

# Modificirana sol-gel sinteza i karakterizacija cerijevo(IV) oksida dopiranog niklom

---

**Gostić, Vedran**

**Undergraduate thesis / Završni 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:182:923043>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-22**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Vedran Gostić

**MODIFICIRANA SOL–GEL SINTEZA I  
KARAKTERIZACIJA CERIJEVOG(IV)  
OKSIDA DOPIRANOG NIKLOM**

Završni rad

Osijek 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Vedran Gostić

**MODIFICIRANA SOL–GEL SINTEZA I  
KARAKTERIZACIJA CERIJEVOG(IV)  
OKSIDA DOPIRANOG NIKLOM**

Završni rad

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Osijek 2024.

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

Naziv studija: Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Anorganska kemija

**MODIFICIRANA SOL–GEL SINTEZA I KARAKTERIZACIJA CERIJEVOG(IV)  
OKSIDA DOPIRANOG NIKLOM  
VEDRAN GOSTIĆ**

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

**Mentor:** prof. dr. sc. Igor Đerđ

**Sažetak:** Cerij je vrlo reaktivan element koji je sklon reagiranju sa kisikom na zraku formirajući cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ . Svojstva cerija usko su povezana sa njegovom elektronskom konfiguracijom  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ , gdje se cerij nalazi ili u  $\text{Ce}^{3+}$  ili u  $\text{Ce}^{4+}$  stanju, što utječe na njegovu sposobnost skladištenja kisika u strukturi cerijevog(IV) oksida. Zbog svojih svojstava, ima sve širu uporabu u područjima poput magnetizma gdje se koristi kao trajni magnet, dok se u komercijalne svrhe koristi u lakozapaljivim legurama sa željezom (njem. *Mischmetall*) prisutnim u raznim upaljačima i svjetiljkama. Termička stabilnost cerijeva(IV) oksida razlog je primjene u heterogenim katalizatorima gdje se njegova svojstva i termička stabilnost mogu dodatno poboljšati dopiranjem s drugim elementima poput mangana, nikla, bakra ili gadolinija. Cerijev(IV) oksid predstavlja ekološku i jeftiniju alternativu skupljim elementima koji se koriste u katalizatorima poput platine, zlata i dr. U ovom radu proučavan je utjecaj dopiranja cerijeva(IV) oksida niklom na njegova svojstva. Modificiranom sol-gel sintezom, pripravljeno je pet spojeva cerijeva(IV) oksida dopiranih s različitim udjelima nikla od 16 % do 20 % koji su karakterizirani rendgenskom difrakcijom u prahu i termogravimetrijskom analizom.

**Ključne riječi :** *cerijev(IV) oksid, dopiranje, katalizator, nikal*

**Jezik izvornika:** hrvatski jezik

**Diplomski rad obuhvaća:** 32 stranice, 17 slika, 4 tablice, 33 literaturna navoda

**Rad prihvaćen:** 2. 9. 2024.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:**

1. doc. dr. sc. Anamarija Stanković, predsjednica

2. prof. dr. sc. Igor Đerđ, mentor i član

3. doc. dr. sc. Ana Amić, članica

4. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, zamjena člana

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

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

University name: **University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek** – Department of **Chemistry**

Name of study programme: **University Undergraduate study programme in Chemistry**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific branch:** Inorganic chemistry

**MODIFIED SOL–GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL  
DOPED CERIUM(IV) OXIDE  
VEDRAN GOSTIĆ**

**The paper was created on:** University of Osijek – Department of Chemistry

**Supervisor:** PhD., full prof., Igor Đerđ

**Abstract:** Cerium is a rare earth element that is highly reactive with a tendency to react with oxygen in the air to form cerium(IV) oxide, CeO<sub>2</sub>. The properties of cerium are closely related to its electronic configuration [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>, as cerium can exist either in the Ce<sup>3+</sup> or the Ce<sup>4+</sup> states, affecting its ability to store oxygen in the crystal structure of cerium(IV) oxide. Owing to these properties, cerium has seen increasingly diverse applications in areas such as magnetism where it is used as a permanent magnet, but also in commercial applications where it is found in ignitable alloys paired with iron (*De. Mischmetall*) which is present in various lighters and lamps. Cerium(IV) oxide is also being used in heterogeneous catalysis, where its thermal stability can be further enhanced via doping with other elements such as manganese, nickel, copper, or gadolinium. Cerium(IV) oxide, being a fairly common element, represents an environmentally friendly and cost-effective alternative to more expensive elements traditionally found in catalysts. In this paper, the effects of doping cerium(IV) oxide with nickel were studied. Five compounds of cerium(IV) oxide doped with varying nickel contents, from 16 % to 20 %, were synthesized using modified sol-gel synthesis and characterized using X-ray powder diffraction, as well as thermogravimetric analysis.

**Keywords:** *ceria, doping, catalyst, nickel*

**Original language:** Croatian language

**Thesis includes:** 32 pages, 17 figures, 4 tables, 33 references

**Thesis accepted:** 2. 9. 2024.

**Reviewers:**

1. PhD., assistant prof., Anamarija Stanković, chairman
2. PhD., full prof., Igor Đerđ, mentor and member
3. PhD., assistant prof., Ana Amić, member
4. PhD., associate prof., Tomislav Balić, alternate member

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

## **ZAHVALA**

*Htio bih se zahvaliti prof. dr. sc. Igoru Derđu na danoj prilici. Posebno se zahvaljujem laborantu Stjepanu Šariću za dostupnost, pomoć i dane savjete pri izradi završnog rada.*

# SADRŽAJ

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1. UVOD</b> .....                                                       | 1  |
| <b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....                                        | 3  |
| 2.1. Lantaniodna kontrakcija .....                                         | 3  |
| 2.2. Fluoritna struktura cerijevih oksida.....                             | 3  |
| 2.3. Cerijev(IV) oksid.....                                                | 4  |
| 2.3.1 Dopiranje cerijevog(IV) oksida.....                                  | 7  |
| 2.4. Cirkonij.....                                                         | 7  |
| 2.5. Nikal .....                                                           | 8  |
| 2.6. Sol–gel sinteza.....                                                  | 9  |
| 2.7. Braggov zakon rendgenske difrakcije .....                             | 10 |
| 2.8. Eksperimentalne metode istraživanja .....                             | 11 |
| 2.8.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....                             | 11 |
| 2.8.2. Rendgenska difrakcija u prahu .....                                 | 12 |
| 2.8.3. Rendgenska difrakcija na monokristalu .....                         | 13 |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                                        | 15 |
| 3.1. Kemikalije i pribor .....                                             | 15 |
| 3.2. Sinteza .....                                                         | 15 |
| 3.3. Metoda termogravimetrijske analize .....                              | 17 |
| 3.4. Metoda rendgenske difrakcije u prahu .....                            | 17 |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....                                       | 18 |
| 4.1. Rezultati termogravimetrijske analize.....                            | 18 |
| 4.2. Rezultati rendgenske difrakcije u prahu .....                         | 19 |
| <b>5. ZAKLJUČAK</b> .....                                                  | 22 |
| <b>6. POPIS LITERATURE</b> .....                                           | 24 |
| <b>7. PRILOG</b> .....                                                     | 26 |
| 7.1. Difraktogrami 5%, 10 % i 15 % CeO <sub>2</sub> dopiranog niklom ..... | 26 |

# 1. UVOD

Cerij je 26. najdostupniji element od svih kemijskih elemenata koji je u zemljinoj kori prisutan u koncentraciji od 66 ppm u rudama kao što su monazit i bastnezit te je nazvan po patuljastom planetu Ceresu. Pripada skupini lantanoida te ima dualnu valentnu prirodu, odnosno elektronska konfiguracija cerija može varirati između  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  stanja [1].

Elektronska konfiguracija cerija u osnovnom stanju je  $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$  te je vrlo elektropozitivan element koji lako donira svoja tri valentna elektrona. Upravo zbog tog svojstva, kao i u većini ostalih lantanoida, trovalentno stanje je najstabilnije stanje, odnosno  $[Xe] 4f^1$  konfiguracija. Cerij je iznimka trovalentnosti lantanoida jer je energija njegove 5d orbitale vrlo slična energiji 4f orbitale zbog čega se pod određenim uvjetima cerij može lako reducirati u  $Ce^{3+}$ . U svom tetravalentnom stanju posjeduje elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog plina ksenona, zbog čega je cerij također stabilan u  $Ce^{4+}$  stanju [2]. Cerijev(IV) oksid, kemijske formule  $CeO_2$ , najstabilniji je oksid cerija te se u rudama najčešće nalazi u tom obliku. Zbog relativno velikog ionskog radijusa, najstabilnije komplekse formira sa N, O ili F ligandima, što mu omogućava sposobnost skladištenja i oslobađanja kisika. U reducirajućim uvjetima, cerijev(IV) oksid otpušta kisik, formirajući reducirani cerijev(III) oksid,  $Ce_2O_3$ , koji u oksidirajućim uvjetima može iznova oksidirati u cerijev(IV) oksid. Ova reverzibilna reakcija između  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  iona unutar kristalne rešetke oksida ne narušava samu kubičnu rešetku te omogućava kisiku da se slobodno kreće unutar same rešetke formirajući vakancije u koje se iznova može vezati kisik te oksidirati elementarni cerij u  $Ce^{4+}$  oksidacijsko stanje. Ovo jedinstveno svojstvo cerija temelj je katalizatorskih reakcija, gdje oslobađanje kisika katalizira oksidaciju hlapljivih organskih spojeva, čađi i toksičnih spojeva u ekološki prihvatljivije komponente [3,4].

