

Visokoentropijski oksidi za primjenu u fotokatalizi, organskoj pretvorbi i heterogenoj katalizi

Tatar, Dalibor

Doctoral thesis / Doktorski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:684582>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Dalibor Tatar

**VISOKOENTROPIJSKI OKSIDI ZA PRIMJENU U
FOTOKATALIZI, ORGANSKOJ PRETVORBI I
HETEROGENOJ KATALIZI**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Zagreb, 2024



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Dalibor Tatar

**HIGH ENTROPY OXIDES FOR USE IN
PHOTOCATALYSIS, ORGANIC CONVERSION AND
HETEROGENEOUS CATALYSIS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: prof. dr. Igor Đerđ, Full professor

Zagreb, 2024

Zahvale

Želim izraziti iskrenu zahvalnost svom mentoru, prof. dr. sc. Igoru Đerđu, na pruženoj prilici da u sklopu ovog izazovnog projekta izradim svoju doktorsku disertaciju. Vaša podrška, savjeti, i ideje bili su neizmjerljivo važni za moj znanstveni razvoj. Zahvaljujem Vam na strpljenju i povjerenju koje ste mi ukazali, što mi je omogućilo da slobodno (*arbeit ohne stress*) istražujem i radim na ovom projektu. Vaša dostupnost za sva pitanja i riječi motivacije dodatno su me inspirirale i omogućile mi da u potpunosti uživam u znanstvenom radu. Također, zahvaljujem Vam na svim poznanstvima i pruženoj prilici za znanstvenom karijerom. Svi uspjesi i napretci koje sam postigao u znanstvenom istraživanju dugujem prvenstveno Vama.

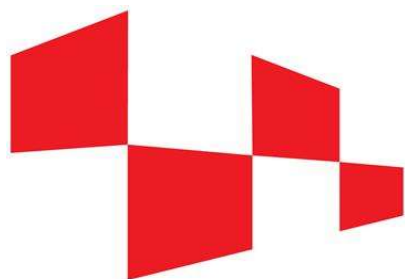
Veliko hvala svim kolegama, koji su mi put do znanstvenih uspjeha i neuspjeha olakšali u svakodnevnicima, to su u prvom redu dr. sc. Jelena Kojčinović, dr. sc. Andrea Dandić, Milenko Korica, Dominik Goman, Stjepan Šarić, dr. sc. Ana Vuković Popović te moj kum i veliki prijatelj Pavo Živković te naravno i svi ostali radni kolege. Zbog njih je moj rad vremenski letio - njihova podrška, motivacija i inspiracija su me pokretali svakodnevno. Njihove riječi utjehe i podrške su mi puno značile, bilo da su dijelili radost u uspjesima ili mi pružali podršku kada su stvari bile izazovne. Njihova prisutnost u mom životu činila je radnu atmosferu ugodnom i motivirajućom.

Nadalje, želim izraziti duboku zahvalnost svojim roditeljima, Siniši i Mihaeli Tatar, koji su me podržavali i ohrabrivali kroz sve faze mog obrazovanja, počevši od osnovne škole. Njihova neizmjerljiva podrška, ljubav i razumijevanje bili su neprocjenjivi, omogućujući mi da se fokusiram na svoje ciljeve i sanjam velike snove, a na meni je bilo „samo da učim“. Zahvaljujem im se na njihovoj nesebičnoj podršci i žrtvovanju koje su uložili kako bi mi omogućili priliku za akademsko usavršavanje.

Nadalje, želim izraziti veliku zahvalnost mojoj supruzi Tajani, koja je bila neumorna podrška i izvor snage tokom cijelog ovog izazovnog perioda. Njena ljubav, razumijevanje i nesebična podrška su mi bili neophodni dok sam se suočavao sa zahtjevima doktorata. Hvala joj što je uvijek bila tu, pružajući mi podršku, ohrabrenje i bezgraničnu ljubav, bez koje ne bih uspio prebroditi sve prepreke.

Veliko hvala mojim najvećim radostima, Adrianu i Ariani Tatar, koji su bili moja svijetla točka i izvor neizmjernog zadovoljstva i radosti. Njihova nevina sreća i ljubav su mi uvijek davali snagu da nastavim naprijed, čak i u najtežim trenucima. Zahvaljujem im se na svakom osmijehu, zagrljaju i trenucima provedenim zajedno, koji su mi davali smisao i inspiraciju da budem najbolja verzija sebe. Bez njihove podrške i ljubavi, ovaj put ne bi bio isti.

In the end, I would like to express my sincere gratitude to all international collaborators for providing opportunities for scientific research and for generously sharing their knowledge with me and making me a better person.



HrZZ

Hrvatska zaklada
za znanost

Ova doktorska disertacija je, sredstvima Hrvatske zaklade za znanost kroz "Projekt znanstvene suradnje" (PZS-2019-02-2467) pod nazivom "Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ", izrađena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Visokoentropijski oksidi.....	3
2.1.1. <i>Koncept visokoentropijskih oksida.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Pristup izboru metalnih kationa i sintetskog puta.....</i>	<i>4</i>
2.1.3. <i>Primjena visokoentropijskih spojeva</i>	<i>5</i>
2.2. Elementi rijetkih zemalja	6
2.2.1. <i>Svojstva</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>Cerijev (IV) oksid.....</i>	<i>7</i>
2.2.3. <i>Kisikovi defekti u CeO₂</i>	<i>9</i>
2.3. Katalitičke reakcije	10
2.3.1. <i>Heterogena organska pretvorba aldehida u 1,2 diketone.....</i>	<i>10</i>
2.3.2. <i>Elektrokatalitičko cijepanje vode.....</i>	<i>11</i>
2.3.3. <i>Fotokatalitička razgradnja organskih bojila</i>	<i>12</i>
2.3.4. <i>CO₂ redukcija i fotoredukcija</i>	<i>13</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.2. Sol-gel citratna metoda sinteze spojeva.....	15
3.3. Instrumentalne metode i uređaji	17
3.3.1. <i>Strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva</i>	<i>17</i>
3.3.2. <i>Spektroskopska karakterizacija sintetiziranih spojeva</i>	<i>20</i>
3.3.3. <i>Katalitička aktivnost sintetiziranih spojeva</i>	<i>21</i>
3.3.4. <i>Teorijsko modeliranje koristeći teoriju funkcionala gustoće.....</i>	<i>23</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. Strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva	24
4.1.1. <i>Rentgenska difrakcija u prahu</i>	<i>24</i>
4.1.2. <i>Transmisijska elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija odabrane površine</i>	<i>26</i>
4.1.3. <i>Pretražna elektronska mikroskopija</i>	<i>27</i>
4.1.4. <i>Termogravimetrijska analiza</i>	<i>27</i>

4.1.5. Fizisorpcijska analiza poroznosti i specifične površine.....	29
4.2. Spektroskopska karakterizacija sintetiziranih spojeva.....	30
4.2.1. Ramanova spektroskopija	30
4.2.2. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija.....	30
4.2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	31
4.2.4. UV-VIS spektroskopija	32
4.2.5. Apsorpcijsko-emisijska spektralna analiza.....	33
4.2.6. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija	37
4.3. Ispitivanje katalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva	40
4.3.1. Heterogena organska pretvorba aldehida u 1,2 diketone.....	40
4.3.2. Elektrokatalitička reakcija razvijanja vodika disocijacijom vode	43
4.3.3. Fotokatalitička razgradnja organskih bojila	46
4.3.4. Fotokatalitička CO ₂ redukcija	49
4.4. Teorijsko modeliranje koristeći teoriju funkcionala gustoće.....	58
§ 5. ZAKLJUČAK	71
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	73
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	75
§ 8. DODATAK.....	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

VISOKOENTROPIJSKI OKSIDI ZA PRIMJENU U FOTOKATALIZI, ORGANSKOJ PRETVORBI I HETEROGENOJ KATALIZI

Dalibor Tatar

Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

Doktorska disertacija prikazuje rezultate istraživanja multifunkcionalnosti nanokristalnih visokoentropijskih oksida rijetkih zemalja sintetiziranih modificiranom sol-gel metodom (ukupno 13 spojeva). Napredna strukturna, termička i spektroskopska analiza sintetiziranih spojeva rezultirala je spoznajom o kristalnoj strukturi, mikrostrukturi, termičkoj stabilnosti te otkrićem prirode i koncentracije kristalnih defekata, bitnih značajki važnih za interpretaciju ispitivanih svojstava te elaboriranje istih s ciljem moguće primjene. Ispitivanja svojstava visokoentropijskih oksida (CO_2 hidrogenacija, cijepanje vode, razgradnja organskih bojila i kataliza organske sinteze) pokazuje poboljšana fizikalno-kemijska svojstva u odnosu na referentni jednostavni oksid fluoritne strukture CeO_2 . Rezultati ovih istraživanja otkrivaju multifunkcionalnost ovih materijala, što ih čini obećavajućim za različite primjene u fotokatalizi i heterogenoj katalizi. Dodatno je primjenom DFT teorijskog modeliranja nađena poveznica između popularnih istraživačkih termina struktura-svojstva što objašnjava razloge poboljšanih ispitivanih svojstava ovih materijala.

(147 stranica, 64 slike, 29 tablica, 202 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: cerijev dioksid / elektrokatalitička proizvodnja vodika / fotokataliza / heterogena kataliza / hidrogenacija CO_2 / organska konverzija / visokoentropijski oksidi

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Rad prihvaćen: 03.07.2024

Ocjenitelji:

1. Izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. Dr. sc. Jasminka Popović, znanstveni savjetnik
3. Dr. sc. Marijana Jurić, znanstveni savjetnik



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

HIGH ENTROPY OXIDES FOR USE IN PHOTOCATALYSIS, ORGANIC CONVERSION AND HETEROGENEOUS CATALYSIS

Dalibor Tatar

Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Cara Hadrijana 8/A, Osijek

The doctoral dissertation presents the results of multi-year research of the multifunctionality of nanocrystalline high-entropy rare-earth oxides synthesized by the modified sol-gel method (a total of 13 compounds). Advanced structural, thermal and spectroscopic analysis of the synthesized compounds resulted in the knowledge of their crystal structures, microstructures, thermal stability and the discovery of the nature and concentration of crystal defects, essential features important for the interpretation of the studied properties and their elaboration with the aim of possible application. The study of the properties of high-entropy oxides show improved physicochemical properties compared to the reference simple oxide of the fluorite structure CeO_2 . The results of these studies reveal the multifunctionality of these materials, which makes them promising for various applications in photocatalysis and heterogeneous catalysis. Additionally, by applying DFT theoretical modeling, a link between the popular structure-property research terms was found, which explains the reasons for the improved investigated properties of these materials.

(147 pages, 64 figures, 29 tables, 202 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: ceria / electrocatalytical hydrogen generation / photocatalysis / heterogeneous catalysis / CO_2 hydrogenation / organic conversion / high entropy oxides

Supervisor: prof. dr. Igor Đerđ, Full professor

Thesis accepted: July, 3rd 2024

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
2. Dr. Jasminka Popović, Senior Scientist
3. Dr. Marijana Jurić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

Istraživanje i razvoj novih materijala predstavljaju jedan od važnih znanstvenih ciljeva u današnje vrijeme u području znanosti o materijalima te različitim granama fizike i kemije. Otkriće visokoentropijskih legura je bitno postignuće u dizajniranju složenih materijala, pri čemu je kontrola fazne stabilnosti čvrste otopine ostvarena pomoću precizne regulacije konfiguracione entropije.^{1,2} Ovaj koncept nedavno se proširio na istraživanje visokoentropijskih oksida,³ nitrida,⁴ sulfida,⁵ fosfida⁶ i drugih materijala. Karakteristično za visokoentropijske materijale je formiranje monofaznih spojeva koji sadrže više različitih elemenata, što rezultira visokom konfiguracionom entropijom i mogućnošću kristalizacije u različitim kristalnim sustavima. Općenito, visokoentropijski materijali sastoje se od pet ili više elemenata u rasponu koncentracije od 5 % do 35 %.⁷ Godine 2015., Rost i suradnici otkrili su mogućnost stvaranja monofaznog oksidnog sustava s pet različitih kationa, nazvanog entropijski stabilizirani oksid.³ Nakon toga, objavljeno je niz radova koji su proširili raznolikost visokoentropijskih oksida s različitim strukturama.⁸⁻¹¹ Odabir metalnih kationa za stvaranje monofaznih visokoentropijskih (HEO) spojeva ovisi o nekoliko parametara, uključujući entalpiju miješanja, ionski radijus, oksidacijsko stanje i koordinacijski broj. Kombinacije različitih elemenata stvaraju materijale s jedinstvenim svojstvima i mogućnosti prilagodbe tih svojstava. Unatoč tome što je područje istraživanja visokoentropijskih materijala relativno novo, već su pokazane brojne primjene u pretvorbi energije,^{12,13} proizvodnji vodika¹⁴ i kisika,¹⁵ katalizi CO oksidacije¹⁶ te primjene u izradi materijala za elektrode.^{17,18} U budućnosti se očekuje daljnja istraživanja i razvoj ovih materijala kako bi se otkrile nove potencijalne primjene.

Cilj ovog istraživanja je sinteza nanokristalnih fazno čistih visokoentropijskih oksida elemenata rijetkih zemalja i prijelaznih metala te njihova potencijalna primjena u različitim katalitičkim procesima. Sintaza visokoentropijskih oksida realizirana je primjenom modificirane sol-gel citratne metode, koja je ekološki prihvatljiva i koristi jeftine početne materijale poput limunske kiseline i metalnih nitrata. Nakon sinteze, provedena je strukturna karakterizacija korištenjem rentgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije, transmisijske elektronske mikroskopije i elementarnog mapiranja. Priređene faze karakterizirane su još i termogravimetrijskom analizom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, IR i Ramanovom

spektroskopijom te rentgenskom fotoelektronskom spektroskopijom. Nakon karakterizacije, visokoentropijskim oksidima istraživana je različita katalitička i elektrokatalitička aktivnost. Fotokatalitička mjerenja uključivala su fotoelektrokemijska mjerenja, linearnu zamašnu voltometriju i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, dok se katalitička aktivnost C-H/O-H i heterociklizacija pratili korištenjem GC-MS mjerenja. Fotokatalitička razgradnja različitih organskih bojila praćena je pomoću UV/Vis spektroskopije. Također su ispitane katalitičke aktivnosti u procesu fotokatalitičke redukcije CO₂.

