. Djerdj, Bandgap Engineering in Novel Fluorite-Type Rare Earth High-Entropy Oxides (RE-HEOs) with Computational and Experimental Validation for Photocatalytic Water Splitting Applications. *Advanced Sustainable Systems*, **2022**.
- [24] M. Ermrich, D. Opper, XRD for the analyst, PANalytical GMMH, *Kassel*, **2011**.
- [25] L. G. Wade, *Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb*, **2017**, 506-697.
- [26] MM Blum, H. John, Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Test Anal.* **2012**, 51.
- [27] R. Bottom, *Thermogravimetric Analysis Principles and Applications of Thermal Analysis*, **2008**, 87-118.
- [28] Libre Text chem URL:  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Kinetics/02%3A\\_R](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/02%3A_R)

reaction\_Rates/2.01%3A\_Experimental\_Determination\_of\_Kinetics/2.1.05%3A\_Spectrophotometry (28.6.2024.)

[29] P. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry. *Marcel Dekker, Inc.*, New York, **1986**.

[30] S. Storck, H. Bretinger, W. F Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 179, 137-146.