Dopiranje cerijevog(IV) oksida raznim prijelaznim metalima promovira stvaranje dodatnih vakancija kisika kao i smanjenje energetske barijere za kretanje kisika kroz rešetku tako što metalni ion niže valencije zamjenjuje  $Ce^{4+}$  ion i stvara dodatnu vakanciju. Također, prilikom dopiranja cerijevog(IV) oksida dolazi do dodatne stabilizacije strukture [5]. U radu autora Kojčinović i sur.(2023) sintetiziran je  $CeNiO_3$ , cerijev(IV) oksid i niklov(II) oksid sol-gel metodom kako bi se analizira njihova struktura. Metodom rendgenske difrakcije zaključeno je da sintetizirani  $CeNiO_3$  posjeduje sličan difraktogram smjesi cerijevog(IV) oksida i niklovog(II) oksida na nanoskali. Uslijed detaljnije strukturne analize vidljivo je da spoj  $CeNiO_3$  najvjerojatnije postoji kao dvofazni sustav cerijevog(IV) oksida dopiranog niklom( $Ce_{1-x}Ni_xO_3$ ).



$x\text{Ni}_x\text{O}_2$ ) i niklovog(II) oksida(NiO).  $\text{CeNiO}_3$  pokazuje potencijal kao pristupačan katalizator, zbog čega se za učinkovitiju primjenu mora preciznije odrediti pri kojoj se koncentraciji dopiranog nikla niklov(II) oksid stvara kao odvojena sekundarna faza [6]. Dopiranje cerija elementima manjeg atomskog radijusa poput bakra pokazalo je pozitivan učinak na termičku stabilnost cerijevog(IV) oksida, Mužina(2022). Bakar, poput željeza, kobalta i nikla posjeduje sličan atomski radijus međusobne razlike od 0,002 nm zbog čega bi, u teoriji, dopiranje cerijevog(IV) oksida navedenim spojevima trebalo imati sličan utjecaj na stabilnost dopiranog cerijevog(IV) oksida [7,8].

U ovom radu, cerijev(IV) oksid dopiran je niklom u svrhu određivanja točne koncentracije nikla pri kojemu se niklov(II) oksid počinje stvarati kao druga faza uz  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ , uz određivanje stabilnosti strukture i poboljšanja katalitičkih svojstava. Sintetizirano je pet spojeva cerijevog(IV) oksida ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ,  $x=0,16 - 0,20$ ) dopiranog niklom te su pripremljeni spojevi karakterizirani rendgenskom difrakcijom u prahu i termogravimetrijskom analizom.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Lantaniodna kontrakcija

Trend atomskog radijusa u periodnom sustavu elemenata generalno opada s lijeva na desno kroz periodu dok raste spuštajući se niz skupinu. Atomski radijus smanjuje se kao posljedica povećanja broja protona u jezgri ( $Z$ ) jer se povećanjem broja protona povećava pozitivni naboj jezgre. Svako vezanje protona popraćeno je vezanjem jednog elektrona u valentnu ljusku koji su zasjenjeni elektronima u unutarnjim ljuskama od utjecaja nuklearne sile. Budući da broj elektrona u unutarnjim ljuskama ostaje isti, privlačna sila između jezgre i valentnih elektrona se povećava, rezultirajući u smanjenju atomskog radijusa [9,10].

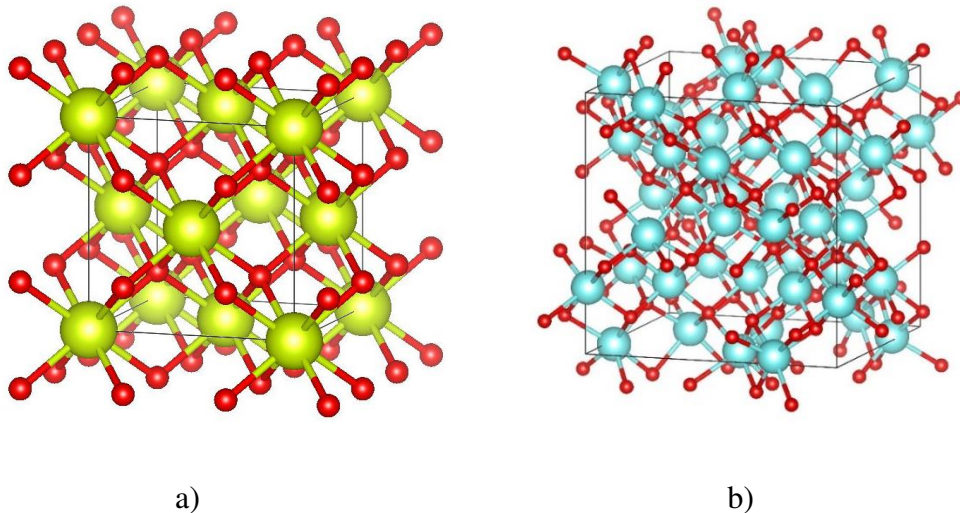
Lantanoidna kontrakcija odnosi se na puno veće smanjivanje atomskog radijusa nego očekivanog kod ostalih elemenata zbog tetraedarskog oblika  $f$  orbitala. Za razliku od  $s$  ili  $p$  orbitala,  $f$  orbitala je najmanje učinkovita u zasjenjenju ostalih prisutnih elektrona te se najveći padovi u radijusu događaju čim su dodani prvi  $f$  elektroni [9,10].

Lantanoidna kontrakcija doprinosi stabilizaciji  $Ce^{4+}$  iona jer se smanjivanjem ionskog radijusa u stvaranju kemijskih veza lako uključuje 4f elektron cerija [10].

### 2.2. Fluoritna struktura cerijevih oksida

Bitan koncept u razumijevanju svojstava cerijevog(IV) oksida i cerijevog(III) oksida, predstavlja fluoritna struktura. Nazvana po kalcijevom fluoridu,  $CaF_2$ , predstavlja bilo koju strukturu kompleksa  $MX_2$  dok struktura  $M_2X$  predstavlja antifuoritnu strukturu [8]. U kubičnoj kristalnoj strukturi  $CeO_2$  tipa fluorita, koordinacijski broj oksidnih aniona je četiri, dok je koordinacijski broj cerijevih kationa 8. Kristalna struktura cerijevog(IV) oksida i cerijevog(III) oksida prikazana je na slikama 1. i 2. pomoću programa VESTA (engl. *Visualization for electronic and structural analysis*, ver. 3.5.8.)

Istraživanja su pokazala da se povećanjem temperature ( $t < 600$  °C) povećava volumen  $CeO_2$  strukture kao i termalne vibracije kisikovih atoma u strukturi  $CeO_2$  što ih čini mobilnijim i sposobnim da lako difundiraju, odnosno ulaze ili izlaze iz strukture prilikom redukcije  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$ . Razlika u ionskim radijusima  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  iona također utječe na mobilnost atoma kisika [11-13].



**Slika 1.**

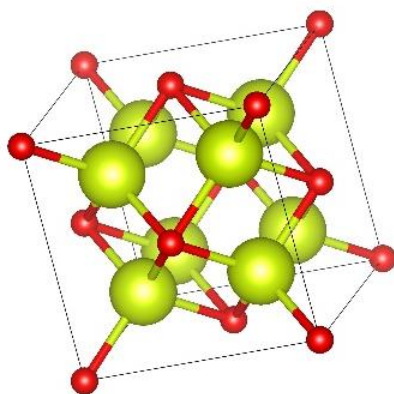
Pod a) Struktura cerijevog(IV) oksida tipa fluorita, atomi cerija označeni su žutom bojom, a kisika crvenom

Pod b) Struktura cerijevog(III) oksida tipa fluorita, atomi cerija označeni su plavom bojom

### 2.3. Cerijev(IV) oksid

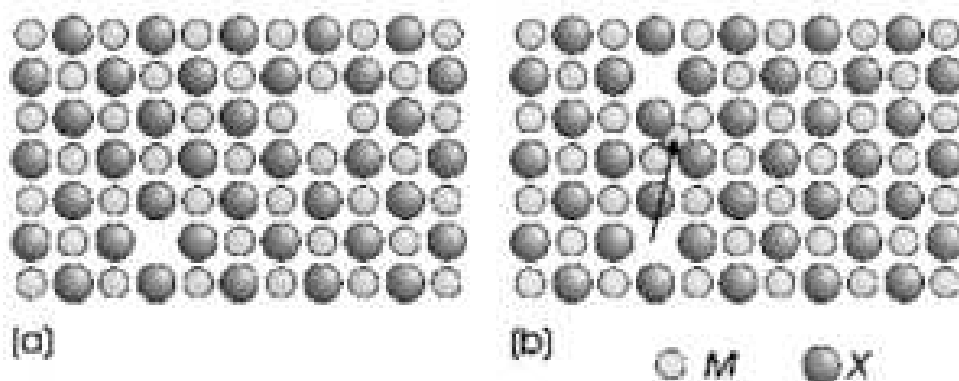
Cerijev(IV) oksid je kemijski spoj žuto-bijele boje sve značajnije prikladnosti u adsorbensima i katalizatorima kao posljedica njegove kristalne strukture. Može se odvojiti otapanjem monacitne rude u koncentriranoj sumpornoj kiselini,  $H_2SO_4$ , pri čemu nastaje kaša koja se pročišćava od ostatka sumporne i fosfatne kiseline te otapa u hladnoj vodi. Nakon otapanja, dodavanjem oksalne kiseline formiraju se oksalati koji se žaranjem prevode u okside. Za razliku od ostalih lantanoida, nastali  $CeO_2$  posjeduje kiseli karakter te se ne otapa u  $HNO_3$  zbog čega zaostaje kao samostalni talog bijele do žućkaste boje [14].