Za dodatnu potvrdu i dubinsko razumijevanje katalitičkih reakcija i interakcija tijekom fotokatalitičke razgradnje organskih bojila, kao i tijekom fotokatalitičke hidrogenacije CO₂, korišteno je teorijsko modeliranje putem teorijskih (DFT) simulacija. Ove simulacije omogućile su detaljnu analizu mehanizama interakcije između molekula bojila i površine katalizatora, kao i molekula CO₂ i CO s površinom katalizatora, osiguravajući bolje razumijevanje procesa adsorpcije, desorpcije, difuzije i reakcija na atomskoj razini. Kroz ovaj pristup, identificirane su ključne intermedijarne kemijske vrste i prijelazna stanja u katalitičkim reakcijama, pružajući uvid u putove reakcija i korake koji utječu na konačni produkt.

Interakcije koje proizlaze iz kombinacija različitih elemenata koji su strukturno stabilizirani zbog visoke konfiguracione entropije daju materijale novih i poboljšanih svojstava. Prema tome, istraživanje visokoentropijskih materijala pruža mogućnosti svestranih primjena te mogućnost prilagodbe svojstava, budući da se promjenom pojedinih elemenata mijenjaju intra- i/ili inter-vrste interakcija u podrešetki.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Visokoentropijski oksidi

2.1.1. Koncept visokoentropijskih spojeva

Razvoj materijala predstavlja ključni fokus u znanstvenim istraživanjima, s posebnim naglaskom na pronalaženju inovativnih tvari koje posjeduju prilagodljiva svojstva. Nedavno otkriće visokoentropijskih legura (engl. *high entropy alloys* – HEA) značajno je proširilo horizonte znanosti o materijalima, donoseći sa sobom revolucionaran pristup oblikovanju materijala. Ovaj novi koncept omogućuje preciznu kontrolu fazne stabilnosti čvrstih otopina putem kontrole konfiguracijske entropije.^{1,2} Visokoentropijski materijali, koji obuhvaćaju različite skupine nemetalnih spojeva poput oksida,³ karbida,¹⁹ borida,²⁰ nitrida,⁴ sulfida,⁵ silicida,²¹ fosfida⁶ i fluorida,²² predstavljaju raznoliku klasu materijala koja proizlazi iz koncepta HEA. Oni se odlikuju time što stvaraju monofazne spojeve s uključenim više različitih kemijskih elemenata. Ovaj nekonvencionalni pristup rezultira visokim vrijednostima entropije miješanja (S_{mix}) ili konfiguracijske entropije (S_{config}), čime nastaju materijali s kristalnom rešetkom koja se bitno razlikuje od uobičajenih struktura pojedinih kemijskih elemenata. Termodinamički doprinos u sustavu s minimalno pet ekvimolarnih elemenata, izražen kroz Gibbsovu slobodnu energiju (ΔG_{mix}) pri visokim temperaturama, ključan je za stvaranje monofaznih otopina. Ovaj doprinos nadmašuje entalpiju nastanka (ΔH_{mix}) intermetalnih spojeva, omogućujući formiranje monofaznih otopina s više elemenata ($\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$ prema **jednadžbi 1**). Proširenjem definicije HEA materijala na legure koje sadrže pet ili više elemenata u sastavu između 5 % i 35 % (temeljeno na sastavu)⁷ te na više-elementne legure s $\Delta S_{\text{mix}} > 1.5 R$ (temeljeno na entropiji),²³ obuhvaća se širok spektar materijala s potencijalom za raznolike primjene.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

Rost i suradnici²⁴ objavili su inovativni pristup stvaranju materijala, otkrivajući mogućnost ugradnje pet različitih kationa u monofazni oksidni sustav. Ovaj fenomen, nazvan "entropijski stabilizirani oksid" (engl. *entropy stabilized oxide*),²⁴ predstavlja ključni pomak u razumijevanju i kontroli fazne stabilnosti čvrstih otopina. Istraživanje je dokazalo da se

konfiguracijski nered može povećati dodatkom različitih metalnih kationa u sustav kationske podrešetke, čime se postiže sličan učinak kao kod višeelementnih legura. Ova metoda, primijenjena na oksidne materijale, značajno proširuje područje visokoentropijskih oksida (engl. *high entropy oxides* – HEO). Bazirajući se na temeljima termodinamike, konfiguracijska entropija višeelementnih oksida može se izračunati pomoću Boltzmannove jednadžbe entropije (**jednadžba 2**) u kojoj N predstavlja broj različitih kationa, M broj različitih aniona, $x_{i,j}$ predstavlja koncentracije komponenti i i j , a R je opća plinska konstanta.

$$S_{\text{config}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{položaj kationa}} + \left(\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j \right)_{\text{položaj aniona}} \right] \quad (2)$$

Parametar S_{config} , ovisan o broju različitih elemenata u kationskoj i anionskoj podrešetki, pruža uvid u kompleksnost ovih materijala. Naglasak je stavljen na činjenicu da se entropija povećava samo zbrajanjem ukupnog broja kationa, s obzirom na pretpostavku da je oksid jedini anion u anionskoj podrešetki.

2.1.2. Pristup izboru metalnih kationa i sintetskog puta

Osnovni princip odabira prikladnih sastojaka za nastanak monofaznog spoja visokoentropijskih oksida proizlazi iz raznovrsnih faktora poput entalpije miješanja, ionskog radijusa, oksidacijskog stanja i koordinacijskog broja kationa. Učinak entalpije miješanja ima ključnu ulogu u formiranju HEO samo u određenim uvjetima, poput sinteze u čvrstom stanju ili mehanokemijske sinteze kada se kao prekursori koriste odgovarajući metalni oksidi. Važno je napomenuti da se učinak entalpije miješanja ne može primijeniti u slučajevima otopinskih sinteza s neoksidnim prekursorima poput alkoksida i nitrata. Vrijednost entalpije miješanja za formiranje HEO optimalna je kada je približno jednaka nuli, što posebno dolazi do izražaja pri otopinskim sintezama.²⁵ Visoke pozitivne ili negativne vrijednosti entalpije miješanja, karakteristične za određene metalne okside, mogu predstavljati izazov za formiranje monofaznih spojeva s visokoentropijskim učinkom ili može zahtijevati visoke temperature za fazne prijelaze i miješanje. Ionski radijus metalnih kationa ima važan utjecaj na formiranje monofaznih visokoentropijskih spojeva. Ključno je odabrati katione sa sličnim ionskim radijusima kako bi se postigla monofazna struktura, posebno u slučaju strukture natrijevog klorida ili fluorita.²⁶ U monofaznim multikationskim HEO spojevima, izovalentni metalni kationi zauzimaju identične položaje, a anioni igraju ključnu ulogu u očuvanju električne neutralnosti rešetke.²⁷ Oksidacijsko stanje metalnih kationa također je presudno za oblikovanje

monofaznog HEO i određivanje tipa kristalne strukture. Na primjer, u kubičnom oksidu koji ima strukturu NaCl, metalni kationi obično imaju oksidacijsko stanje +II (M^{2+}), dok u fluoritnoj strukturi imaju oksidacijsko stanje +IV (M^{4+}). Ova prilagodba oksidacijskih stanja omogućava formiranje monofaznih HEO spojeva s različitim tipovima kristalnih struktura.⁸ U dostupnoj literaturi pronađeni su brojni pristupi, kako fizikalni, tako i kemijski, nužni za održavanje termodinamičkih i kinetičkih faktora koji su potrebni za stvaranje spojeva visokoentropijskih oksida (HEO). Sinteza monofaznih čvrstih otopina HEO s homogenom raspodjelom elemenata zahtijeva preciznu kontrolu sintetskog pristupa i uvjeta kako bi se postigla željena veličina, fazna struktura i kemijski sastav materijala. Uobičajene metode sinteze u čvrstom stanju omogućuju pripremu HEO prahova miješanjem metalnih soli ili odgovarajućih oksida. No, ovi postupci zahtijevaju visoke temperature,²⁸ što ih čini manje poželjnim. Suprotno tome, niskoenergetske metode otopinske kemije, uključujući su-taloženje,^{29,30} solvotermalnu³¹ i hidrotermalnu metodu,³⁰ sprej-pirolizu,^{10,29} mehanokemiju,^{17,32} sonokemiju³³ te sintezu sagorijevanjem iz otopine,³⁴ pokazale su se uspješnim u sintezi nanočestica HEO različitih komponenti i kristalnih struktura.³⁵ Inovativne metode omogućuju kontrolu ključnih parametara sinteze, postizanje željenih svojstava materijala te istovremeno smanjenje visokotemperaturnih uvjeta povezanih s tradicionalnim pristupima.

2.1.3. Primjena visokoentropijskih spojeva

Međudjelovanja proizašla iz sinergije raznolikih komponenata zajedno sa strukturnom stabilizacijom zbog visoke konfiguracijske entropije rezultiraju materijalima čije su karakteristike neusporedivo jedinstvene. Stoga, visokoentropijski materijali (engl. *high-entropy materials*) pružaju izuzetnu prilagodljivost i sposobnost prilagođavanja svojstava, s obzirom da promjene u pojedinim elementima dovode do modifikacija interakcija unutar kristalne strukture. Ono što je danas poznato jest da visokoentropijski materijali pokazuju privlačne karakteristike i mogućnosti koje značajno proširuju njihov potencijal u područjima kao što su kataliza, pretvorba energije i pohrana.²⁵ Proizvodnja vodika putem elektrokemijskog cijepanja vode, korištenjem različitih električnih izvora poput solarnih panela i vjetroelektrana, predstavlja jednostavan i ekološki prihvatljiv način generiranja energije.^{36,37} Elektrokemijskim procesom disocijacije molekula vode danim rezultatnom **jednadžbom 3** vodik i kisik se generiraju putem reakcije razvijanja vodika (engl. *hydrogen evolution reaction* – HER) na katodi i reakcije razvijanja kisika (engl. *oxygen evolution reaction* – OER) na anodi.¹⁵



Ipak, učinkovitost ovog procesa ograničena je visokim potencijalima elektrolize i kinetikom HER/OER reakcija, što zahtijeva visoko aktivne elektrokatalizatore za poboljšanje performansi.³⁸ Edalati i suradnici su istraživali visokoentropijski fotokatalizator dobiven mehaničkim legiranjem i visokotemperaturnom oksidacijom.³⁹ Sintetizirani dvofazni oksid sastoji se od monoklinskog perovskita AB_2O_7 i rompskog perovskita $\text{A}_6\text{B}_2\text{O}_{17}$. Ovaj materijal, s kemijskim sastavom TiHfZrNbTaO_{11} i kationima s elektronskom konfiguracijom d^0 , pokazuje visoku apsorpciju svjetlosti u vidljivom dijelu spektra s energijskim procijepom od 2,9 eV. Osim toga, posjeduje prikladne valentne i vodljive vrpce za učinkovito cijepanje vode, proizvodeći vodik fotokatalitičkim procesom.³⁹ Općenito, visokoentropijski materijali predstavljaju potencijalne fotokatalizatore s uskim energijskim procijepom. Heterogena kataliza također predstavlja značajno područje primjene visokoentropijskih materijala, gdje djeluju kao katalizatori za oksidaciju ugljikovog monoksida (CO) i kao nosači za stabilizaciju atomski dispergiranih platinskih vrsta.¹⁶ Istraživanja termičkih svojstava visokoentropijskih materijala ukazuju na zanimljivu korelaciju između niske termičke vodljivosti i nereda u sustavu, gdje višestruki kationi djeluju kao raspršivači fotona.⁴⁰ Ovaj odnos termičke vodljivosti i nereda u strukturi postao je temelj razumijevanja njihove uloge u heterogenoj katalizi. Njihova sposobnost stabilizacije atomski dispergiranih platinskih vrsta dodatno povećava njihovu vrijednost kao potporu katalizatora. Ovo svojstvo ima veliki potencijal za primjenu u raznim industrijskim procesima, gdje je oksidacija CO ključna reakcija. Nadalje, istraživanja su se proširila na različite vrste visokoentropijskih materijala, uključujući spinelne strukture i perovskitne strukture, koje pokazuju izuzetna elektrokemijska svojstva.^{18,41} Chen i suradnici proučavali su spinelne strukture $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})_3\text{O}_4$ kao anodne materijale u litij-ionskim baterijama,⁴¹ dok su Yan i suradnici istraživali perovskitnu strukturu $[(\text{Bi},\text{Na})_{0.2}(\text{La},\text{Li})_{0.2}(\text{Ce},\text{K})_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}]\text{TiO}_3$ za istu primjenu.¹⁸ U oba slučaja, visokoentropijski materijali pokazali su izvanredna elektrokemijska svojstva i stabilnost, pripisana bržoj reakcijskoj kinetici i kapacitivnom ponašanju u odnosu na čiste okside.

2.2. Elementi rijetkih zemalja

2.2.1. Svojstva

Elementi rijetkih zemalja (engl. *rare earth elements*) obično se klasificiraju u dvije kategorije: skupina lantanoida te elementi skandij i itrij. Lantanoidi tvore poseban skup elemenata s

atomskom strukturom koja ih razlikuje od ostalih elemenata, iako dijele neke sličnosti sa skupinom aktinoida. Ova skupina obuhvaća elemente s atomskim brojevima u rasponu od 57 (lantan) do 71 (lutecij). Skandij i itrij, iako klasificirani kao rijetke zemlje, pokazuju razlike u odnosu na niz lantanoida i često se o njima raspravlja zasebno. Lantanoide dijeli nekoliko karakteristika: dosljedna fizikalna svojstva kroz niz, u kristalnim spojevima, oni tipično pokazuju oksidacijsko stanje III+, iako neki također mogu poprimiti II+ ili IV+,⁴² spojevi obično imaju koordinacijske brojeve veće od VI, sa trendom smanjenja koordinacijskog broja u nizu i sklonosti vezanja s jako elektronegativnim elementima kao što su kisik ili fluor.⁴³ Slične karakteristike uočene u nizu lantanoida mogu se pripisati elektronskoj konfiguraciji atoma. Raspored elektrona u atomskim ljuskama i podljuskama, vođen načelom Aufbau, ima ključnu ulogu u razumijevanju njihovog kemijskog ponašanja. Elektronska konfiguracija rezultira različitim učincima, kao što većina atoma neutralnog lantanoida ima elektronsku konfiguraciju $4f^{m+1}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$.⁴³ Gubitak jednog 4f elektrona i dva $6s^2$ elektrona dovodi do karakterističnih kationa III+. U nekim slučajevima razlika u energiji između 4f i 5d elektrona je toliko mala da se 4f elektron može promaknuti u 5d orbitalu. Kao rezultat toga nastaju četverovalentni ioni (npr. Ce^{4+}). Također, 5d-elektron se može prenijeti na 4f orbitalu, što rezultira stvaranjem divalentnih atoma, na primjer, Sm^{2+} , Eu^{2+} i Yb^{2+} .⁴² U atomima lantanoida, konfiguracija valentnih elektrona u krajnjoj vanjskoj ljusci ostaje dosljedna u svim vrstama, s 4f orbitalama koje se progresivno pune kako se atomski brojevi povećavaju. Ovaj princip punjenja orbitala doprinosi sličnim fizikalnim i kemijskim svojstvima ovih elemenata. Posljedična "lantanoidna kontrakcija" povlači za sobom postupno smanjenje ionskog radijusa od La^{3+} (1,06 Å) do Lu^{3+} (0,85 Å).⁴⁴ Općenito ovi elementi imaju ulogu u modernoj tehnologiji zahvaljujući svojim posebnim magnetskim,⁴⁵ fosforescentnim⁴⁶ i katalitičkim⁴⁷ svojstvima. Neizostavni su u raznim tehnologijama, od mobitela, televizora, LED žarulja do vjetroturbina. Njihova procijenjena prosječna koncentracija u Zemljinoj kori kreće se od približno $130 \mu\text{g g}^{-1}$ do $240 \mu\text{g g}^{-1}$.⁴⁸

2.2.2. Cerijev(IV) oksid

Tijekom posljednjih desetljeća, došlo je do opsežnog istraživanja svojstava CeO_2 i njegovih dopiranih derivata, rasprostranjene kristalne strukture, elektronske i ionske vodljivosti, modula elastičnosti i elektromehaničkog ponašanja.⁴⁹ Ovi materijali su pokazali svoju prikladnost za razne industrijske primjene.⁴⁹ Osim svojih funkcionalnih svojstava, ovi oksidi pokazuju

značajnu inertnost na reakcije, što ih čini kompatibilnima s različitim materijalima, kako biološkim tako i anorganskim. CeO₂ kristalizira u fluoritnoj strukturi, pokazujući kubičnu simetriju unutar *Fm-3m* prostorne grupe. Specifični položaji atoma cerija (Ce) i kisika (O) u kristalnoj rešetki označeni su kao Ce u 4a (0, 0, 0) i O u 8c (¼, ¼, ¼).⁵⁰ Stabilnost fluoritne strukture izražena je u širokom spektru temperatura i varijacija u nestehiometriji kisika, takozvanim kisikovim defektima (δ). Nakon redukcije CeO₂ na CeO_{~1,7-1,8}, pojavljuje se nesređena i nestehiometrijska faza povezana s fluoritnom strukturom.⁵¹ Daljnji porast δ dovodi do opažanja različitih superstrukture povezanih s fluoritnom strukturom.⁵² Te superstrukture manifestiraju se kao rezultat rasporeda slobodnih (upražnjenih) mjesta. U širem kontekstu, fluoriti, unatoč svom naizgled jednostavnom izgledu, kriju složenost. Oni prihvaćaju znatnu koncentraciju defekata rešetke, posebno vakancija (V_O).⁵³ Ekstenzivna stabilnost koju pokazuju fluoriti na različitim temperaturama i stehiometriji može zamagliti pravi lokalni raspored atoma, ključan u složenim materijalima koji često podupiru praktične primjene.⁵⁴ Ekstrinzično dopiranje uključuje uvođenje dopanta za stvaranje čvrstih otopina, pri čemu se integritet kristalne strukture održava kompenzacijskim funkcionalnim točkastim defektima.⁴⁹ Akceptorsko dopiranje, gdje su dopanti trovalentni akceptorski kationi (D₀), rezultira stvaranjem jednog ekstrinzičnog kisika po dva elementa dopanta.⁴⁹ Ova stehiometrija, označena kao Ce_{1-x}D_{0x}O_{2-x}, našla je široku primjenu u razvoju gorivih ćelija, posebno kada se koriste dopanti Sm i Gd zbog njihove iznimno visoke ionske vodljivosti.^{55,56} S druge strane, dvovalentni dopanti (npr. Ca, Mg, Ba) stvaraju veće koncentracije vakancija, ali dovode do ravnomjerno niže vodljivosti od trovalentnih kationa, umanjujući njihov tehnološki značaj.⁵⁷ U nedostatku ekstrinzičnih dopanada, cerijev dioksid može pokazivati značajnu koncentraciju točkastih defekata koji su rezultat djelomične redukcije Ce⁴⁺ u Ce³⁺. U takvim slučajevima, materijal je predstavljen kao CeO_{2- δ} , a ionska i elektronska vodljivost postaju značajne.^{58,59} Ovo smanjenje stehiometrije, pogodovano pri visokim temperaturama i niskim parcijalnim tlakovima kisika, doprinosi visokoj katalitičkoj aktivnosti CeO₂, posebno u automobilskim trosmjernim katalizatorima,^{60,61} gdje je precizna kontrola omjera kisika i goriva ključna. Osim toga, CeO₂ kapacitet pohrane kisika nalazi obećavajuće primjene u termokemijskom razlaganju vode koje pokreće solarna energija.^{62,63} Nadalje, dopiranje s četverovalentnim kationima poput Zr⁴⁺ ili Hf⁴⁺ povećava redukcijsku sposobnost CeO₂, s direktnim utjecajem na kapacitet skladištenja kisika u ispušnim katalizatorima i snižavajući radnu temperaturu solarnog i termokemijskog razdvajanja vode.^{64,65}

2.2.3. Kisikovi defekti u CeO_2

Elektronska struktura CeO_2 pokazuje dvije praznine, jednu između 2p i 4f stanja i drugu između 2p i 5d stanja. Značajno, izvorni defekti nastaju kada atom kisika napusti svoj položaj u rešetki, što dovodi do stvaranja dvostruko nabijene vakancije na mjestu kisika. Upraznjeno mjesto kisika uzrokuje promjenu oksidacijskog stanja, iz $IV+$ u $III+$.⁶⁶ Vakancija djeluje kao središte učinkovitog pozitivnog naboja te potiče susjedne atome kisika da se kreću prema njemu, dok se atomi Ce odmiču.⁶⁶ Stehiometrija cerijevog dioksida ($CeO_{2-\delta}$) mijenja se s temperaturom i parcijalnim tlakom kisika, što omogućuje proučavanje svojstava defekata u smislu koncentracije. Kemija defekata, prvenstveno upražnjenih mjesta kisika, značajno utječe na njegovu ionsku vodljivost, a istraživanja otkrivaju da uvođenje slobodnih mjesta kisika pojačava ionsku difuziju, čime se povećava vodljivost. Učinkovita katalitička aktivnost katalizatora u osnovi CeO_2 obično se pripisuje njihovim povoljnim redoks svojstvima i velikom kapacitetu skladištenja kisika (engl. *oxygen storage capacity* – OSC), što olakšava otpuštanje i primanje kisika. Kada se atomi kisika oslobode iz rešetke CeO_2 kroz procese kao što je oksidacija molekula reaktanata, oni stvaraju prazna mjesta koja se mogu ponovno ispuniti atomima kisika iz drugih reaktanata, dovršavajući katalitički ciklus. Kisikove vakancije na površini CeO_2 mogu djelovati kao aktivna mjesta, dinamički se formirajući i nestajući pod uvjetima reakcije. Površinske kisikove vakancije prepoznaju se kao defekti na oksidnim površinama te imaju ključnu ulogu u heterogenoj katalizi interakcijom s reaktantima i intermedijerima reakcije. Unatoč desetljećima istraživanja kemije strukturnih defekata CeO_2 , sveobuhvatno razumijevanje zahtijeva razmatranje svih mogućih stanja naboja vakancija, uključujući polarone i njihovu povezanost sa slobodnim mjestima kisika. Fokus na lokalna izobličenja izazvana defektima ključna je za razjašnjenje elektromehaničkih i elektrostrukturalnih svojstava, posebno u dopiranom CeO_2 . Općenito, u procesu nastanka kisikovih defekata, ion kisika premješta se na intersticijsko mjesto (O_O^I), stvarajući prazno mjesto ($V_O^{\circ\circ}$) na izvornom mjestu kisika, kao što je označeno Kröger-Vinkovom oznakom^{49,67} u **jednadžbama 4-5. Jednadžbama 6-7** opisano je formiranje kisikovih vakancija u slučaju CeO_2 , a prikazuju neutralni kisik lokaliziran na poziciji kisika u CeO_2 koji se u katalitičkoj reakciji otpušta kao molekularni kisik, ostavljajući prazno mjesto, odnosno vakanciju s dvostrukim pozitivnim nabojem, koja se ponaša kao elektronska zamka za O^{2-} i dolazi do nastanka reaktivnih elektrofilnih O^- vrsta kisika na površini katalizatora. U navedenim jednadžbama Ce_{Ce}^x predstavlja cerij na položaju cerija, O_O^x predstavlja neutralni kisik na

položaju kisika, $V_O^{\circ\circ}$ predstavlja kisikovu vakanciju u rešetki s dvostrukim pozitivnim nabojem, Ce_{Ce}^I predstavlja cerij na položaju cerija s jednim negativnim nabojem, odnosno Ce^{3+} .



2.3. Katalitičke reakcije

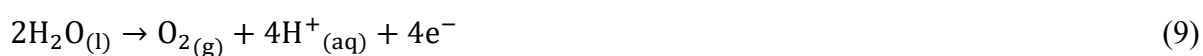
2.3.1. Heterogena organska pretvorba aldehida u 1,2-diketone

Poznato je da je Lewisova kiselina bilo koja tvar - bilo da je riječ o atomu, ionu ili molekuli - s praznom atomskom ili molekulskom orbitalom spremnom prihvatiti elektronski par.⁶⁸⁻⁷⁰ Ovo ukazuje da se materijali s nepotpunim oktetima ili nezadovoljenim valencijama kvalificiraju kao Lewisove kiseline. Suprotno tome, Lewisova baza, koja funkcionira kao donor elektrona, prenosi svoj elektronski par iz najviše zauzete molekulске orbitale (HOMO) u najnižu zauzetu molekulsku orbitalu (LUMO) Lewisove kiseline.⁷¹ Stoga, jednostavno rečeno, Lewisova kiselina djeluje kao akceptor elektronskog para. Kad Lewisova kiselina prihvati elektronski par iz Lewisove baze, formira Lewisov kompleks ili adukt, uspostavljajući novu koordinatnu kovalentnu vezu. Lewisova kiselost usko se isprepliće s elektrofilnošću, gdje vrste s nedostatkom elektrona prirodno djeluju kao akceptori elektronskih parova. Primjeri Lewisovih kiselina uključuju borane,⁷² aluminijeve spojeve,⁷³ ione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, ione prijelaznih metala i sustave s manjkom elektrona. Te Lewisove kiseline, posebno one na bazi metala, služe kao katalizatori u raznim kemijskim transformacijama, olakšavajući reakcije poput oksidacije,⁷⁴ redukcije,⁷⁵ elektrofilne aromatske supstitucije⁷⁶ i procese organske sinteze poput Diels-Alderove reakcije⁷⁷ i aciliranja ketona.⁷⁸ Sintaza 1,2 diketona i njihovih derivata privukla je značajnu pozornost zbog njihove raznolike primjene, posebice u antitumorskim i fotokemijskim aktivnostima.⁷⁹⁻⁸² Tijekom vremena osmišljene su i razvijene višestruke strategije i metodologije sinteze pri katalitičkim uvjetima.⁸³⁻⁸⁵ Dok su katalizatori plemenitih metala pokazali značajan napredak, Lewisove kiseline su se pojavile kao obećavajuće alternative s kvalitetama koje nadmašuju plemenite metale.⁸⁶⁻⁸⁸ Lewisove kiseline kao katalizatori pokazuju nisku toksičnost i dobru toleranciju funkcionalnih skupina, dobro se usklađujući s različitim katalitičkim perspektivama. Međutim, postizanje dobro optimiziranog

reakcijskog slijeda, uključujući dekarboksilno spajanje i oksidaciju tipa Sonogashira, zahtijeva upotrebu arilbornih kiselina ili aril jodida s alkinil karboksilnim kiselinama kao sirovinama, ugrožavajući ekološki prihvatljiv aspekt ovih sustava.⁸⁶⁻⁸⁸ Alternativni pristup uključuje oksidativno spajanje pinakolnog tipa, također olakšano Lewisovim kiselinama,^{89,90} s povećanom učinkovitošću koja se može postići ugradnjom organskih aditiva.

2.3.2. Elektrokatalitičko cijepanje vode

U 21. stoljeću jedan od važnijih znanstvenih izazova je rješavanje sve veće potražnje za energijom, iscrpljivanja fosilnih goriva i utjecaja korištenja obnovljivih resursa na okoliš.⁹¹ Obnovljivi izvori energije, kao što su solarna energija, energija plime i oseke te energija valova, nude alternativne izvore za zadovoljenje energetske potrebe.¹⁴ Međutim, njihova nestalna priroda, pod utjecajem sezonskih i regionalnih varijabilnosti, zahtijeva inovativna rješenja zaprobem povremenosti. Elektrokemijsko cijepanje (disocijacija) vode pojavljuje se kao ekološki prihvatljiv i obećavajući način pretvaranja električne energije iz obnovljivih izvora u kemijsku energiju.⁹² Elektrokatalitička proizvodnja vodika (H₂) putem disocijacije vode smatra se ključnim korakom prema praksi održive energije. Vodik se često najavljuje kao gorivo budućnosti zbog njegove visoke gravimetrijske gustoće energije u usporedbi s tradicionalnim gorivima, izvrsne učinkovitosti pretvorbe energije, ekološke kompatibilnosti i nulte emisije ugljikovog dioksida uz samo vodu kao međuprodukt.⁹³⁻⁹⁵ Vodik nalazi primjenu u raznim industrijskim procesima, uključujući sintezu amonijaka, sintezu metanola, hidrokrekiranje sirove nafte i procese hidrogenacije ulja i masti.^{95,96} Trenutno se proizvodnja vodika oslanja na parni reforming ugljikovodika pri visokim temperaturama i tlaku, što dovodi do potrošnje ograničenih fosilnih goriva i emisija ugljikovog dioksida.⁹⁷ Elektroliza vode ističe se kao ekološki prihvatljiva metoda za trenutačno stvaranje vodika velikih razmjera s istraživanjima usmjerenim na razvoj troškovno učinkovitih elektrokatalizatora za poboljšanje performansi elektrolizatora vode. Elektrokemijski proces disocijacije vode uključuje elektrolitičku ćeliju koja se sastoji od katode, anode i elektrolita.⁹⁸ Tijekom cijepanja vode odvijaju se dvije polustanične reakcije: redukcija (**jednadžba 8**) i oksidacija vode (**jednadžba 9**).