Kao posljedica dualne valentnosti cerija, vrlo je nestabilan na zraku te u reakciji s kisikom pri standardnim uvjetima stvara cerijev(IV) oksid,  $CeO_2$ , dok se u reducirajućim uvjetima formira  $Ce_2O_3$ . Cerijev(IV) oksid prisutan je u obliku plošno-centrirane kubične slagaline (Slika 2), prostorne grupe  $Fm-3m$ , u kojoj je cerijev kation koordiniran sa osam oksidnih aniona, dok je svaki anion koordiniran sa četiri kationa. Struktura posjeduje specifične oktaedarske vakancije koje se javljaju kao posljedica varirajućeg praznog ili zauzetog koordinacijskog mjesta na kisiku te su ključne za difundiranje kisikovih atoma kroz strukturu bez da je mijenjaju [15].



**Slika 2.** Struktura cerijevog(IV) oksida

Načini na koji se nastajanje kisikovih vakancija može prikazati u strukturi su preko strukturnih defekata, odnosno Schottky (Jednadžba 1.) i Frenkel defekata (Jednadžba 2. i 3.) koji se odnose na određene točkaste defekte na atomskoj skali u inače uređenim kristalima. Schottkyev defekt formira se odlaskom nabijenih iona iz svojeg mjesta u strukturi pod utjecajem toplinske energije. Za razliku od Schottkyevog defekta, Frenkelovim defektom ne dolazi do odlaska iona iz strukture, već se ion premješta na mjesto u strukturi koje je inače prazno (Slika 3). U slučaju Schottkyevog defekta, može se vidjeti da se nastoji očuvati neutralnost naboja kristalne strukture te je za svaku vakanciju X prisutna vakancija M, zbog čega spoj cerijev(IV) oksid ima kemijsku formulu:  $Ce_{1-x}O_2$ , gdje „x“ predstavlja nastalu vakanciju [16,17].



**Slika 3.** Prikaz Schottkyevog defekta(a) i Frenkelovog defekta(b) [17]

U strukturi cerijevog(IV) oksida postoje tri tipa defekta koji se mogu stvarati pod utjecajem toplinske energije te se mogu pisati navedenim jednadžbama:

1.  $Ce_{Ce} + 2O_o \leftrightarrow V_{Ce}^{''''} + 2V_o + CeO_2 \quad (\Delta E=3.53eV)$
2.  $Ce_{Ce} \leftrightarrow Ce_i^\bullet + V_{Ce}^{''''} \quad (\Delta E=11.11eV)$
3.  $O_o \leftrightarrow O_i^- + V_o \quad (\Delta E=3.2eV)$

Gdje  $Ce_{Ce}$ ,  $O_o$  predstavljaju kisik i cerij na svojim uobičajenim mjestima dok  $V_o$  i  $V_{Ce}^{''''}$  predstavljaju vakanciju kisika i vakanciju cerija. U slučaju Frenkelovog defekta,  $Ce_i^\bullet$  predstavlja cerij, a  $O_i^-$  kisikov ion u intersticijskom položaju.

Prema entalpiji jednadžbe 3, vidi se da je dominirajući anionski Frenkelov defekt koji dovodi do stvaranja katalitički bitnih kisikovih parova i vakancija prisutnih između atoma cerija u kristalnoj strukturi  $CeO_2$ . U standardnim uvjetima navedeni defekti prisutni su u malim koncentracijama, dok u reducirajućim plinovitim uvjetima poput onih u raznim motorima koncentracija defekata raste [18]. Frenkelovi ili Schottkeyevi defekti su u stehiometrijskim kristalima poput natrijevog klorida ili aluminijevog(III) oksida, prisutni u malim koncentracijama. S druge strane u spojevima čiji se sastav ne može predstaviti cjelobrojnim omjerima, kao što su cerijev(IV) oksida ili cirkonijev(IV) oksida,  $ZrO_2$ , koncentracija ovih defekata raste u reducirajućim uvjetima i porastom temperature [17,18].

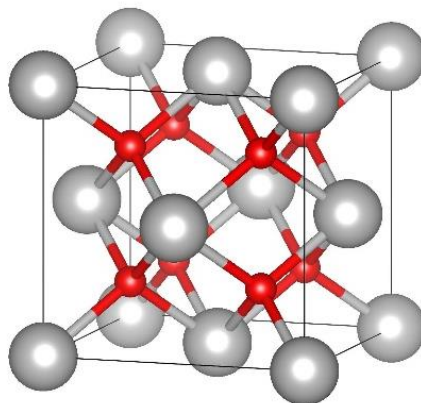
Zbog elektronske konfiguracije cerija i strukture cerijevog(IV) oksida, značajno područje primjene ovog spoja je u katalitičkim reakcijama gdje se oksidativna sposobnost cerija pokazala učinkovitim u smanjivanju emisije štetnih polutanata u procesu sagorijevanja goriva. Nepotpunim sagorijevanjem ugljikovodika dolazi do stvaranja kisikovih radikala, ugljikovog monoksida kao i raznih štetnih dušikovih oksida ( $NO_x$ ). Česti katalizatori koji se koriste u svrhu pretvaranja navedenih štetnih spojeva u manje štetne spojeve su platina, paladij i rodij koji svojom površinom i stabilnošću na visokim temperaturama pokazuju sposobnost zadržavanja radikala na površini kristalne strukture. Navedeni plemeniti metali su također vrlo oskudni metali, prisutni u zemljinoj kori od 0,06 ppb do 0,4 ppb što platinu čini više od milijun puta rjeđim elementom od cerija što predstavlja problem održivosti i proizvodnje novih katalizatora [19].

### 2.3.1 Dopiranje cerijevog(IV) oksida

Iako je čisti cerijev(IV) oksid relativno stabilan spoj zbog svoje fluoritne strukture, dugim izlaganjem visokim temperaturama ( $>800^{\circ}\text{C}$ ), poput onih u trosmjernim katalizatorima, mogu dovesti do aglomeracije čestica te smanjenja površine katalizatora. Smanjivanjem površine i nestajanjem kisikovih vakancija može doći do redukcije efekta katalizatora ili do njegove deaktivacije. Kako bi se povećala termalna stabilnost i sposobnost skladištenja kisika na visokim temperaturama, cerijev(IV) oksid se može dopirati različitim kationima prijelaznih metala, često s elementima koji imaju manji ionski radijus [20,21].

### 2.4. Cirkonij

Cirkonij je element četvrte skupine, elektronske konfiguracije  $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$ . Elementi poput cirkonija ili hafnija također podvrgavaju lantanoidnoj kontrakciji pa tako bez obzira što atomski broj posjeduje skok sa 40, u slučaju cirkonija, na 72 u slučaju hafnija, elementi imaju gotovo identične radijuse. Cirkonij je većinski prisutan u spojevima u stupnju oksidacije  $\text{Zr}^{4+}$  u obliku cirkonijevog(IV) oksida,  $\text{ZrO}_2$ , dok je manjinski prisutan u  $\text{Zr}^{3+}$  obliku kao npr.  $\text{ZrCl}_3$  koji vrlo lako oksidira u  $\text{Zr}^{4+}$  oblik. Čisti spojevi cirkonijevog(IV) oksida (Slika 4.) poznati su po vrlo visokom talištu ( $2700^{\circ}\text{C}$ ) te se koriste od izgradnje vatrostalne opeke do izgradnje nuklearnih reaktora. Upravo zbog vrlo visoke termičke stabilnosti kao i manjeg ionskog radijusa od cerija, spoj cerijevog(IV) oksida i cirkonijevog(IV) oksida,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  vrlo je privlačan za istraživanja. Kombinacijom dvaju spojeva, dolazi do poboljšanja katalitičke sposobnosti i stabilnosti cerijevog(IV) oksida pri visokim temperaturama jer se cirkonijevi ioni u strukturu cerijevog(IV) oksida ugrađuju bez izazivanja prevelikog strukturnog stresa [22,23].

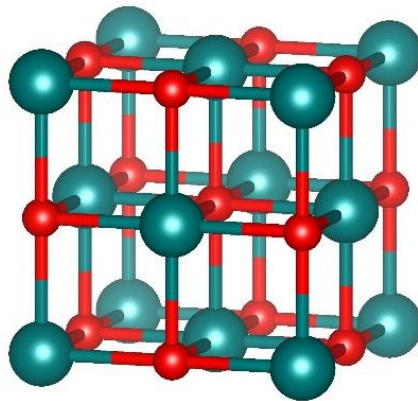


**Slika 4.** Struktura cirkonijevog(IV) oksida tipa fluorita

## 2.5. Nikal

Nikal je prijelazni element elektronske konfiguracije:  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Pripada skupini prijelaznih metala te je dio prikladno nazvane trijade željeza u koju pripadaju željezo, kobalt i nikal zbog svojih sličnih fizikalnih i kemijskih karakteristika. Sva tri elementa su karakteristični feromagnetici i lako formiraju okside. Spojevi nikla prisutni su većinom u  $\text{Ni}^{2+}$  stanju, poput niklovog(II) fluorida,  $\text{NiF}_2$  ili niklovog(II) oksida,  $\text{NiO}$  koji nastaje jakim zagrijavanjem, dok su  $\text{Ni}^{3+}$  spojevi vrlo nestabilni te se brzo raspadaju [24]. Nastajanje niklovog(II) oksida specifično je u kontekstu stabilnosti  $\text{CeO}_2$  pri čemu se prati postotak nikla u kojemu dolazi do stvaranja faze niklovog(II) oksida (Slika 5.).

Nikal se koristi već stoljećima u legurama poput nehrđajućeg čelika ili u kuproniklu, leguri koja sačinjava dio metalnih kovanica [26]. Katalizatori na bazi nikla poput Raney–nikla koriste se u organskoj kemiji kao i petrokemiji kako bi hidrogenirali nezasićene ugljikovodike. Nikal sam po sebi posjeduje strukture slične kobaltu, koji se također može koristiti kao katalizator ili kao dio vrlo čvrstih legura poput kobalt–kroma, Co–Cr [25, 26]. No, za razliku od kobalta, nikla u prirodi ima deset puta više nego kobalta, što ga čini ekonomski pristupačnijim [24].