Reakcija nastanka vodika uključuje redukciju protona na katodi, dok se reakcija oslobađanja kisika odnosi na oksidaciju vode. Na elektrolizu vode utječu pH uvjeti, pri čemu kiseli medij povećava učinkovitost HER reakcije, ali predstavlja izazov za OER zbog potrebe za skupim katalizatorima. Nasuprot tome, alkalni medij poboljšava učinkovitost OER-a, ali dovodi do niže proizvodnje vodika. Prevladavanje viška potencijala potrebnog za razdvajanje vode u komercijalnim elektrolizerima uključuje rješavanje prenapona, koji može proizaći iz različitih otpora u sustavu. Razumijevanje kompleksnih koraka HER reakcije ključno je za razvoj učinkovitih elektrokatalizatora. Mehanizam u kiselom mediju uključuje adsorpciju vodika na površini katode (Volmer korak – **jednadžbe 10 i 13**), nakon čega slijedi desorpcija elektrokemijskim (Heyrovsky korak – **jednadžbe 11 i 14**) ili kemijskim (Tafel korak – **jednadžbe 12 i 15**) putem (* predstavlja aktivni centar na elektrokatalizatoru). U kiselom mediju mehanizam je prikazan:



te u lužnatom mediju:



Optimalni dizajn HER elektrokatalizatora ovisi o podešavanju slobodne energije za adsorpciju vodika. Visoko učinkovit HER katalizator trebao bi imati brojna aktivna mjesta, optimalnu gustoću elektrona, minimalan otpor prijenosu naboja i stabilnost u mediju elektrolita.⁹⁸

2.3.3. Fotokatalitička razgradnja organskih bojila

U razvoju održivih ekoloških sustava, razgradnja organskih bojila kroz fotokatalizu pojavljuje se kao jedno od ključnih i znanstveno složenih metoda. Organska bojila, koja se izrazito koriste u različitim industrijama, predstavljaju ogromnu prijetnju vodenim ekosustavima zbog svojih inherentnih toksičnih, kancerogenih i bionerazgradivih karakteristika.^{99,100} Porast industrijskog ispuštanja (oko 20 % globalne proizvodnje boja dođe u kontakt s vodenim ekosustavom) značajno pridonosi onečišćenju vode, narušavanju ekosustava i predstavlja ozbiljnu prijetnju

ljudskom zdravlju.¹⁰¹ Kao najopasniji zagađivači vode ističu se azo-bojila kao što su metiloranž, metilensko modriko te teški elementi poput Pb, As, Cr, Cd, Hg, Sb.^{102,103} Hitnost smanjenja tih zagađivača potaknula je znanstvena istraživanja naprednih oksidacijskih procesa, s fotokatalitičkom razgradnjom koja se pojavljuje kao ekološki prihvatljiva i troškovno učinkovita metoda. Fotokataliza iskorištava potencijal poluvodiča za stvaranje visoko reaktivnih vrsta, uključujući hidroksilne radikale ($\bullet\text{OH}$) i superoksidne anione ($\text{O}_2^{\bullet-}$), olakšavajući sveobuhvatnu mineralizaciju boja.¹⁰⁴ Međutim, učinkovitost fotokatalize ovisi o promišljenom odabiru prikladnih fotokatalizatora. Katalizatori za razgradnju organskih bojila trebali bi posjedovati određena svojstva, uključujući visoku fotoaktivnost, izvrsnu stabilnost, odgovarajuću energiju optičkog procijepa i poboljšanu učinkovitost razdvajanja nositelja naboja. Jedinstveni izazov koji predstavljaju azo boje, karakterizirane ($-\text{N}=\text{N}-$) kromofornim skupinama i visokom topljivošću u vodi, zahtijeva posebna razmatranja u dizajnu fotokatalizatora.^{106,107} Fotokatalizator mora pokazivati učinkovitu apsorpciju vidljive svjetlosti kako bi učinkovito aktivirao proces razgradnje. Dodatno, razmatranja stabilnosti katalizatora i mogućnosti ponovne upotrebe najvažniji su za praktičnu primjenu. Istraživanje novih nanomaterijala, poput nanočestica poluvodiča i metalnih oksida, kao potencijalnih fotokatalizatora, privuklo je značajnu pozornost. Katalitička aktivnost je povezana s energijskim procijepom poluvodiča, s optimalnim vrijednostima koje osiguravaju apsorpciju u području vidljivog svjetla. Štoviše, istražen je razvoj heterospojnica i kompozitnih materijala kako bi se poboljšalo odvajanje nositelja naboja i smanjila rekombinacija, čime se poboljšava ukupna učinkovitost fotokatalitičkog procesa. Katalizatori sposobni generirati ne samo hidroksilne radikale nego i druge reaktivne vrste poput superoksidnih aniona proširuju mehanizme razgradnje, pridonoseći učinkovitijoj razgradnji azo bojila.

2.3.4. CO_2 redukcija i fotoredukcija

Ugljikov dioksid (CO_2) ključna je komponenta Zemljine atmosfere te ima vitalnu ulogu u održavanju okoliša potrebnog za život.¹⁰⁸ Međutim, pretjerano izgaranje fosilnih goriva i krčenje šuma doveli su do brzog porasta koncentracije CO_2 , dosegnuvši povijesni maksimum od 420 ppm u 2023.¹⁰⁹ Ova povišena razina CO_2 pridonosi globalnom zagrijavanju, narušavanju ekološke ravnoteže i zahtijeva strateške mjere za rješavanje problema ekoloških izazova. Hidrogenacija CO_2 pojavljuje se kao ključna metoda za rješavanje utjecaja rastućih razina CO_2 . Ovaj proces uključuje pretvaranje CO_2 u vrijedne proizvode kroz različite katalitičke reakcije.

Unatoč izazovima koje postavlja stabilna elektronska struktura CO₂, napredak u metodama katalitičke pretvorbe bitan je za industrijske primjene. Cilj je aktivirati stabilnu molekulu CO₂ i olakšati učinkovite reakcije pri blagim uvjetima, izbjegavajući visoke temperature koje bi izazvale znatne operativne troškove. Hidrogeniranjem CO₂ mogu se dobiti različiti proizvodi ovisno o reakcijskim putovima. Naime, pretvorba CO₂ u proizvode s jednim ugljikom (C₁), kao što su mravlja kiselina (CH₂O₂), ugljikov monoksid (CO), metan (CH₄) i metanol (CH₃OH), pokazala je obećavajuće rezultate.¹⁰⁸ Te se reakcije mogu postići izravnom redukcijom vodikom ili hidrotermalno-kemijskom redukcijom u vodi. Sinteza metanola iz CO₂ ili plinova za sintezu bogatih CO₂ ističe se kao posebno utjecajan rezultat hidrogenacije CO₂.¹¹⁰ S primjenama u skladištenju energije, proizvodnji sirovina na bazi ugljika i korištenju kao goriva, sinteza metanola pruža svestrano rješenje za iskorištavanje CO₂ u razne industrijske svrhe. Fotokatalitička redukcija CO₂ predstavlja obećavajuću i ekološki prihvatljivu tehnologiju za daljnje smanjenje emisija stakleničkih plinova.¹¹¹ Ova metoda obično uključuje upotrebu poluvodičkog fotokatalizatora koji apsorbira svjetlost i pokreće pretvorbu CO₂ kroz različite putove, dajući različite proizvode.^{112,113} Ključ uspješnog fotokatalitičkog smanjenja CO₂ je u svojstvima fotokatalizatora, uključujući odgovarajući razmak među vodljivom i valentnom vrpcom, vrpčastu strukturu itd.¹¹⁴ Iako je fotokatalitička pretvorba CO₂ još uvijek u fazi istraživanja, ona ima veliki potencijal kao čista tehnologija za smanjenje atmosferskih razina CO₂.¹¹⁵

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za sintezu ciljanih visokoentropijskih oksida korištene su komercijalno dostupne kemikalije. Sve kemikalije su korištene u izvornom obliku, bez dodatnog pročišćavanja. Cerijev(III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99 %), cirkonijev(IV) oksinitrat hidrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 99 %), lantanov(III) nitrat heksahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99 %), praseodimijev(III) nitrat heksahidrat ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %), europijev(III) nitrat pentahidrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %), gadolinijev(III) nitrat heksahidrat ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %), neodimijev(III) nitrat heksahidrat ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %) i samarijev(III) nitrat heksahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %), dostupni od Sigma Aldrich, Njemačka te itrijev(III) nitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %) dostupan od Alfa Aesar, Njemačka. Dodatno su korišteni, monohidrat limunske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,9 %) od T.T.T., Hrvatska te koncentrirana otopina amonijaka 25% od Gram-Mol, Hrvatska.

Za analize katalitičkih aktivnosti korišteni su acetaldehid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 97 %), propionaldehid ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 97 %), butiraldehid ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 97 %), benzaldehid ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, 97 %), furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, 97 %), vanilin ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 94 %), acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 99 %), benzojeva kiselina ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, 98 %), 1,2-diklorometan (CH_2Cl_2 , 99 %), 2-metilhidrofuran ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, 99 %), heptan (C_7H_{16} , 99 %), dimetil sulfoksid (DMSO) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, 99 %), etil-acetat (EtOAc) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99 %), etanol denaturirani ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 96 %), te cerijev(IV) oksid (CeO_2 , veličina čestica <25 nm) dostupni od Sigma-Aldrich, Njemačka.

3.2. Sol-gel citratna metoda sinteze spojeva

Popis sintetiziranih te okarakteriziranih ciljanih spojeva mogu se vidjeti u **tablici 1**, dok se strukturne karakteristike pojedinih metalnih kationa mogu vidjeti u **tablici 2**. Svi spojevi se sastoje od pet kationa, odnosno kombinacije kationa rijetkih zemalja i/ili prijelaznih metala. Visokoentropijski sustrav s pet kationa zadovoljava minimalan uvjet da bi se spoj mogao klasificirati kao visokoentropijski, a da je na anionskom položaju samo kisik. Svi spojevi, uvrštavanjem koncentracija kationa u **jednadžbu 2**, odnosno Boltzmanovu jednadžbu entropije, daju vrijednost S_{config} od 1,5 R . Za sintezu visokoentropijskih oksida korištena je

modificirana vodena sol-gel citratna metoda, poznata po uspješnim sintezama fazno čistih metalnih oksida. Cilj je bio sintetizirati visokoentropijske nanočestice oksida s ekvimolarnim sastavom svakog konstitutivnog elementa, osiguravajući konfiguracijsku entropiju (S_{config}) unutar sustava.

Tablica 1. Kratice sintetiziranih spojeva uz pripadajuće kemijske formule.

Sintetizirani spoj (akronim)	Kemijska formula spoja
CeO ₂	CeO ₂
CZLEY	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Eu _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CZLPY	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CZEYG	Ce _{0,2} Zr _{0,2} Eu _{0,2} Y _{0,2} Gd _{0,2} O _{2-δ}
CZLPG	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Gd _{0,2} O _{2-δ}
CLPEY	Ce _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Eu _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CZLGY	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Gd _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CLPEG	Ce _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Eu _{0,2} Gd _{0,2} O _{2-δ}
CLPGY	Ce _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Gd _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CZLNS	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Nd _{0,2} Sm _{0,2} O _{2-δ}
CZLPN	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Nd _{0,2} O _{2-δ}
CZLPS	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Pr _{0,2} Sm _{0,2} O _{2-δ}
CZLNY	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Nd _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}
CZLSY	Ce _{0,2} Zr _{0,2} La _{0,2} Sm _{0,2} Y _{0,2} O _{2-δ}

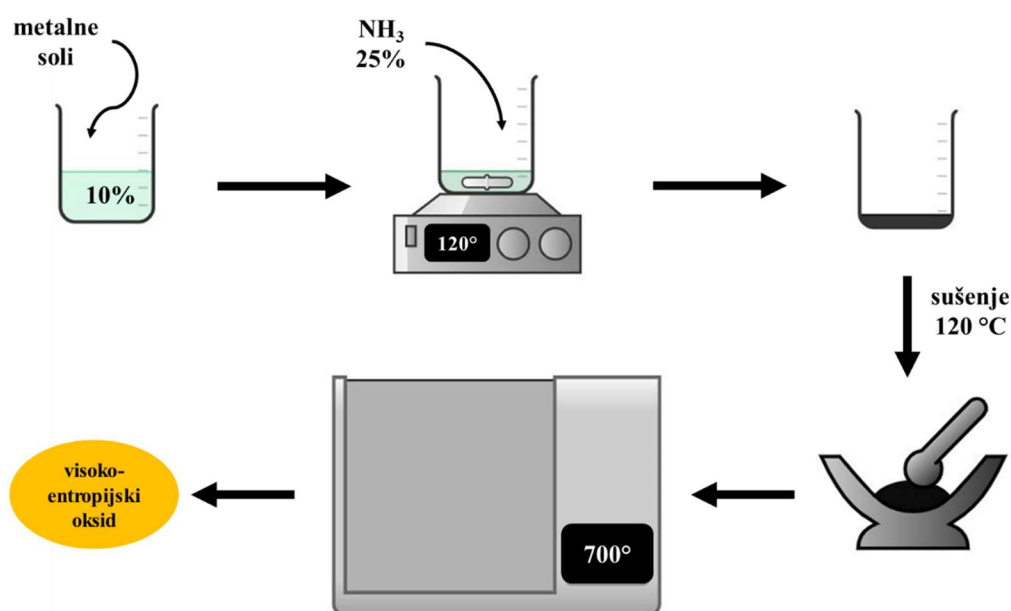
δ – površinski defekti (kisikove vakancije)

Tablica 2. Strukturne značajke pojedinih korištenih metalnih kationa.

Metalni kation	Koordinacijski broj	Naboj	Ionski radijusi
Ce	VIII	+III/+IV	1,143/0,97
Zr	VIII	+IV	0,84
La	VIII	+III	1,16
Pr	VIII	+III/+IV	1,126/0,96
Nd	VIII	+II/+III	1,29/1,109
Sm	VIII	+II/+III	1,27/1,079
Eu	VIII	+II/+III	1,25/1,066
Gd	VIII	+III	1,053
Y	VIII	+III	1,019

U postupku su prekursori metala u svojim nitratnim oblicima otopljeni u 10% vodenoj otopini limunske kiseline, tako da ciljani sastav bude Ce_{0,2}B_{0,2}C_{0,2}D_{0,2}E_{0,2}O₂, gdje B–E predstavljaju

različite katione metala rijetkih zemalja i/ili prijelaznih (Zr i Y) metala, a O označava kisik. Dobivena otopina je podvrgnuta miješanju 30 minuta na magnetskoj mješalici (IKA C-MAG HS 7, Njemačka) prije podešavanja pH vrijednosti (pH metar 211, HANNA, Hrvatska) na 5 pomoću koncentrirane otopine amonijaka. Zatim je primijenjeno stalno miješanje i zagrijavanje na 120 °C do isparavanja vode i nastanka crne smolaste mase. Smolasta masa je sušena preko noći pri 120 °C u sušioniku (Instrumentaria ST-01/02, Hrvatska) kako bi se uklonio višak vode te je nakon toga usitnjena u tarioniku. Slijedeći korak uključivao je proces kalcinacije u mufolnoj peći (Nabertherm LT5/11/B410, Njemačka) kako bi se dobili viskoentropijski stabilizirani oksidi, a odvijala se u jednom koraku pri 700 °C tijekom 8 sati uz brzinu zagrijavanja od 4 °C min⁻¹. Shema sintetskog puta prikazana je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz sintetske metode dobivanja ciljanih spojeva.

3.3. Instrumentalne metode i uređaji

3.3.1. Strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva

Kristalografska analiza sintetiziranih materijala provedena je korištenjem rentgenske difrakcije u prahu (engl. *Powder X-ray diffraction* – PXRD) pri sobnoj temperaturi od 25 °C pomoću PANalytical Aeris difraktometra (Malvern PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo) opremljenog Cu Ka zračenjem (40 kV, 15 mA). Uzorci su snimljeni unutar 2θ raspona od 20° do 100°, koristeći korak snimanja od 0,02, fiksno vrijeme snimanja 24 s po koraku i koristeći 1°

divergencijski prorez. Za analizu i interpretaciju podataka korištena je Rietveldova metoda utočnjavanja, u programskom paketu FULLPROF, koja je omogućila ekstrakciju i kvantifikaciju strukturnih i mikrostrukturnih informacija iz rentgenske difrakcije. Prilikom utočnjavanja korištena je modificirana profilna funkcija Thomson-Cox-Hastings pseudo Voigt uz pretpostavku da je rezultat individualnih doprinosa proširenje difrakcijskih linija, koje je uzrokovano malim veličinama kristalita i mikrodeformacijom kristalne rešetke. Dozvoljeno je variranje vrijednosti Y i U poluširine (engl. *half-width*), dok je drugi parametar X ($V = W = 0$) bio konstantan pri vrijednosti određenoj korištenjem LaB_6 kao kristalnog standarda. Kvaliteta utočnjavanja izražena je vrijednostima faktora utočnjavanja: profilni faktor R_p , očekivani težinski profilni faktor R_e , težinski profilni faktor R_{wp} , Braggov faktor R_B i faktor GoF (engl. *goodnes-of-fit*). Uz to, softver VESTA korišten je za prikaz kristalnih struktura sintetiziranih spojeva. Analiza i interpretacija rezultata kristalografske analize sintetiziranih spojeva rađena je na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, Hrvatska.

Termička analiza provedena je korištenjem termogravimetrijskog analizatora povezanog s diferencijalnim skenirajućim kalorimetrom (TGA/DSC System 1, Mettler Toledo, Sjedinjene Američke Države) kako bi se istražila toplinska stabilnost i potencijalni fazni prijelazi spojeva pri povišenim temperaturama. Eksperimenti su kontrolirani pomoću računalnog programa STARe Software 10.0, a krivulje su generirane korištenjem posuda od aluminijevog oksida (Al_2O_3) kapaciteta 70 μL unutar temperaturnog raspona od 25 $^\circ\text{C}$ do 1000 $^\circ\text{C}$, korištenjem brzine zagrijavanja od 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi kisika te brzinu protoka plina od 200 mL min^{-1} . Termička analiza rađena je na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Osijek, Hrvatska.

Kako bi se istražila površinska struktura materijala provedena je površinska analiza korištenjem Thermo Fisher Scientific Apreo C (Thermo Scientific, Sjedinjene Američke Države) pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *scanning electron microscopy* – SEM) na Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska, pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja (engl. *field emission scanning electron microscopy* – FE-SEM) (TESCAN VEGA3, Oxford Instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo) povezanog s energijskom razlučujućom spektroskopijom (engl. *energy dispersive spectroscopy* – EDX) (Oxford instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo) na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo te pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Zeiss

ULTRA Plus (Zeiss, Njemačka) povezanog s energijskom razlučujućom spektroskopijom (X-MAX50, Oxford instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo) na Fakultetu za kemiju i kemijsku tehnologiju, Sveučilišta u Ljubljani, Ljubljana, Slovenija.

Lokalna kristalnost te veličina čestica je proučavana koristeći transmisivnu elektronsku mikroskopiju (engl. *transmission electron microscopy* – TEM) korištenjem Temis-Z mikroskopa (Thermo Fischer, Sjedinjene Američke Države) pri akcelerirajućem naponu od 300 kV povezanog s Super-X EDX detektora (Thermo Scientific, Sjedinjene Američke Države), potom pomoću transmisivskog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije (engl. *high resolution transmission electron microscope* – HRTEM) JEM-2100F (JEOL, Japan), zatim transmisivskog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije Tecnai G² 20 X-Twin (FEI, Sjedinjene Američke Države) pri akcelerirajućem naponu od 200 kV te korištenjem elektronske difrakcije na odabranoj površini (engl. *selected area electron diffraction* – SAED).

Za određivanje elementnog sastava korišten je 7900 ICP-MS (Agilent, Sjedinjene Američke Države), spektrometar mase s induktivno spregnutom plazmom (engl. *inductively coupled plasma mass spectrometer* – ICP-MS). Za svaki uzorak analizirana su dva ponavljanja, a kako bi se potvrdila točnost metode, korišten je certificirani referentni materijal pojedinih metalnih ruda. Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.

Mjerenja fizisorpcije u argonu provedena su u automatiziranoj stanici za plinsku adsorpciju (Autosorb iQ2, Quantachrome Corporation, Boynton Beach, FL) na -186.15 °C. Uzorci su punjeni u staklene cijevi i stabilizirani na 87 K pomoću tekućeg dušika. Specifične površine su izračunate primjenom Brunauer-Emmett-Tellerovog (BET) modela na relativni raspon tlaka od $p/p_0 = 0,05 - 0,30$. Distribucije veličine pora izračunate su s NLDFT-Kernelom. Uzorci su degasirani na 250 °C kroz 10 sati. Izračuni površine i distribucije veličine pora izvedeni su softverom ASiQwin, verzija 4.0. Analiza i interpretacija rezultata fizisorpcije u argonu rađena su u Laboratoriju za napredne materijale, Fakultetu za fizikalnu kemiju, Sveučilišta u Giessenu, Giessen, Njemačka. Mjerenja fizisorpcije dušika provedena su pomoću instrumenta Quantachrome NOVA 3000e pri temperaturi tekućeg N₂. Kako bi se spoj pripremio za adsorpcijska mjerenja, izložen je vakuumu pri temperaturi od 250 °C tijekom 5 sati da bi se uklonile sve neželjene nečistoće. Analiza fizisorpcije dušika rađena je Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska.

3.3.2. Spektroskopska karakterizacija sintetiziranih spojeva

Ramanova spektroskopija provedena je pri sobnoj temperaturi na mikroskopu Sentera II (Bruker, Sjedinjenje Američke Države) na valnoj duljini ekscitacije od 532 nm te primjenom lasera snage 2,5 mW pri spektralnoj rezoluciji od 4 cm^{-1} . Analiza Ramanove spektroskopije rađena je na Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom izvedena je na spektrometru FTIR-8400S na Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, Hrvatska (Shimadzu, Japan) pri spektralnoj rezoluciji od 4 cm^{-1} u valnom području $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Snimanje UV-Vis spektara uzoraka u čvrstom stanju te određivanje optičkog energijskog procijepa materijala provedeno je koristeći UV/Vis/NIR spektrofotometar UV-3600Plus (Shimadzu, Japan) u valnom području $200 - 800 \text{ nm}$. Analiza i interpretacija rezultata UV-Vis spektroskopije rađena je na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, Hrvatska.

Fotoluminiscencijska spektroskopija (engl. *photoluminescence spectroscopy* – PL) je korištena za snimanje spektara emisije u stabilnom stanju i analize smanjivanje vijeka fosforescencije uzoraka pomoću PL spektrofotometra (FS5, Edinburgh, Ujedinjeno Kraljevstvo). Analiza i interpretacija rezultata fotoluminiscencijske spektroskopije rađena je na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo.

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) korištena je za određivanje elementnog sastava i određivanje oksidacijskih stanja koristeći XPS spektrometar s monokromatskim Al $K\alpha$ zračenjem od 1450 eV (ESCALAB 250 Xi, ThermoFischer instruments, Sjedinjene Američke Države) na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo te pomoću Supra+ (Kratos, Ujedinjeno Kraljevstvo) na Fakultetu za kemiju i kemijsko inženjerstvo na Sveučilištu u Mariboru, Maribor, Slovenija koristeći Al $K\alpha$ zračenje i neutralizator naboja. Kut uzlijetanja (kut između površine koja se snima i putanje elektrona) bio je 90° . Visokorezolucijski spektri izmjereni su pri 20 i 160 eV. Obrada podataka izvedena je pomoću programa CasaXPS verzije 2.3.24 (Casa software, Ujedinjeno Kraljevstvo) dok je pozadina određena Shirleyovom korekcijom pozadine.

Analiza difuzne refleksijske infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (engl. *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy* – DRIFTS) provedena je korištenjem spektrometra Agilent Cary 670 FTIR (Agilent, Sjedinjene Američke Države) opremljenog s dodatkom difuzne refleksije (Harrick Praying Mantis, Agilent, Sjedinjene Američke Države). Za pripremu katalizatora za testiranje, uvjeti predtretmana su kao kod ispitivanja katalitičke reakcije (inertni plin 20 min, O₂ 30 min, inertni plin 10 min i H₂ 10 min, uzastopno). Za razliku od analize katalitičke aktivnosti helij (He) je korišten kao inertni plin umjesto argona. Nakon predtretmana, snimljeni su pozadinski spektri. U DRIFTS ćeliju, pri sobnoj temperaturi, smjesa CO₂/H₂ u omjeru 1:2 propuštena je zajedno s tokom He brzine protoka od 40 mL min⁻¹. Katalizator je postupno zagrijavan od sobne temperature do 250 °C, pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹. Snimljeni su spektri u intervalima od 50 °C. Spektralni podaci prikupljeni su u rasponu od 4000 do 800 cm⁻¹, s razlučivošću od 2 cm⁻¹. Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska.

3.3.3. Katalitička aktivnost sintetiziranih spojeva

U optimiziranom postupku za katalitičko oksidativno spajanje aldehida, odgovarajući aldehyd (1,0 mmol), benzojeva kiselina (0,25 mmol) i odgovarajući katalizator (5 mol %) dodani su u Schlenkovu tikvicu prethodno ispranu dušikom te postavljenu na magnetsku mješalicu. Zatim je u smjesu dodan acetonitril (2 mL) te je reakcija miješana na temperaturi refluksa 24 sata. Nakon toga, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu pa ekstrahirana zasićenom otopinom soli (3 puta po 15 mL). U reakciji heterociklizacije istražene su i aktivnost i mogućnost ponovne upotrebe potencijalnog katalizatora. Pretvorba i selektivnost određene su nakon svake reakcije pomoću GC-MS sustava (engl. *gas chromatography coupled with mass spectrometer*) korištenjem Trace 1310 plinskog kromatografa (Thermo Scientific, Sjedinjene Američke Države) povezanog s ISQ QD kvadrupolnim spektrometrom mase (Thermo Scientific, Sjedinjene Američke Države). Tijekom analize postavljeni su slijedeći parametri: temperatura pećnice GC kolone (50 – 300 °C; brzina zagrijavanja 15 °C min⁻¹), temperatura ubrizgavanja od 240 °C, temperaturu izvora iona od 200 °C, ionizaciju elektroraspršenjem pri 70 eV i 1,5 mLmin⁻¹ plina nosača (He), volumen ubrizgavanja od 2 µL te raspon masa od 25–500 m/z. Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska.

Za katalitičke reakcije proizvodnje vodika (HER), korištena je tehnika plinske kromatografije korištenjem GC sustava s ručnim ubrizgavanjem (Clarus 580, PerkinElmer, Sjedinjene Američke Države). Sustav je uključivao molekularno sito (PerkinElmer, Sjedinjene Američke Države), detektor pulsno pražnjenja (engl. *pulsed discharge detector* – PDD) i protok argona od 28 mL min^{-1} . Radna fotoelektroda, držana u mraku 30 minuta, stavljena je u posebno napravljen stakleni reaktor i podvrgnuta osvjetljavanju s primijenjenim potencijalom od 0,5 V (potencijal u odnosu na Ag/AgCl) za reakciju disocijacije vode (engl. *water splitting reaction*). Svaki ciklus trajao je 2 sata, a nakon završetka katalizatori su prikupljeni, osušeni ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 sati) i ponovno korišteni. Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo.

Eksperimenti fotokatalitičke razgradnje organskih bojila su provedeni pri sobnoj temperaturi pod ksenonskom svjetiljkom bez ozona (300 W) opremljenom filtrom AM 1.5 (Newport 66902), održavanom na određenoj udaljenosti za postizanje intenziteta svjetlosti koje simulira jedno sunčevo osvjetljenje (100 mW cm^{-2}). Pripremljena je osnovna otopina metilenskog modrila (engl. *methylene blue* – MB) s različitim koncentracijama ($5\text{--}15 \text{ mg L}^{-1}$: 10 mg L^{-1}) u deioniziranoj vodi. Sve reakcije odvijale su se u cilindričnoj Pyrex posudi s površinom od 1 cm^2 izloženoj svjetlu. Različite količine sintetiziranih spojeva ($1\text{--}5 \text{ mg}$: 2 mg) dodane su u 30 mL osnovne otopine i podvrgnute kontinuiranom miješanju i osvjetljavanju. Kontrolni eksperimenti su provedeni bez prisutnosti spoja kako bi se analizirala razgradnja MB isključivo pod osvjetljenjem. Osim MB, katalitička analiza razgradnje provedena je na metilnom crvenilu (engl. *methyl red* – MR), metiloranžu (engl. *methyl orange* – MO) i rodaminu B (engl. *rhodamine B* – RhB). Dodano je nekoliko kapi kokatalizatora ($30 \text{ \% H}_2\text{O}_2$) da reakcija započne. Prije početka reakcije, matična otopina MB i sintetizirani spojevi držani su u mraku 30 minuta kako bi se uspostavila ravnoteža adsorpcije i desorpcije te osigurala stabilizacija. Nakon toga su bili izloženi svjetlosnom zračenju uz kontinuirano miješanje. Razgradnja MB je praćena pomoću UV-Vis spektrofotometra UV-3600Plus, uzimajući alikvote reakcijske smjese u pravilnim intervalima. Apsorpcija je izmjerena pri 553, 477 i 505 nm, što odgovara maksimumima valnim duljinama apsorpcije RhB, MO, odnosno MR. Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo.