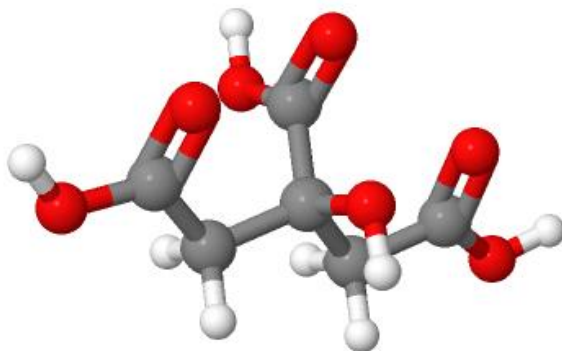


*Slika 5.* Kristalna struktura niklovog(II) oksida

## 2.6. Sol–gel sinteza

Sol gel sinteza je metoda kojom se sintetiziraju određeni materijali, poput oksida, tranzicijom iz sol faze u čvrstu gel fazu. „Sol“ faza bazira se na suspenziji čvrstih molekula veličine od 1–1000 nm u tekućini. Pri takvim dimenzijama dominiraju slabe međumolekulske sile te Brownovo gibanje, odnosno nasumično gibanje sitnih čestica suspendiranih u fluidu. Utjecajem Brownovog gibanja osigurava se reagiranje metalnog prekursora sa alkoksidnim ligandom stvarajući polimere reakcijama hidrolize i kondenzacije, odnosno „gel“ fazu [27]. Na krajnju strukturu utječu razni faktori, a jedan od bitnijih je pH vrijednost o kojima ovisi rast i struktura gel faze. Optimalno namješten pH ovisno o organskom prekursoru, osigurava potpunu deprotonaciju hidroksilne grupe u strukturi prekursora [28]. Sol–gel metoda pogotovo je prikladna za stvaranje oksidnih materijala jer dopant, kojeg možemo dodati u sol fazi na kraju, završava ravnomjerno raspoređen u krajnjoj strukturi [29].

Kao alkoksidni prekursor također se može koristiti limunska kiselina (Slika 6.) koja je jeftina i dostupna kemikalija. Ovakva metoda također je poznata kao citratna sol–gel sinteza. Prah metalnog oksida dobiva se pirolizom limunske kiseline zagrijavanjem na 300–400 °C, ovisno o metalnoj komponenti, u kontekstu ovog rada do 600 °C [28].

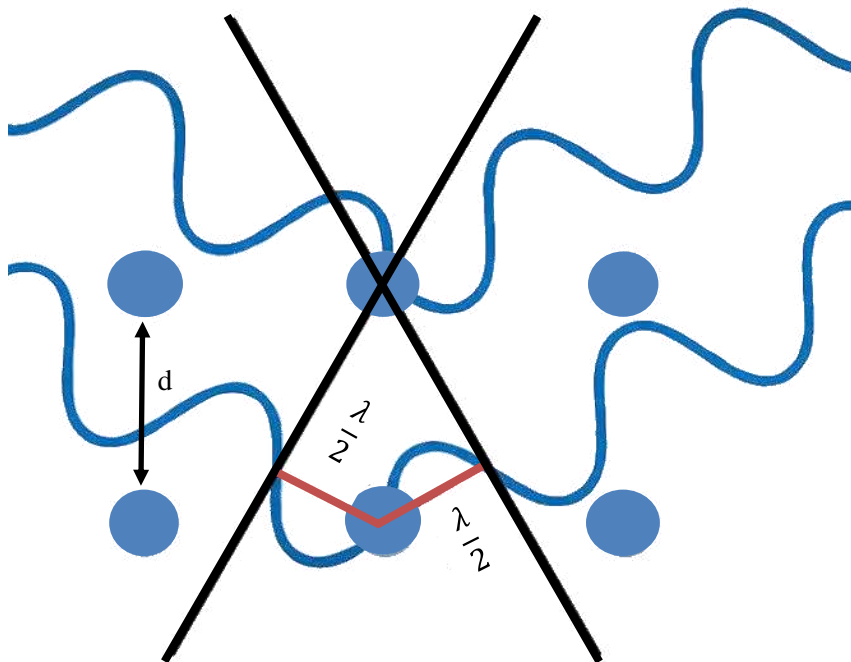


*Slika 6.* Struktura limunske kiseline (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)



## 2.7. Braggov zakon rendgenske difrakcije

U kristalnoj strukturi pravilni ponavljajući raspored atoma nazivaju se Braggove ravnine koje su odvojene jedna od druge udaljenošću  $d$ . Kada je jedna od tih ravnina izložena rendgenskoj zraci, ona nema dovoljnu energiju da uzrokuje oslobađanje elektrona zbog čega se ponovno emitira rendgenska zraka iste energije. Ova pojava naziva se elastično raspršenje. Braggov zakon govori da će dvije raspršene rendgenske zrake iz atoma u Braggovoj ravnini konstruktivno interferirati pod određenim kutevima što će uzrokovati amplifikaciju signala. Kut između upadne i raspršene zrake iznosi  $2\theta$ . Da bi došlo do konstruktivne interferencije rendgenskih zraka raspršeni val mora preći cijeli broj valnih duljina. Na slici 7. prikazan je put upadne i raspršene rendgenske zrake gdje val na upadnoj strani i na raspršenoj strani prijeđe pola valne duljine ( $\frac{\lambda}{2}$ ). Omjer  $\frac{1}{2}$  valne duljine i udaljenosti između dvije Braggove ravnine izražava se kao  $\sin\theta = \frac{\lambda/2}{d}$ . Preuređivanjem tog izraza dobiva se matematički izraz Braggovog zakona :  $n\lambda = 2d\sin\theta$  [31].



Slika 7. Shematski prikaz Braggovog zakona

## 2.8. Eksperimentalne metode istraživanja

### 2.8.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza, TGA (engl. *Thermogravimetric analysis*) je jedna od metoda karakterizacije spojeva mjerenjem promjena fizikalnih i kemijskih svojstava nekog sustava pod utjecajem visoke temperature. Postoje dvije glavne metode mjerenja fizikalno–kemijskih promjena: diferencijalna termalna analiza, DTA (engl. *Differential thermal analysis*) i termogravimetrijska analiza (TGA). U diferencijalnoj termalnoj analizi, mjere se temperaturne razlike između uzorka i inertnog referentnog materijala, gdje se preko razlike u temperaturi mogu odrediti tranzicije između faza. U termogravimetrijskoj analizi prati se promjena mase uzorka kao funkcija rastuće temperature. Prednosti ove metode su: visoka razlučivost, automatizacija i širok raspon temperature ili mase uzorka. Pri termogravimetrijskoj analizi zadaje se određena brzina pri kojoj temperatura raste, kao i atmosfera u kojemu će se zagrijavanje odvijati, dok se svaka promjena mase prati vagom u uređaju. Atmosfera može biti inertna (zagrijavanje u dušiku,  $N_2$ ), oksidirajuća (zagrijavanje u kisiku,  $O_2$ ) ili reducirajuća (zagrijavanje u vodiku,  $H_2$ ) [30]. Na slici 8. prikazan je uređaj za TGA korišten u eksperimentu.

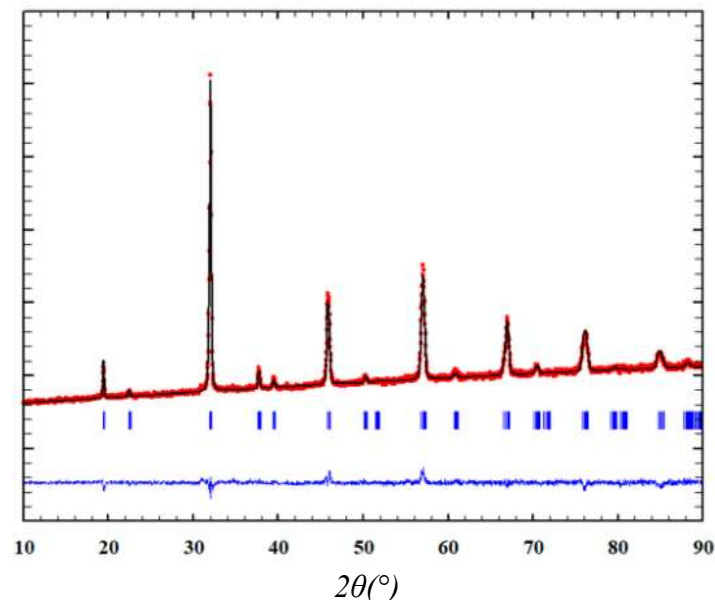


**Slika 8.** Uređaj za termogravimetrijsku analizu TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, SAD.) na Odjelu za Kemiju u sklopu Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

### 2.8.2. Rendgenska difrakcija u prahu

Početak 20. stoljeća kada se fizičar Max von Laue bavio difrakcijom rendgenskih zraka, sam fenomen difrakcije, odnosno ogib svjetlosti oko prepreka, bio je poznat i definiran. Von Laue teorizirao je da rendgenska zraka može difraktirati između pravilno raspoređenih atoma u kristalnoj strukturi, slično kao ogib vidljive svjetlosti između pukotine (Youngov eksperiment) [31].