Jedan od ciljeva istraživanja bio je procijeniti fotoredukcijsko djelovanje spojeva fotokatalitičkom hidrogenacijom CO₂ (engl. *photocatalytic CO₂ hydrogenation reaction*) provedenom u protočnom mikroreaktoru. Mikroreaktor se sastojao od unutarnjeg staklenog cilindra ($d_{\text{unutarnji}} = 6,4$ cm, visine 25 cm) i vanjskog staklenog cilindra ($d_{\text{unutarnji}} = 10,2$ cm, visine 25 cm). Unutar manjeg staklenog cilindra postavljena je UV lampa od 11 W ($\lambda = 370$ nm). Imobilizacija katalizatora na vanjskoj površini manjeg staklenog cilindra uključivala je suspendiranje 250 mg katalizatora u nekoliko mililitara apsolutnog etanola korištenjem ultrazvučne kupelji do nastanka paste koja se potom nanijela ravnomjerno na stakleni cilindar. Prije pokusa, imobilizirani katalizatori podvrgnuti su postupku aktivacije katalizatora uvođenjem različitih plinova [Ar (20 min), O₂ (30 min), Ar (10 min) i H₂ (10 min), uzastopno] u prostor između cilindara, pri čemu je unutarnji cilindar zagrijan na 250 °C pomoću grijaćeg štapa (engl. *heating rod*). Plinska smjesa koja se sastoji od CO₂ i H₂ (u omjeru 1:2) naknadno je uvedena u prostor između cilindara pomoću regulatora masenog protoka (Aalborg, Sjedinjene Američke Države). Za analizu proizvoda, fiksna količina plinske smjese CO₂/H₂ je recirkulirala između reaktora i plinskog kromatografa (GC) preko plinske pumpe. Reaktanti i produkti odvajani su prolaskom kroz kapilarnu kolonu dugu 2 metra ($d = 0,635$ cm) napunjenu polimerom Porapak QS (Bellefonte, Sjedinjene Američke Države) i identificirani su pomoću detektora toplinske vodljivosti (engl. *thermal conductivity detector* – TCD) i detektora plamene ionizacije (engl. *flame ionization detector* – FID). Katalitički produkti su analizirani korištenjem plinskog kromatografa (engl. *gas chromatograph* – GC) HP 5890 Series II (Agilent, Sjedinjene Američke Države). Analiza i interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za primjenjenu kemiju i kemiju okoliša, Sveučilišta u Segedinu, Segedin, Mađarska.

3.3.4. Teorijsko modeliranje dobiveno korištenjem teorije funkcionala gustoće

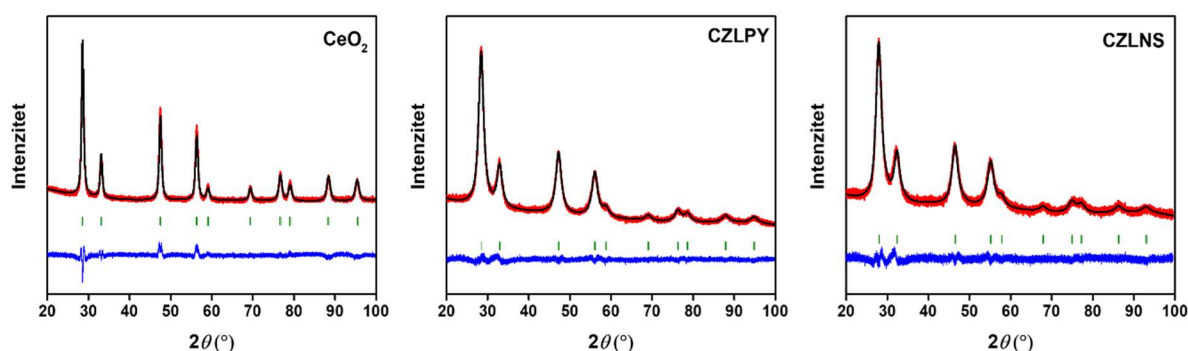
Simulacije periodične teorije gustoće (engl. *density functional theory* – DFT) provedene su na Quantum-ATK,¹¹⁶ a rezultati su vizualizirani na VNL verziji 2019.12.¹¹⁶ Kako bi se predstavili eksperimentalno pripremljeni spojevi visoke entropije upotrebljena je kubična jedinična ćelija CeO₂ s prostornom grupom *Fm-3m* i parametrom rešetke $a = 5,467$ Å.¹¹⁷ DFT-simulacije te interpretacija rezultata rađena je na Odjelu za obnovljivu energiju, Sveučilišta u Exeteru, Exeter, Ujedinjeno Kraljevstvo).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva

4.1.1. Rentgenska difrakcija u prahu

Primjenom rentgenske difrakcije praha (PXRD), provedeno je istraživanje fazne čistoće, kristalne strukture i mikrostrukturnih značajki sintetiziranih spojeva. Dobiveni difraktogrami su analizirani Rietveldovom metodom, što je vizualno prikazano na **slici 2** za spojeve CeO₂, CZLPY te CZLNS i **slici D1** za sve istraživane spojeve u ovom radu.



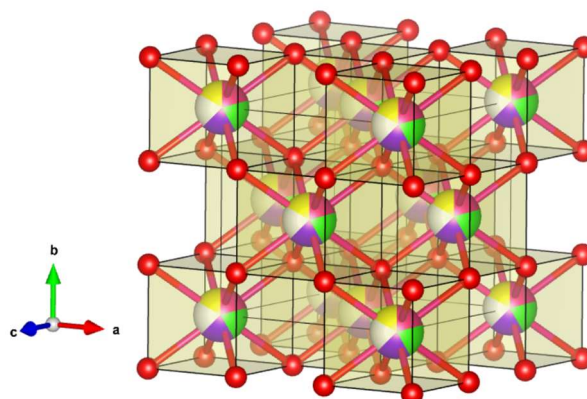
Slika 2. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja podataka (dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka) za spojeve CeO₂, CZLPY te CZLNS: eksperimentalno (crveno), računato (crno) i razlika (plavo).

Rietveldovim utočnjavanjem potvrđen je nastanak fazno čistih spojeva kristaliziranih u kubičnom kristalnom sustavu, unutar $Fm-3m$ prostorne grupe fluoritnog CeO₂, prikazano kristalografskim podacima u **tablici 3** i **tablici D1**. Mikrostrukturnom analizom utvrđen je nastanak nanostrukturnih visokoentropijskih oksida s prosječnom veličinom kristalita u rasponu od 4 do 8 nm te čistog CeO₂ s prosječnom veličinom kristalita od 11 nm. Ugradnja kationa u kristalnu rešetku dovodi do širenja rešetke, što dokazuje ovisnost vrijednosti parametara kristalne rešetke o ionskim polumjerima. Ova promjena parametara kristalne rešetke direktno dokazuje uspješnu ugradnju kationa u kristalnu rešetku CeO₂. Kristalna struktura (**slika 3**) prikazuje strukturu tipa fluorita koju karakterizira plošno centrirana kubična jedinična ćelija (engl. *face-centered cubic lattice*) s kationima usmjerenim na površinu te anionima kisika koji

zauzimaju tetraedarska intersticijska mjesta. Generirani nered (engl. *disorder*) u ovoj kristalnoj strukturi proizlazi iz nasumičnog izmjenjivanja pet različitih kationa metala na kristalografskom mjestu 4a.

Tablica 3. Kristalografski podatci dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem eksperimentalno dobivenih rentgenskih difraktograma CeO_2 , CZLPY i CZLNS.

Spoj	CeO_2	CZLPY	CZLNS
Prostorna grupa	$Fm-3m$		
Kristalni sustav	kubični		
Raspon prikupljenih podataka	20 – 100°		
Z	8		
Parametri kristalne rešetke (Å)	5,4170 (2)	5,4350 (2)	5,5234 (2)
Volumen jedinične ćelije (Å ³)	158,9 (6)	160,5 (6)	168,5 (6)
Računata gustoća (g cm ⁻³)	7,191	6,294	6,508
Broj utočnjenih parametara	15	15	15
Prosječna veličina kristalita (nm)	11	4	4
Prosječna mikrodeformacija (%)	0,2056 (8)	0,6711 (3)	0,9338 (4)
R_B (%)	6,24	1,18	1,57
R_p, R_{wp}, R_e (%)	19,2; 15,1; 11,0	10,1; 8,45; 8,02	13,7; 10,7; 10,5
GoF	1,37	1,05	1,01



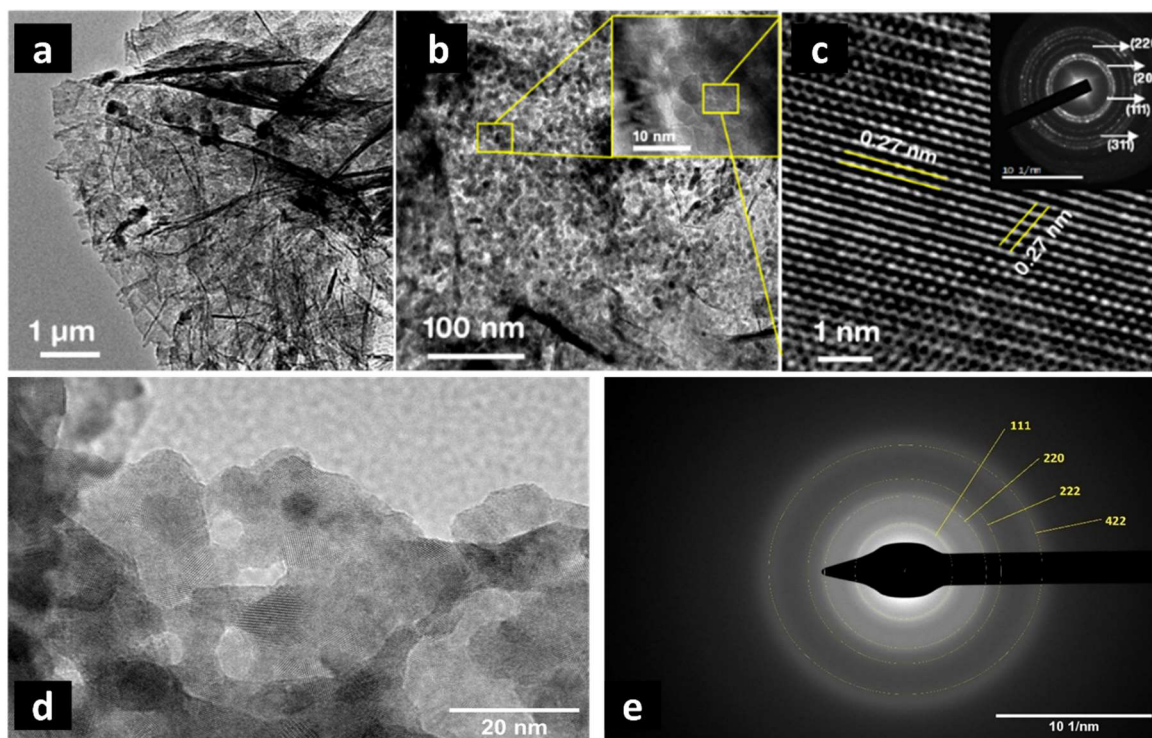
Slika 3. Kristalna struktura visokoentropijskih oksida tipa fluoritne strukture CeO_2 .

Kationi su koordinirani s osam najbližih susjednih aniona kisika, dok je svaki anion kisika koordiniran s četiri najbliža susjedna metalna kationa. U području visokoentropijskih materijala, defekti kristalne rešetke prvenstveno potječu od deformacija rešetke zbog neusklađenosti različitih metalnih kationa prisutnih u kristalnoj rešetki. Povećane vrijednosti

mikrodeformacija (engl. *microstrain*) rešetke konkretan su dokaz ovog učinka, zbog čega imaju različita fizikalno-kemijska svojstva od CeO_2 kao što se može vidjeti iz **tablice 3** i **tablice D1**.

4.1.2. Transmisijaska elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija odabrane površine

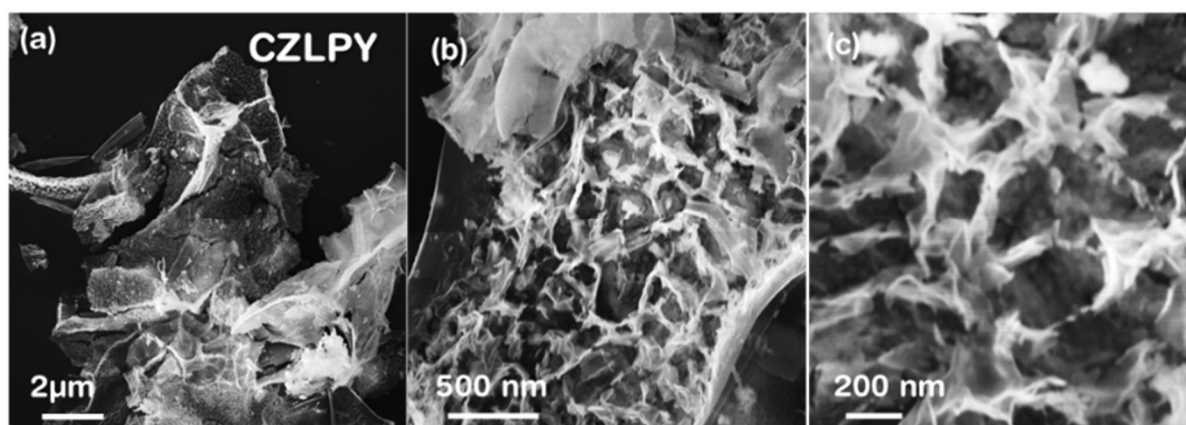
Transmisijaska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM) korištena je za vizualno ispitivanje kristalita praškastog uzorka. HRTEM analiza, prikazana na **slici 4** i **slici D2**, potvrđuje prisutnost aglomeriranih kristalita, od kojih je svaki veličine <10 nm. Ovo opažanje je u skladu s mikrostrukturnim podacima dobivenim Rietveldovim utočnjavanjem. Međumrežni razmak između rubova rešetke iznosi 0,27 nm što odgovara (200) ravninama kubičnog $Fm-3m$ kristalnog sustava CeO_2 . Ovo je dodatno potkrijepljeno elektronskom difrakcijom odabrane površine prikazano u umetku **slike 4c**, **slici 4e** te na **slici D2**, otkrivajući dobro razlučne Debye-Scherrerove prstenove karakteristične za nanokristalne materijale te potvrđujući kristalnu prirodu nanočestica.