Rendgenske zrake karakteristične su po svojoj maloj valnoj duljini ( $10^{-10}$  m = 1 Å), dok su prostori između atoma u tipičnoj kristalnoj strukturi između 1–2 Å. 1912. godine, Sir. W. H. Bragg i W. L. Bragg su se nakon Lauea bavili istim eksperimentom te definirali potrebne uvjete za konstruktivnu interferenciju rendgenskih zraka. Pomoću relacije interferencije i valne duljine, odnosno Braggovog zakona, točno su definirane kristalne strukture natrijevog klorida (NaCl), kalijevog klorida (KCl), kalijevog bromida (KBr) i kalijevog jodida (KI) [31]. U rendgenskoj difrakciji u prahu, PXRD (engl. *powder X-ray diffraction*), kristalna struktura materijala analizira se ogibom rendgenske zrake o površinu brojnih kristala prisutnih u homogenom prahu, koje zatim konstruktivno interferiraju. Na slici 9. vidljiv je difraktogram intenziteta i  $2\theta$  difrakcijskog kuta koji se dobiva difrakcijom rendgenskih zraka. Svaki pik na difraktogramu predstavlja konstruktivnu interferenciju čija lokacija odgovara razmaku između dvije ravnine u kristalnoj rešetci [32].

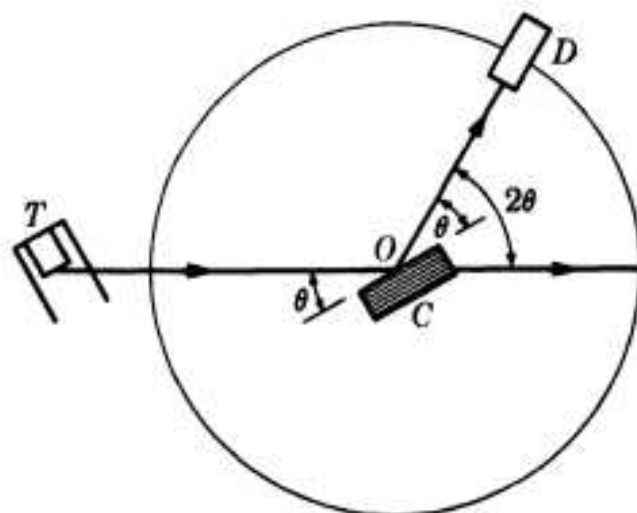


**Slika 9.** Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja podataka spoja  $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$  [33]

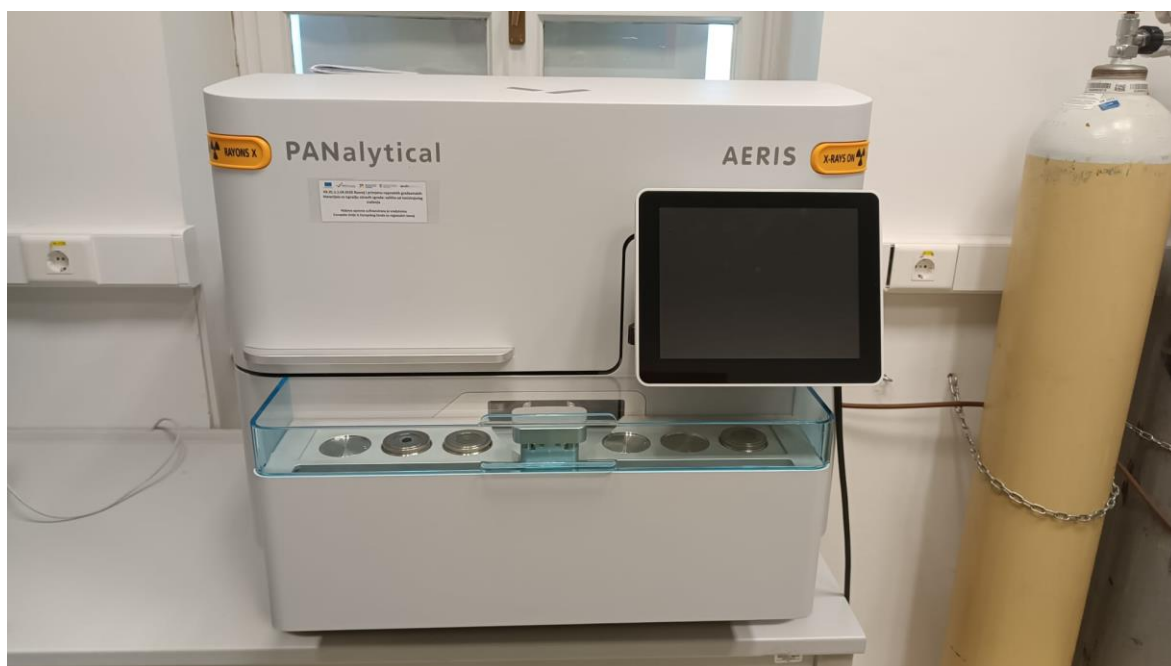
### 2.8.3. Rendgenska difrakcija na monokristalu

Uz PXRD, koristi se i rendgenska difrakcija na monokristalu, XRD (engl. *X-ray diffraction*) ili Laue difrakcijska metoda u kojoj se analizira uzorak kontinuirane kristalne rešetke, za razliku od PXRD u kojoj se analiziraju mnogobrojni mali kristali nasumične orijentacije. U XRD razlikuju se dvije metode, refleksijska i transmisijska. U refleksijskoj metodi, rendgenske zrake širokog spektra odbijaju se o ravninu kristalne rešetke, ali ne prolaze kroz cijeli uzorak dok u transmisijskoj metodi rendgenske zrake prolaze kroz cijeli uzorak. Refleksijska metoda koristi se za gušće uzorke u kojima nije potrebna transmisija zrake kroz cijeli uzorak. U transmisijskoj metodi potreban je prolaz zrake kroz cijeli uzorak. XRD metoda preciznija je od PXRD metode te služi za određivanje dimenzija jedinične ćelije kristala, duljina veza, kutova između veza kao i atomskih položaja. Za razliku od PXRD, XRD je kompleksnija metoda koja zahtjeva više vremena dok je PXRD brža metoda koja može trajati manje od 20 minuta. PXRD metoda također zahtjeva kraću pripremu uzorka jer se uzorak samo usitnjava do određenih dimenzija, a dovoljan je za analizu strukturnog stresa ili naprezanja [32].

Uređaj za rendgensku difrakciju sastoji se od izvora rendgenskih zraka, prostora za uzorak i detektora. Glavne dijelove izvora rendgenskih zraka čini bakrena anoda, metal u kojeg udaraju elektroni (poput molibdena, bakra, rodija, srebra, volframa ili kobalta) i katoda od volframa. Prolaskom električne struje napona 30 – 150 kV elektroni se kreću prema anodi i udaraju o površinu metala, zbog čega se elektroni iz unutarnjih ljuski atoma metala izbacuju van te ih zamjenjuju elektroni vanjskih ljuski. U procesu pada vanjskih elektrona u niže ljuske emitiraju se rendgenske zrake. Na vrhu izvora rendgenskih zraka također se nalazi filter od berilija, nikla ili bakra koji pomaže u monokromatizaciji rendgenske zrake. Prostor za uzorak sastoji se od četiri kružna goniometra koji mjere kutove koje međusobno zatvaraju plohe kristala i igle koja pridržava površinu na kojoj se uzorak nalazi [32]. Na slici 10. vidljiv je shematski prikaz uređaja za rendgensku difrakciju gdje rendgenske zrake iz izvora (*T*) padaju na uzorak kristala (*C*) čiji se kut mijenja relativno upadnoj zraci rotacijom oko sredine spektrometra (*O*), zrake se zatim odbijaju i detektiraju detektorom (*D*) koji broji intenzitet difraktiranih rendgenskih zraka. Uređaj za rendgensku difrakciju prikazan je na slici 11 [31].



*Slika 10.* Shematski prikaz uređaja za rendgensku difrakciju [28]



*Slika 11.* Uređaj za rendgensku difrakciju u prahu Aeric Research (Malvern PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo) na Odjelu za Kemiju u sklopu Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i pribor

Pribor: Čaša(250 mL), špatula, magnetska miješalica (IKA C–MAG HS 7, Njemačka), porculanska zdjelica.

Za sintezu CeO<sub>2</sub> dopiranog niklom, korištena je limunska kiselina kao prekursor uz metalne prekursore cerijev(III) nitrat heksahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O) i niklov(II) nitrat heksahidrat (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O). 25 % -tna otopina amonijaka, korištena je kao alkalizirajući agent za povećavanje pH otopine pri modificiranoj sol–gel sintezi.

**Tablica 1.** Podaci o korištenim kemikalijama

| Kemikalija                      | Kemijska formula                                                           | Proizvođač    | Zemlja podrijetla |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|
| Cerijev(III) nitrat heksahidrat | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O<br>(Mr=434,23 g/mol) | T.T.T. d.o.o. | Hrvatska          |
| Niklov(II) nitrat heksahidrat   | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O<br>(Mr=290,81 g/mol) | T.T.T. d.o.o. | Hrvatska          |
| Limunska kiselina               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>                               | T.T.T. d.o.o. | Hrvatska          |
| Amonijak                        | NH <sub>3</sub>                                                            | Gram–Mol      | Hrvatska          |

#### 3.2. Sinteza

Pripremljena je 10 % otopina limunske kiseline otapanjem krute limunske kiseline u 100mL ultračiste vode (MiliQ). Pri sintezi CeO<sub>2</sub> dopiranog različitim udjelima nikla, metalni prekursori izvagani su i otopljeni u 100 mL pripremljene otopine limunske kiseline. Nakon otapanja, pH otopine korigiran je na 5 pomoću 25 % otopine amonijaka. Promjena pH praćena je pomoću digitalnog pH metra.

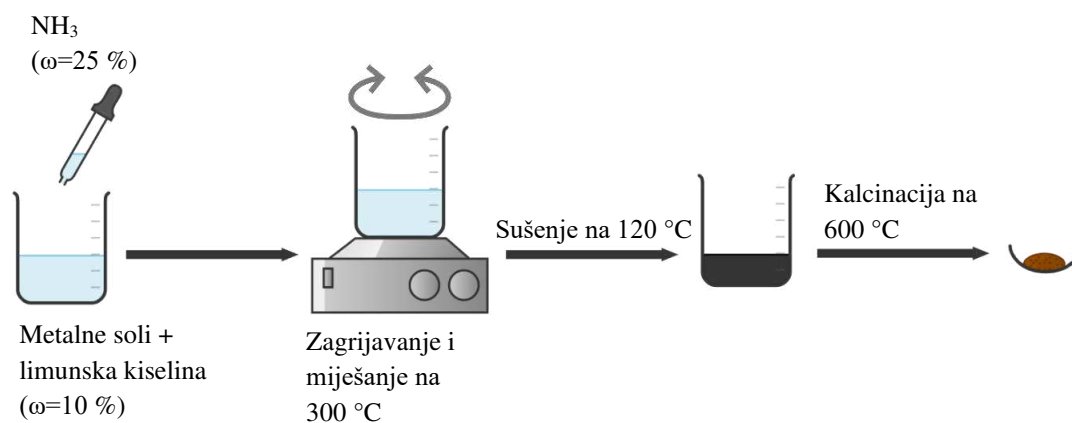
Nakon podešavanja pH, reakcijska smjesa ostavljena je na magnetskoj miješalici (IKA C–MAG HS 7, Njemačka) i zagrijavana na temperaturi od 300 °C dok sva voda ne ispari. Nakon miješanja i zagrijavanja, nastala crna masa prebaćena je u sušionik na temperaturu od 120 °C i sušena preko noći. Uzorci su nakon sušenja usitnjeni u tarioniku. Nakon usitnjavanja, uzorci su prebaćeni u porculanske zdjelice te stavljeni u mufolnu peć na kalcinaciju. Na slici 12. prikazana je shema modificirane sol-gel sinteze.

#### **Program kalcinacije:**

1. 5h zagrijavanja do 600 °C (2 °C/min)
2. 8h držanja temperature na 600 °C
3. Hlađenje na sobnoj temperaturi

**Tablica 2.** Potrebne mase prekursora za sintezu CeO<sub>2</sub> dopiranog niklom

| UZORAK    | Kemijska formula                                     | m(Ce)/g | m(Ni)/g |
|-----------|------------------------------------------------------|---------|---------|
| Uzorak 1. | Ce <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> | 2,062   | 0,073   |
| Uzorak 2. | Ce <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>   | 1,954   | 0,145   |
| Uzorak 3. | Ce <sub>0,85</sub> Ni <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> | 1,845   | 0,218   |
| Uzorak 4. | Ce <sub>0,84</sub> Ni <sub>0,16</sub> O <sub>2</sub> | 1,824   | 0,233   |
| Uzorak 5. | Ce <sub>0,83</sub> Ni <sub>0,17</sub> O <sub>2</sub> | 1,802   | 0,247   |
| Uzorak 6. | Ce <sub>0,82</sub> Ni <sub>0,18</sub> O <sub>2</sub> | 1,780   | 0,261   |
| Uzorak 7. | Ce <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,19</sub> O <sub>2</sub> | 1,759   | 0,276   |
| Uzorak 8. | Ce <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>   | 1,737   | 0,290   |



**Slika 12.** Shema: Sol-gel sinteza Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> spojeva

### 3.3. Metoda termogravimetrijske analize

Nakon kalcinacije, ohlađeni i usitnjeni uzorak, prikazan na slici 14. prenese se u prethodno izvaganu aluminijsku posudicu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70  $\mu\text{L}$ ). Masa uzorka računa se pomoću razlike u masi posudice s uzorkom i prazne posudice. Posudica s uzorkom zatim se postavlja na TG uređaj prikazan na slici 7. Uzorak se zagrijavao u atmosferi kisika na temperaturi od 10 °C/min od 25 °C do 1000 °C dok je brzina protoka kisika iznosila 200 mL/min.



**Slika 13.** Usitnjeni uzorak nakon kalcinacije

### 3.4. Metoda rendgenske difrakcije u prahu

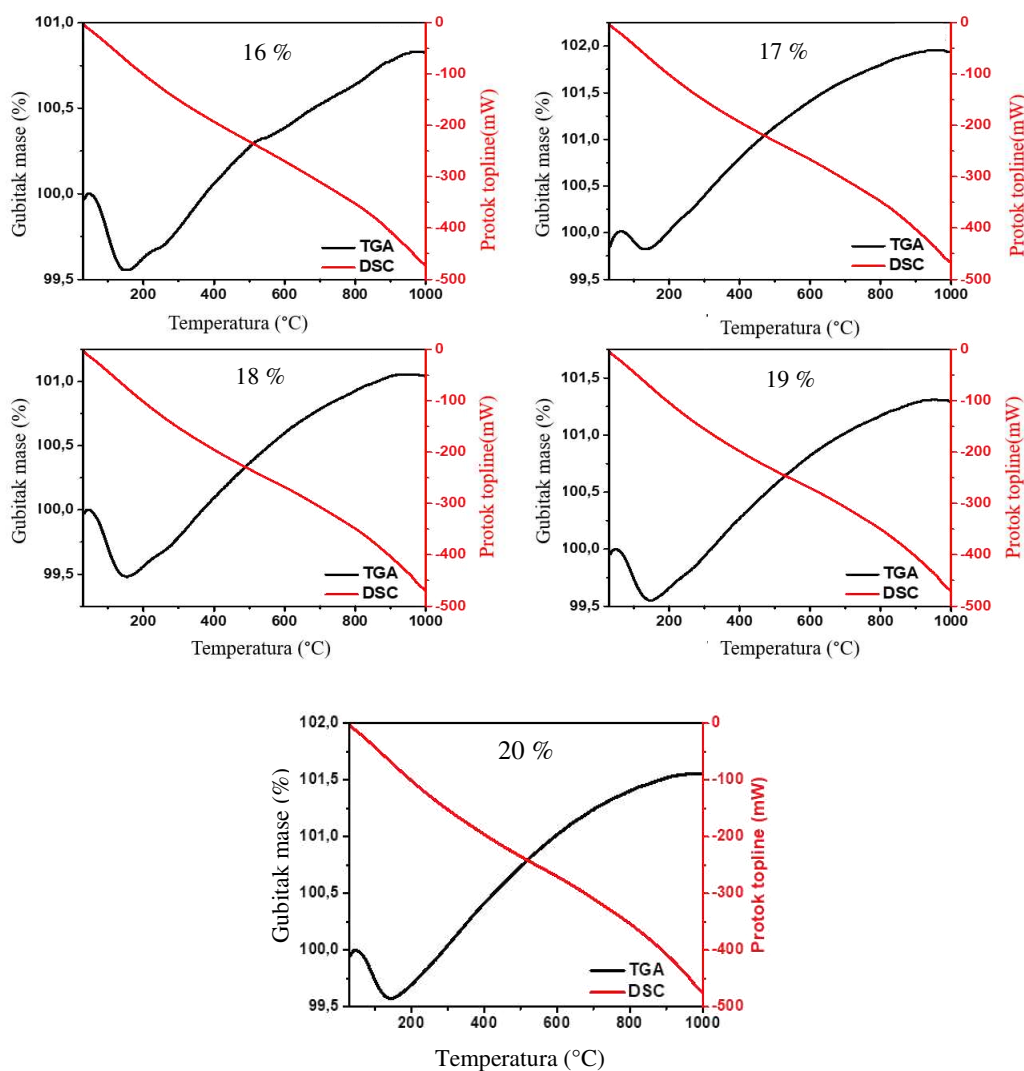
Prilikom rendgenske difrakcije u prahu, korišten je rendgenski uređaj prikazan na slici 12. Kao izvor zračenja, korištena je bakrena anoda,  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 40 mA). Snimanje difraktograma obavljeno je u koracima od 0,02° sa vremenom od 19 s po koraku, u rasponu od 10–100  $2\theta$ (°). Kristalografski podaci dobiveni su Rietveldovim utočnjavanjem pomoću Full Prof Suite računalnog programa te prikazani koristeći OriginPro software (verzija 10.15).



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati termogravimetrijske analize

Na slici 14. vidljiva je termogravimetrijska analiza uzoraka  $\text{CeO}_2$  dopiranih s 16 %, 17 %, 18 %, 19 % i 20 % Ni u kombinaciji s diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, DSC (engl. *differential scanning calorimetry*). U svakom spoju vidljiv je gubitak mase u rasponu od 0,2 % do 0,6 % pri temperaturi od 50 °C do 150 °C. Ovaj gubitak mase odgovara isparavanju zaostale vlage zarobljene u površini nanočestica i desorpciji  $\text{CO}_2$ . Pri temperaturi od 150 °C do 900 °C zabilježen je postepeni porast mase od  $\approx 2,1$  %. Povećanje mase odgovara vezanju kisika na vakancije u strukturi  $\text{CeO}_2$  dopiranog niklom. Pri temperaturi većoj od 900 °C uzorak postaje termički stabilan i konstantne mase. Prema ravnoj DSC krivulji u svakom grafu vidljivo je da su uzorci fazno čisti, odnosno bez faznih promjena.