Slika 4. (a-b) TEM snimke za uzorak CZLPY, te HRTEM snimka u gornjem desnom kutu slike (b); (c) uvećana HRTEM snimka uz odgovarajući SAED difraktogram prikazan u gornjem desnom kutu slike;¹¹⁸ (d) HRTEM snimka uzorka CZLNS te (e) odgovarajući SAED difraktogram uzorka CZLNS.¹¹¹

4.1.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Istraživanje morfologije sintetiziranih uzoraka provedeno je primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije s emisijom polja (FE-SEM). Korištenjem SEM analize pružen je uvid u površinske karakteristike spojeva dok je elementni sastav određen pomoću SEM-EDX analize. SEM snimke visokoentropijskih oksida prikazuju ujednačenu morfologiju, što je prikazano na **slici 5** te **slici D3**. Morfologija je slična pahuljicama, koje pri velikom povećanju (**slika 5c**) nalikuju na nasumično raspoređene šuplje cjevaste strukture koje se čine poroznima. Iako svi spojevi posjeduju sličnu morfologiju, na SEM snimkama poroznost nije vidljiva za svaki spoj te je dodatno istražena fizisorpcijskom analizom i opisana u poglavlju 4.1.5..

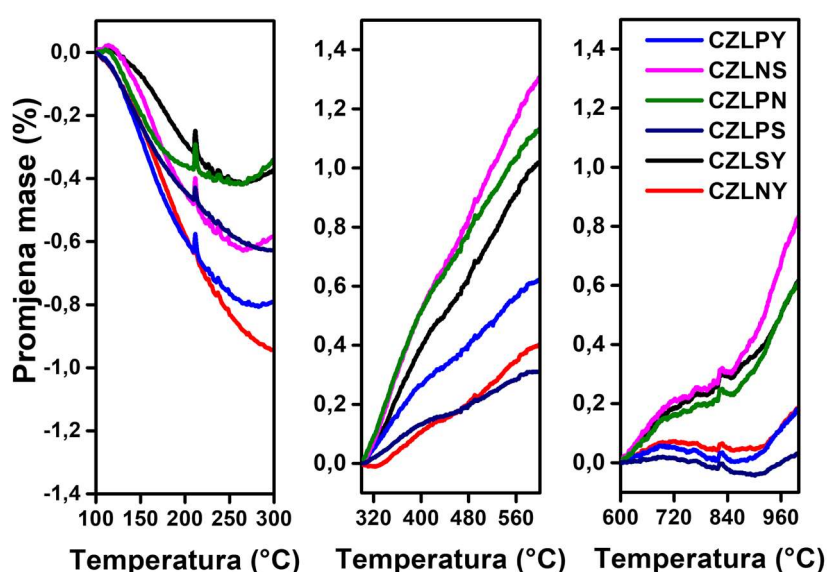


Slika 5. (a-c) SEM snimke za uzorak CZLPY.¹¹⁸

4.1.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis* – TGA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry* – DSC) korištene su za analizu termičke stabilnosti sintetiziranih spojeva temperaturnom rasponu od 30 °C do 1000 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min⁻¹. Unutar ovog temperaturnog područja, svi pripremljeni spojevi su stabilni, potvrđujući njihovu temperaturnu otpornost nakon kalcinacije. Nadalje, fazne promjene, poput kristalizacije ili taljenja, nisu opažene u navedenom temperaturnom rasponu za sve sintetizirane spojeve (DSC krivulje na **slici D4**). Manji gubitak težine od približno 1 % za sve spojeve u prvih 150 °C pripisan je uklanjanju površinske vlage. Kada su bili podvrgnuti zagrijavanju u atmosferi kisika, spojevima je zabilježen porast mase, što ukazuje na prisutnost vakancija u materijalima, ključnih za katalitičku aktivnost. Porast mase, odnosno vezanje kisika u strukturu oksidacijom (engl. *oxygen uptake*) dodatno je istražen kroz 3

temperaturna područja za spojeve CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLNS, CZLNY te CZLSY kao što je prikazano na slikama 6 i D4 i tablici 4. Početno područje (100 – 300 °C) pokazalo je smanjenje mase koje se pripisuje uklanjanju adsorbiranih vrsta s površine sintetiziranih spojeva (0,3 – 0,9%). Maksimumi u rasponu od 200 – 215 °C ukazuju na ponašanje brzog povećanja-smanjenja mase povezano s desorpcijom CO₂ s površine spojeva.¹¹⁹ Drugo područje (300 – 600 °C) pokazalo je povećanje mase (0,3 – 1,3 %) koje se pripisuje vezanju kisika u strukturu, odnosno popunjavanju upražnjenih mjesta kisika na površini, tj. kisikovih vakancija, rezultirajući oksidacijom površinskih kationa (Ce³⁺ i Pr³⁺).



Slika 6. Termogravimetrijske krivulje spojeva CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLSY te CZLNY u temperaturnim rasponima (lijevo) 100 – 300 °C, (sredina) 300 – 600 °C te (desno) 600 – 1000 °C.¹¹¹

Tablica 4. Dobivene vrijednosti promjene mase (wt %) sintetiziranih visokoentropijskih oksida u temperaturnom području od 100 – 1000 °C.¹¹¹

Spoj	CZLPY	CZLNS	CZLPN	CZLPS	CZLNY	CZLSY
	Temperatura (°C)					
100 – 300	-0,8 %	-0,6 %	-0,3 %	-0,6 %	-0,9 %	-0,4 %
300 – 600	0,6 %	1,3 %	1,1 %	0,3 %	0,4 %	1,0 %
600 – 1000	0,2 %	0,8 %	0,6 %	0,03 %	0,2 %	0,6 %

Treće područje (600 – 1000 °C) pokazalo je porast mase od 0,03 – 0,8 %, što ukazuje na daljnju oksidaciju, s malim maksimumima u rasponu od 750 – 850 °C povezanim s razgradnjom površinskih karbonata^{67,120} i oksidacijom kationa bez karbonata koji su izašli iz strukture u prethodnom koraku.

4.1.5. Fizisorpcijska analiza poroznosti i specifične površine

Karakteristike poroznosti visokoentropijskih spojeva (CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG i CLPGY) ispitane su pomoću mjerenja fizisorpcije argona na -186,15 °C (**slika D5**). Argon je odabran kao adsorptiv zbog svojih prednosti u odnosu na dušik, kao što je nepostojanje kvadropolnog momenta, čime se smanjuje rizik od precjenjivanja specifične površine. Rezultati fizisorpcije argona otkrili su široku distribuciju veličine pora u rasponu od 3 do preko 50 nm u promjeru te pokazuju slične specifične volumene pora (u rasponu od 0,11 do 0,13 mL g⁻¹) i specifične površine (u rasponu od 23 do 31 m² g⁻¹). Od svih ispitanih spojeva argonom fizisorpcijom, spoj CZLGY je pokazao znatno veći specifični volumen pora (0,316 mL g⁻¹) i specifičnu površinu (61,4 m² g⁻¹), vjerojatno zbog odsutnosti iona Pr³⁺, što dokazuje da visokoentropijski oksidi koji sadrže Pr u svojem sastavu imaju sklonost sinteriranju zbog čega dolazi do smanjenja specifične površine, što rezultira s djelomičnim kolapsom poroznosti na nanoskali.

Nadalje, mjerenja fizisorpcije dušika dala su slične rezultate za ispitane uzorke (CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY i CZLSY), pri čemu su svi prikazivali izoterme tipa IV karakteristične za mezoporozne materijale (**slika D5**). Veličine pora bile su u rasponu od 10,7 do 14 nm, što ukazuje na usporedive strukture pora među katalizatorima. Dodatno, specifični volumeni pora kretali su se od 0,06 do 0,12 mL g⁻¹, dok su specifične površine bile u rasponu od 21 do 36 m² g⁻¹. Zanimljivo je da su spojevi bez praseodimija pokazali veće površine, volumene pora i promjere veličine pora u usporedbi s onima koji sadrže praseodimij, što ukazuje na vezu s ponašanjem visokoentropijskih spojeva koji sadrže Pr kao što je objašnjeno gore u tekstu. Posljedično, prisutnost ili odsutnost praseodimija može utjecati na poroznost i svojstva spojeva. Rezultati fizisorpcijske analize su prikazani na **slici D5** te **tablici 5**.

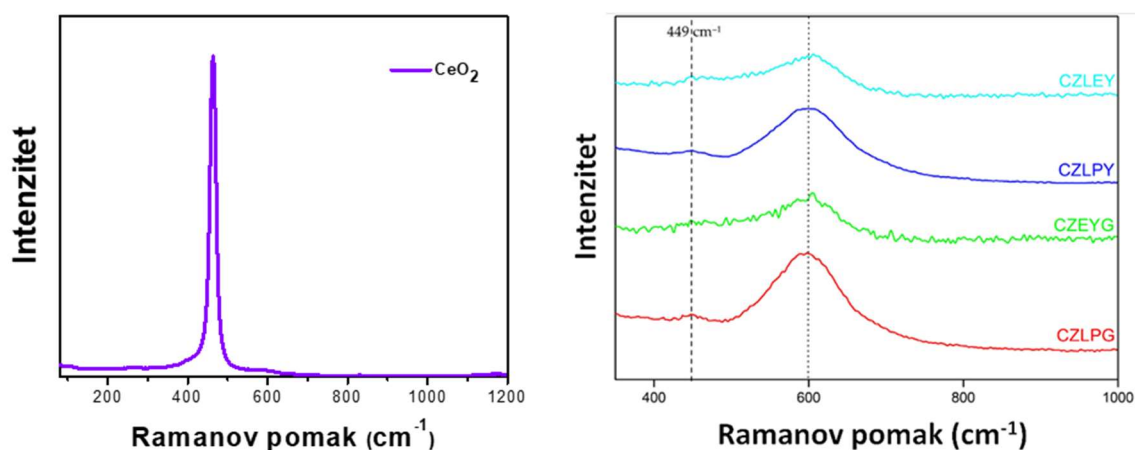
Tablica 5. Podatci fizisorpcijske analize o specifičnoj površini sintetiziranih spojeva. U ljubičastim redovima navedeni spojevi analizirani argonom, a u zelenim spojevi analizirani dušikom.

Spoj	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
CLPEY	23.4
CZLGY	61.4
CLPEG	30.8
CLPGY	23.4
CZLPY	24.3
CeO ₂	21.5
CZLPY	24.9
CZLNS	33.2
CZLPN	27.3
CZLPS	24.2
CZLNY	35.7
CZLSY	32

4.2. Spektroskopska karakterizacija sintetiziranih spojeva

4.2.1. Ramanova spektroskopija

Za naprednu strukturnu karakterizaciju, a kao metoda potvrde Rietveldove analize korištena je Ramanova spektroskopija. Kubični CeO₂ ima karakterističan Ramanov spektar, odnosno samo jedan oštri maksimum pri valnoj duljini od 464 cm^{-1} što predstavlja F_{2g} simetričnu vibraciju osmerostrukih Ce-O veza (slika 7).¹²¹ Dodatkom kationa u kristalnu rešetku CeO₂ dolazi do smanjenja intenziteta F_{2g} vibracija te do određenog pomaka u valnoj duljini¹²² kao što je vidljivo na slici 7.

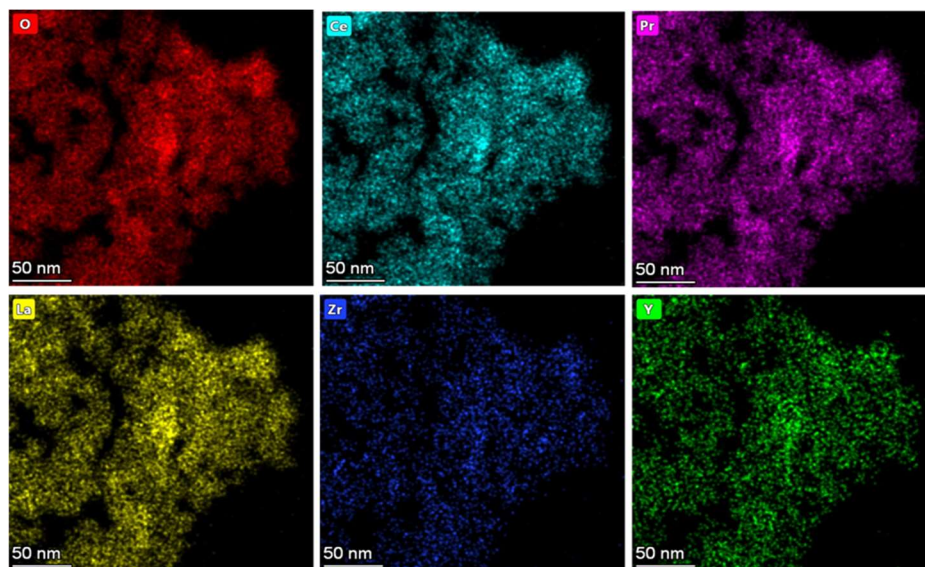


Slika 7. Ramanovi spektri sintetiziranih spojeva CeO₂ (lijevo) i CZLEY, CZLPY, CZEYG te CZLPG (desno).⁹⁰

Dodatkom četiriju metalnih kationa u ekvimolarnom omjeru, odnosno priređivanjem sustava s pet metalnih kationa dolazi do pomaka valne duljine od $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ što odgovara širenju kristalne rešetke, promijeni duljine veza te nastanku defekata.^{3,123} Dodatkom kationa dolazi do pojave maksimuma pri valnoj duljini $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ što se pripisuje nastanku površinskih defekata.^{124,125}

4.2.2. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija

EDX analiza pružila je procjenu elementarnog sastava, homogenosti te raspodjele metalnih kationa unutar spojeva. EDX mapiranje prikazano na **slici 8** dokazuje nastanak visokoentropijskih oksida, gdje je vidljiva homogena raspodjela atoma, odnosno da pet metalnih kationa zauzima iste položaje s jednakim vjerojatnostima. Osim raspodjele, pomoću EDX-a procijenjen je elementarni sastav sintetiziranih spojeva. EDX analiza nije dovoljno dobar izbor analitičke metode, budući da ugradnjom metalnih kationa sličnih energija dolazi do preklapanja spektara elemenata te posljedično dolazi do odstupanja rezultata elementnog sastava (kvantitativne analize) od stvarnih vrijednosti, kao što je prikazano u **tablici D2**.



Slika 8. Kvalitativno EDX mapiranje uzorka CZLPY provedeno u sklopu transmisivske elektronske mikroskopije.⁹⁰

Kako bi se dodatno potvrdili rezultati iz EDX podataka, elementarni sastav proučavanih HEO određen je spektrometrijom masa induktivno spregnute plazme (ICP-MS). Teoretski i izmjereni maseni udio elemenata u spojevima izraženi su u **tablici D3**. Uzimajući u obzir pogreške za izmjerene masene udjele pojedinih elemenata, može se potvrditi da elementni sastav odgovara ciljanom kemijskom sastavu.