**Slika 14.** Grafovi TGA  $\text{CeO}_2$  dopiranog s 16–20 % Ni ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x=0,16-0,20$ ))

**Tablica 3.** Promjene masa prilikom TG analize pojedinih uzoraka CeO<sub>2</sub> dopiranog niklom.

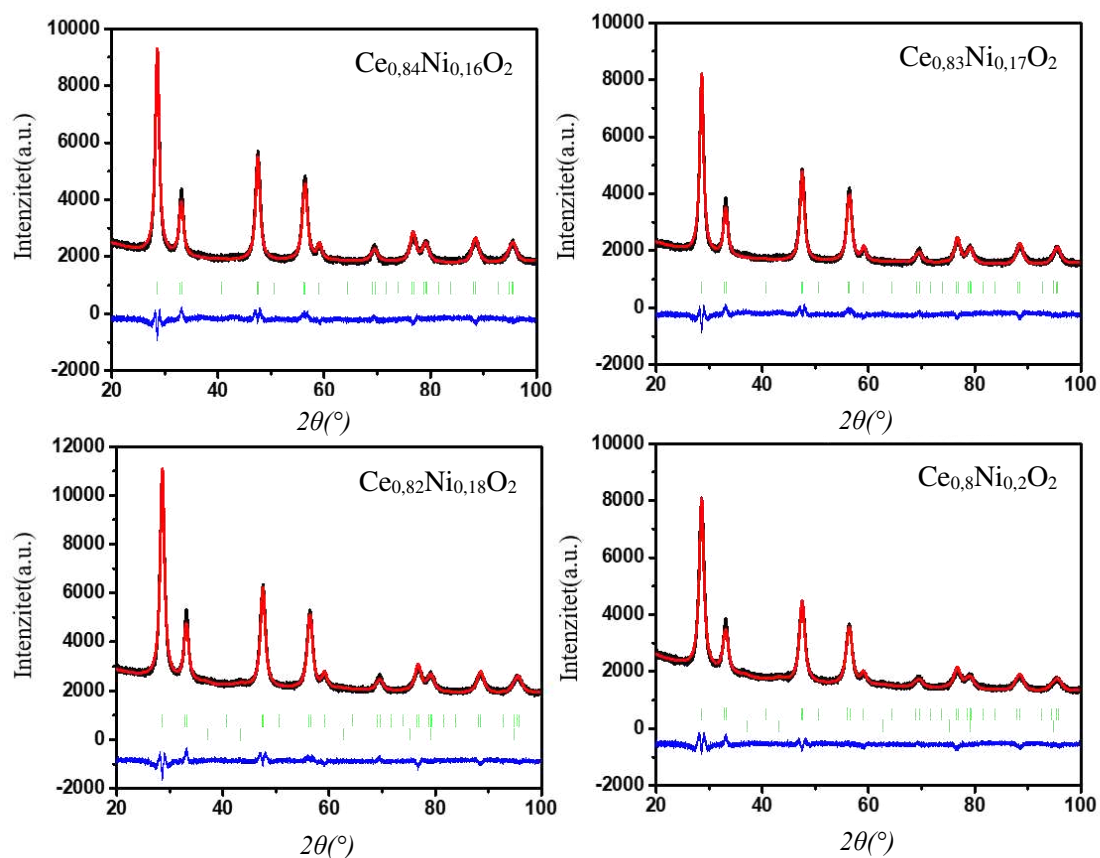
| Uzorak            | 16 % |      | 17 % |      | 18 % |      | 19 % |      | 20 % |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Promjena mase (%) | ↓    | ↑    | ↓    | ↑    | ↓    | ↑    | ↓    | ↑    | ↓    | ↑    |
|                   | 0,45 | 1,3  | 0,2  | 2,1  | 0,5  | 1,7  | 0,4  | 2,17 | 0,45 | 1,95 |
| Temperatura (°C)  | 50–  | 150– | 50–  | 150– | 50–  | 150– | 50–  | 150– | 50–  | 150– |
|                   | 150  | 900  | 150  | 900  | 150  | 900  | 150  | 900  | 150  | 900  |

Gubitak mase označen je sa strjelicom dolje (↓), a povećanje mase sa strjelicom gore (↑).

#### 4.2. Rezultati rendgenske difrakcije u prahu

Fazna čistoća i kristalinitet CeO<sub>2</sub> dopiranog niklom (Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2(x=0,16-0,20)</sub>) analizirani su PXRD tehnikom. Eksperimentalni difraktogram uspoređen je s teorijskim difraktogramom čistog CeO<sub>2</sub> i NiO. Na slici 15. prikazani su difraktogrami CeO<sub>2</sub> dopiranih s 16-20 % Ni. Prema intenzitetima i širi pikova difraktograma može se vidjeti kako su dobiveni uzorci uređene kristalne strukture te da se veličina kristalita dodatkom nikla smanjuje. CeO<sub>2</sub> dopiran s 16 – 17 % Ni tetragonske je kristalne strukture sa prostornom grupom *P4<sub>2</sub>/nmc* sa parametrima ćelije prikazanim u tablici 4. Prema slici 15. vidljivo je da se dobiveni difraktogrami CeO<sub>2</sub> dopiranih s 16 – 17 % Ni preklapaju sa računatim difraktogramom, što ukazuje na postojanje fazno čistog CeNiO<sub>2</sub>. Povećanjem udjela dopiranog Ni na 18 % evidentirane su nove Braggove pozicije počevši na  $2\theta \approx 37^\circ$  koje ukazuju na prisutnost neugrađenog kubičnog NiO prostorne grupe *Fm-3m* (Slika 15, Tablica 4.). Intenzitet difrakcijskih maksimuma Ni raste daljnjim povećanjem udjela Ni u uzorku do 20 % uz smanjenje veličine kristalita. Prema dostupnoj literaturi, vidljivo je da CeNiO<sub>3</sub> postoji kao dvofazni sustav Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> i NiO, prema dobivenim podacima uslijed rendgenske difrakcije u prahu vidljivo je nastajanje sekundarne faze NiO pri udjelu nikla od 18 %. Pri udjelu nikla od 18 % također je izračunato smanjenje veličine kristalita u iznosu od 0,66 nm što odgovara nastajanju sekundarne faze NiO.

Uzorak CeO<sub>2</sub> dopiranog s 19 % Ni uspješno je sintetiziran, ali zbog instrumentalnih grešaka i prevelikog pozadinskog šuma došlo je do poteškoća u interpretaciji podataka.

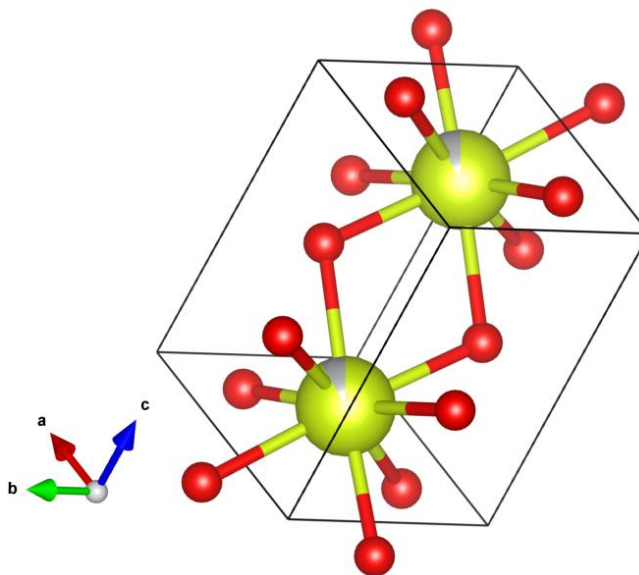


**Slika 15.** Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja podataka spojeva CeO<sub>2</sub> dopiranog s 16 %, 17 %, 18 % i 20 % Ni

**Tablica 4.** Kristalogrfski podaci analiziranih uzoraka Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0,16–0,20)

| UZORAK    | Kemijska formula                                     | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Veličina kristalita (nm) |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Uzorak 1. | Ce <sub>0,84</sub> Ni <sub>0,16</sub> O <sub>2</sub> | 3,8176       | 5,44         | 6,74                     |
| Uzorak 2. | Ce <sub>0,83</sub> Ni <sub>0,17</sub> O <sub>2</sub> | 3,8178       | 5,44         | 6,86                     |
| Uzorak 3. | Ce <sub>0,82</sub> Ni <sub>0,18</sub> O <sub>2</sub> | 3,8167       | 5,44         | 6,2                      |
|           | NiO                                                  | 4,1855       | /            | 2,2                      |
| Uzorak 4. | Ce <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>   | 3,8152       | 5,45         | 5,7                      |
|           | NiO                                                  | 4,1862       | /            | 2,3                      |

Korištenjem podataka dobivenih PXRD analizom programom VESTA može se vizualizirati struktura  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2(x=0,16-0,20)}$  kao na slici 16.



**Slika 16.** Struktura  $\text{CeO}_2$  dopiranog s Ni ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2(x=0,16-0,20)}$ )

## 5. ZAKLJUČAK

Uzorci cerijevog(IV) oksida koji su dopirani različitim koncentracijama nikla pripremljeni su koristeći modificiranu sol–gel metodu. Sol–gel metoda korištena je jer se limunska kiselina kao prekursor efektivno veže na metalne ione iz metalnih soli te jer je dopant u krajnjem spoju ravnomjerno raspoređen.

Uzorci su uspješno sintetizirani i karakterizirani TGA i PXRD tehnikama. Termičkom analizom uz DSC utvrđeno je da su sintetizirani uzorci fazno čisti. Pri temperaturi od 50 °C do 150 °C zabilježen je gubitak mase koji odgovara gubitku vode zarobljene na određenim mjestima u kristalnoj rešetci i desorpciji CO<sub>2</sub> s površine nanočestica, dok je pri 150 °C uočen porast mase koji ukazuje na vezanje kisika na prisutne vakancije u strukturi cerijevog(IV) oksida. Na visokim temperaturama iznad 900°C spojevi su termički stabilni. Prvotno su sintetizirani spojevi CeO<sub>2</sub> dopirani 5 %, 10 %, 15 % i 20 % (Slika 17., prilog) niklom kako bi se utvrdilo pri kojim se koncentracijama nikla javlja prisutnost zasebnog niklovog(II) oksida (NiO). Analizom spojeva CeO<sub>2</sub> dopiranog s 15 % nikla utvrđeno je da nije prisutna faza NiO, dok je pri 20 % prisutna. Daljnjom analizom utvrđeno je pri kojoj se koncentraciji javlja prisutnost zasebnog NiO. Rendgenskom difrakcijom u prahu na 15 % – 20 % Ni dopiranog CeO<sub>2</sub> spojevima utvrđeno je da se u udjelima 16 % i 17 % Ni dopiranog CeO<sub>2</sub> nikal uspješno ugrađuje u kristalnu strukturu cerijevog(IV) oksida. Daljnjim povećanjem udjela do 20 % u uzorcima nastaje sekundarna kristalna faza u obliku bunzenita (NiO) uz smanjenje veličine kristalita u slučaju 18 % i 20 % Ni dopiranog cerijevog(IV) oksida. Pojava difrakcijskih maksimuma bunzenita kao i smanjenje veličine kristalita pri udjelima većim od 18 % ukazuje da se dio nikla nije ugradio u strukturu cerijevog(IV) oksida. Rezultati termičke analize pokazali su kako su sintetizirani spojevi stabilni nakon ugradnje kisika i pri visokim temperaturama što pokazuje da su spojevi sposobni za ponovno vezanje kisika u strukturu održavajući reverzibilnu reakciju Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> unutar kristalne rešetke koja potpomaže u pretvorbi hlapljivih organskih spojeva u ekološki prihvatljivije komponente. PXRD analizom pokazano je da CeO<sub>2</sub> dopiran s 17 % Ni ima najveći potencijal kao katalizator jer posjeduje najveću sposobnost skladištenja kisika malim porastom veličine kristalita. Također je pokazano najvećim porastom mase CeO<sub>2</sub> dopiranog sa 17 % Ni pri TGA.

Sintetizirani spojevi pokazuju potencijal kao pristupačna zamjena dosadašnjim katalizatorima koji u sebi sadrže vrlo skupe i rijetke metale zbog čega bi se budućim

istraživanjima mogao istražiti utjecaj dopiranja cerijevog(IV) oksida sa ostalim metalima na njegovu strukturu i poboljšanje svojstava.

## 6. POPIS LITERATURE

1. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth–Heinemann, Oxford, **1997**, p. 1229-1232.
2. Barry T. Kilbourn, *Cerium: A Guide to Its Role in Chemical Technology*, Molycorp, Inc, Mountain Pass, CA U.S.A. **1995**, p. 9-10.
3. Mužina K., Kurajica S., Brleković F., Jozić D., Dražić G., Volf L., & Bach–Rojecky H. Thermal stability study of hydrothermally derived copper–doped cerium (IV) oxide nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022**, 1-11.
4. N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Quantum origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 166601-4.
5. Mužina K., Ivković I. K., Kurajica S., Electrochemical and catalytic applications of Cerium(IV) oxide. *Power Eng.* **2022**, 17, 6-13.
6. Kojčinović J. i sur., Resolving a structural issue in cerium-nickel-based oxide: a single compound or a two-phase system?, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 2082
7. Mužina K., Bajrović A., Župančić M., Kurajica S., “Effect of copper on thermal stability of nanocrystalline ceria”, *Technologica Acta*, vol. 13, no. 1, pp. 15-19, 2020
8. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija, II. Dio*. Školska Knjiga Zagreb **1988**, p. 1016–1068.
9. Bodie E. Douglas, *The Lanthanide Contraction*. University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, **1954**, p. 598-599.
10. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija, II. Dio*. Školska Knjiga Zagreb **1988**, p. 945–947.
11. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**, p. 15-21.
12. Huw R. Marchbank i sur., Structure of nano–sized CeO<sub>2</sub> material: a combined scattering and spectroscopic investigation, *Chem. Phys. Chem.* **2016**, 21, 3494-3503.
13. A. Martorana, G. Deganello, A. Longo i sur., Structural evolution of Pt/ceria–zirconia TWC catalysts during the oxidation of Carbon Monoxide, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1268-1275.
14. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija, II. Dio*. Školska Knjiga Zagreb **1988**, p. 948-949.
15. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**. p. 15-17.

16. Y. Jiraskova, i sur. Effect of Iron Impurities on Magnetic Properties of Nanosized CeO<sub>2</sub> and Ce-Based Compounds, *J. Rare Earth*, **2019**, 9, 2-9.
17. R. J. D. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*, John Wiley and Sons, LTD. **2004**, p. 75-78.
18. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**. p. 24-27.
19. K. Hans Wedepohl, The composition of the continental crust. *GCA*, **1995**, 59, 1218-1232.
20. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**, p. 72-74.
21. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**, p. 350-352.
22. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija, II. Dio*. Školska Knjiga Zagreb **1988**, p. 962-970.
23. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**, p. 217-219, 414-415.
24. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija, II. Dio*. Školska Knjiga Zagreb **1988**, p. 1015, 1042-1044.
25. Llorca J, i sur. *Hydrogen from Bioethanol. Renewable Hydrogen Technologies*, **2013**, p. 135-169.
26. About Nickel And Its Applications  
URL: <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/history-of-nickel/>  
(25. 5. 2024.)
27. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, **1990**, 1, 2-7.
28. A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The Evolution of „sol-gel“ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis, *RSC*, **2016**, 3, 91-112.
29. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Ed. Imperial College Press, **2013**. p. 61-63.
30. Coats, A. W., & Redfern, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, **1963**, 88, 906-924.
31. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. **1956**, 3, p. 78-88.
32. The Differences Between Single Crystal X-ray Diffraction and Powder X-ray Diffraction  
URL: <https://www.pulstec.net/single-crystal-xrd-versus-powder-xrd/> (27. 6. 2024.)

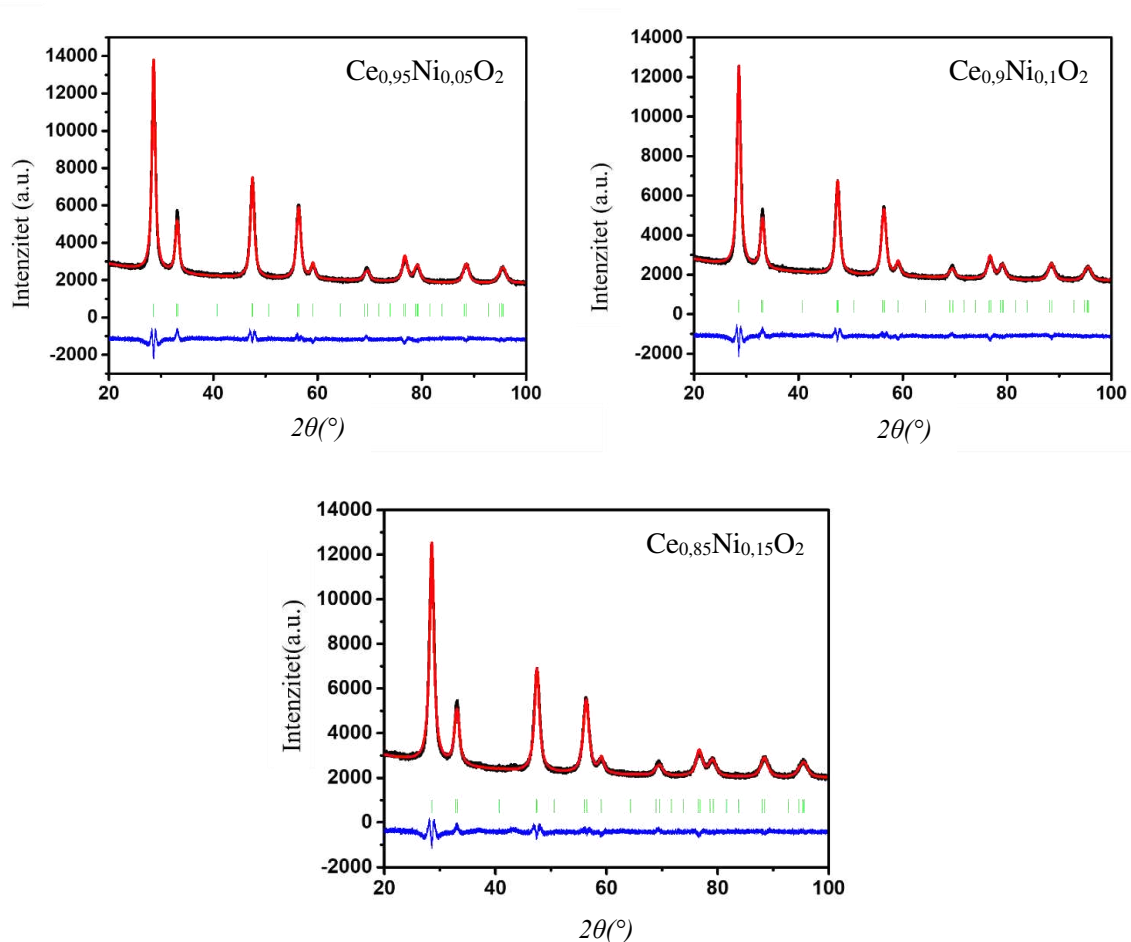


33. Bijelić, J.; Tatar, D.; Hajra, S.; Sahu, M.; Kim, S.J.; Jagličić, Z.; Djerdj, I. Nanocrystalline Antiferromagnetic High- $\kappa$  Dielectric  $\text{Sr}_2\text{NiMO}_6$  ( $M = \text{Te}, \text{W}$ ) with Double Perovskite Structure Type. *Mol.* **2020**, *25*, 3996.

## 7. PRILOG

### 7.1. Difraktogrami 5%, 10 % i 15 % $\text{CeO}_2$ dopiranog niklom

Na slici 17. prikazani su difraktogrami  $\text{CeO}_2$  dopiranih s 5 %, 10 % i 15 % niklom koji su sintetizirani na početku eksperimenta kako bi se odredila aproksimativna koncentracija Ni pri kojem dolazi do stvaranja sekundarne faze.



*Slika 17.* Difraktogrami  $\text{CeO}_2$  dopiranih s 5 %, 10 % i 15 % Ni