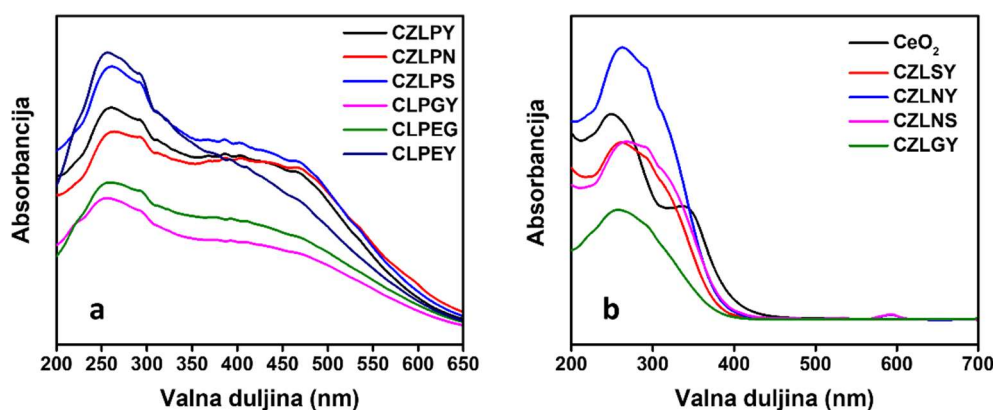
4.2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Sintetizirani spojevi su nadalje analizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. IR spektri za spojeve CLPEY, CZLGY, CLPEG, CLPGY, CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY prikazani su na **slici D6**. Na svim spektrima se mogu izdvojiti tri značajne apsorpcijske vrpce: *i*) u području $3570 - 3280 \text{ cm}^{-1}$ vrpce ukazuju na istežanje veza O–H i vibracija savijanja molekula vode, prisutnih ili adsorbiranih na površini u obliku površinske vlage, što odgovara rezultatima TG analize, *ii*) vrpce pri $2360, 2336 \text{ cm}^{-1}$ te 1494 i 1399 cm^{-1} odgovaraju vibracijama atmosferskog CO_2 , također adsorbiranom na površini spojeva te *iii*) vrpce pri nižim valnim brojevima (ispod 600 cm^{-1}) odgovaraju vibracijama istežanja veze metal–kisik (M–O).

4.2.4. UV-VIS spektroskopija

Slika 9 prikazuje normalizirane apsorbancije svih sintetiziranih HEO, dobivene transformacijom spektra refleksije Kubelka–Munkovom (K–M) funkcijom. Spektri apsorpcije dalje su analizirani Taucovom metodom radi određivanja vrijednosti energijskog procijepa, a dobiveni Taucovi spektri prikazani su na **slici D7**. Iz Taucovih spektara, energijski procijepi između vrpce izračunati su i prikazani u **tablici D4** uz pretpostavku izravnog dopuštenog prijelaza: prikazan je dijagram ovisnosti $(F(R)hv)^2$ o energiji upadnog fotona (hv), dok $F(R)$ predstavlja Kubelka–Munkovu funkciju. Sintetizirani spojevi su prahovi u različitim nijansama narančasto-smeđe boje (spojevi s Pr) ili bijeli (spojevi bez Pr). Različite boje sintetiziranih spojeva jasno upućuju na razlike u optičkom ponašanju materijala te se pripisuje sinergijskom međudjelovanju višestrukih komponenti unutar sustava. Razlike u vrijednostima procijepa između viskoentropijskih oksida pojavljuju se zbog varijacija kisikovih vakancija koje djeluju kao zamke. Ove vakancije nastaju zbog distorzije naboja među više kationa, što posljedično mijenja položaje vodljivih i valentnih vrpce. Snimljeni UV-VIS spektar čistog CeO_2 i viskoentropijskih oksida pokazuju dvije apsorpcijske vrpce koje se opažaju u UV području za čisti CeO_2 na 340 i 250 nm , dok za viskoentropijske okside na $295\text{--}298$ i $258\text{--}261 \text{ nm}$. Općenito, apsorpcija CeO_2 u UV području događa se na oko $255, 285$ i 340 nm .¹²⁴ Prvi maksimumi (255 nm) odgovaraju prijelazima prijenosa naboja O^{2-} u Ce^{3+} , dok iduća dva maksimuma apsorpcije mogu biti uzrokovani prijenosom naboja O^{2-} u Ce^{4+} (285 nm) i prijelazima između vrpce (340 nm). Kod viskoentropijskih oksida koji sadrže Pr događa se pomak apsorpcijskih rubova prema većoj valnoj duljini u vidljivo područje, koji ukazuje na

sužavanje optičkog procijepa. Niže vrijednosti optičkog energijskog procijepa primjećene su kod spojeva koji sadrže Pr, u skladu s proširenjem rubova apsorpcije u područje vidljive svjetlosti što je uzrokovano modifikacijom elektronske strukture visokoentropijskih oksida koji sadrže Pr u usporedbi s CeO_2 . Vodljiva vrpca u čistom CeO_2 sastoji se uglavnom od Ce 4f stanja, s malom primjesom O 2p stanja (zbog hibridizacije). Međutim, ugradnjom Pr kationa u rešetku CeO_2 , zbog Pr 4f modificira se struktura vodljive vrpce, uzrokujući njezin pomak prema vrhu valentne vrpce i sužavanju energijskog procijepa.



Slika 9. Normalizirani apsorpcijski spektri (a) spojeva s praseodimijem te (b) spojeva bez praseodimija dobiveni transformacijom reflektancijskog spektra s funkcijom Kubelka-Munk.¹¹¹

Spektri difuzne refleksije u području vidljive svjetlosti pokazuju slične značajke za spojeve koji sadrže Nd, tj. slične oštre i dobro definirane vrhove apsorpcije koji su pripisani apsorpciji Nd^{3+} .^{126–129} Značajke apsorpcije Nd u UV-Vis spektru refleksije potječu od f–f prijelaza elektrona Nd^{3+} . Apsorpcije su oštre jer su Nd 4f orbitale zaštićene od vanjskih orbitala, smanjujući učinke kristalnih polja kada je Nd u kristalnoj koordinaciji.¹³⁰

4.2.5. Apsorpcijsko-emisijska spektralna analiza

Važan kriterij potreban za utvrđivanje materijala prikladnog za fotokatalitičku primjenu je položaj valentne i vodljive vrpce u odnosu na redukcijski potencijal akceptora (niža energija) ili donora (viša energija) nakon prikupljanja podataka o razmaku između vodljive i valentne vrpce (energijskom procijepu), kako bi se odredio kemijski potencijal fotogeneriranih šupljina, odnosno elektrona. Idealna elektronska struktura materijala koji se koristi kao fotokatalizator za disocijaciju vode trebala bi omogućiti i redukciju protona na $E_{\text{NHE}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ eV}$ (označeno kao minimum valentne vrpce: engl. *valence band minimum* – VBM) i oksidaciju

vode na $E_{\text{NHE}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ eV}$ (označeno kao minimum vodljive vrpce: engl. *conduction band minimum* – CBM), gdje NHE označava normalnu vodikovu elektrodu (engl. *normal hydrogen electrode*). Stoga bi odgovarajući fotokatalizator trebao imati optički procijep (E_g) veći od 1,23 eV. Fotokatalizator mora imati negativniji CBM ($<0,0 \text{ eV}$) i pozitivniji VBM ($>1,23 \text{ eV}$). Stoga se položaji minimuma vodljive vrpce E_{CB} i maksimuma valentne vrpce E_{VB} spojeva mogu izračunati korištenjem njihovog odgovarajućeg procijepa i Mullikenove elektronegativnosti svakog kationa i aniona prema **jednadžbama (16 – 19)**:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_e - 0,5E_g \quad (16)$$

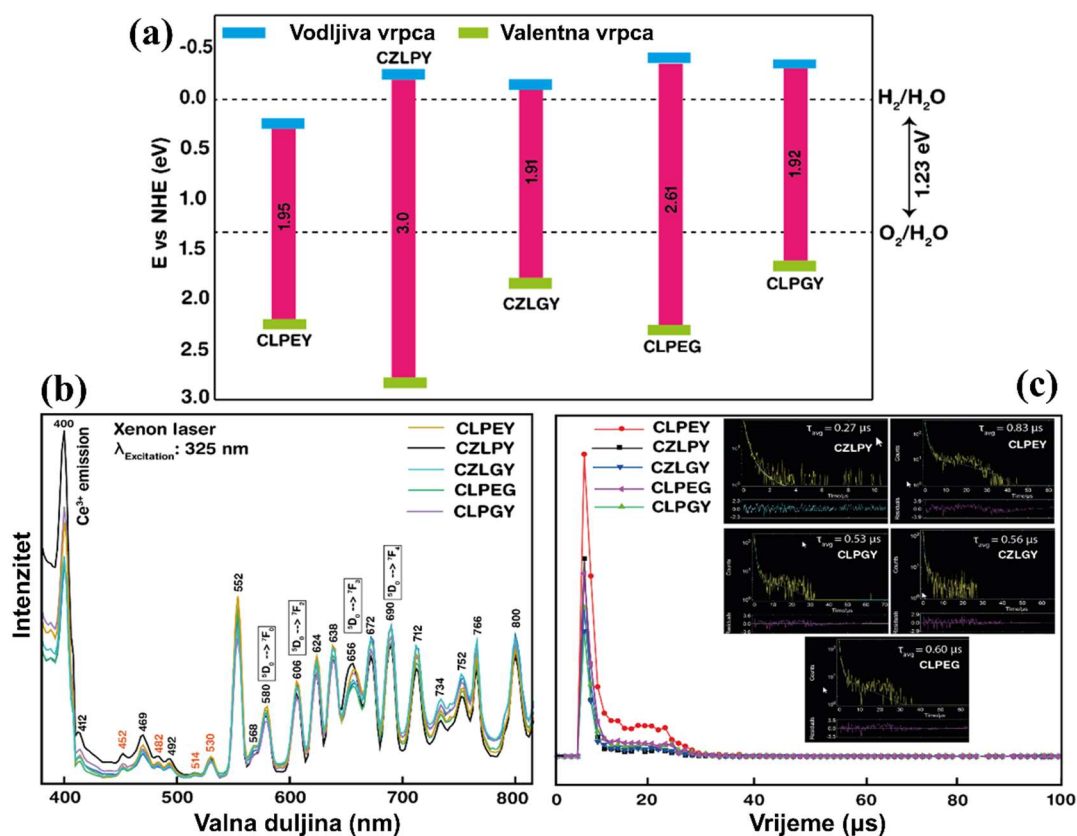
$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g \quad (17)$$

$$\chi = \chi_1^a \cdot \chi_2^b \cdot \chi_3^c \cdot \chi_4^d \cdot \chi_5^e \cdot \chi_6^f \quad (18)$$

$$\chi_A = 0,5(E_{\text{EA}} + E_{\text{IA}}) \quad (19)$$

gdje je E_e energija slobodnih elektrona (4,5 eV) prema vodikovoj skali elektrodnog potencijala, E_g je optički energijski procijep sintetiziranog spoja, χ je Mullikenova elektronegativnost, E_{EA} i E_{IA} su afinitet prema elektronu i energija prve ionizacije pojedinačnih kationa (1, 2, 3, 4, 5) i aniona (6), prisutni u sustavu koji se sastoji od broja atoma a, b, c, d, e i f. Položaje maksimuma valentne i minimuma vodljive vrpce spojeva CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG, CLPGY prikazuje **slika 10a** zajedno s redukcijskim potencijalom za reakcije cijepanja vode. Procijenjene vrijednosti E_{VB} i E_{CB} za CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG, CLPGY su (+2,25, +2,8, +1,8, +2,25, +1,6 eV) i (+0,30, -0,20, +0,10, -0,35, -0,3 eV). Za razliku od drugih sintetiziranih spojeva, CZLPY i CLPEG su obećavajući za primjenu u cijepanju vode i stvaranju vodika s obzirom da mogu aktivirati i oksidacijske i redukcijske reakcije na temelju položaja njihove valentne i vodljive vrpce koji su iznad oksidacijskog i ispod redukcijskog potencijala. Spektre emisije fotoluminiscencije (PL) na sobnoj temperaturi (380 – 425 nm) dobivene od sintetiziranih CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG te CLPGY spojeva na valnoj duljini pobude od 325 nm prikazuje **slika 10b**. Maksimum u UV području pri 400 nm odgovara emisiji Ce^{3+} , a maksimumi na 452, 482, 514 i 580 nm pripisuju se razinama defekata koji su uglavnom rezultat kisikovih vakancija. Oštri vrhovi u vidljivom području na 552, 580, 606, 624, 638, 656, 672, 690, 712, 734, 752, 766 i 800 nm odgovaraju različitim prijelazima elektrona između $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, \text{ itd.}$) na temelju elektronske konfiguracije svakog elementa prisutnog u spojevima (Pr, La, Y, Zr, Ga, Eu). Pojava velikog broja oštrih maksimuma na većim valnim duljinama ukazuje na postojanje zarobljenih stanja i procesa rekombinacije koji uključuju

zarobljene nositelje naboja (engl. *trap-state photoluminescence* – TPL).¹³¹ Prisutnost TPL razina na sobnoj temperaturi tipična je samo za nanokristalne materijale.¹³² Nanočestice obogaćene defektima kao što su vakancije, dislokacije i izobličenja rešetke ponašaju se kao zamke naboja, što se dodatno potvrđuje pomoću rentgenske fotoelektronske spektroskopije.



Slika 10. (a) Maksimum valentne i minimum vodljive vrpce za spojeve CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG i CLPGY s prikazom redukcijskog potencijala za reakcije cijepanja vode; (b) fotoluminiscencijski spektri za spojeve pri valnoj duljini 325 nm; (c) mjerenje životnog vijeka nositelja naboja, odnosno slabljenja fosforescencije.¹¹⁸

Spojevi CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG i CLPGY su dalje proučavani korištenjem slabljenja fosforescencije ili mjerenja životnog vijeka korištenjem PL spektroskopije potpomognute mikro-bljeskalicom. Prosječna količina vremena između nastanka i anihilacije (kroz rekombinaciju) pobuđenih elektrona i elektronskih šupljina je životni vijek nositelja naboja. Ukoliko je to vrijeme dulje od relevantnih skala vremena reakcije, doprinijet će poboljšanju katalitičke aktivnosti.¹³³ Životni vijek nositelja naboja određuje se brzinom rekombinacije, što je identificirano kao parametar odgovoran za ograničavanje fotokatalitičke

učinkovitosti. **Slika 10c** prikazuje životni vijek računat kroz profil eksponencijalnog opadanja vremenski razlučene PL (engl. *time resolved photoluminescence* – TRPL) svih uzoraka u vremenskoj skali od mikrosekunde. Laser s mikroblijeskom korišten je za pobuđivanje spojeva na 325 nm. Optička gustoća uzoraka je održavana na 0,2. Svi dobiveni profili su potom utočnjeni tri-eksponencijalno, prema **jednadžbama 20 – 22**. τ_i je vrijeme opadanja nositelja naboja, A i B su relativne veličine komponente τ_i , a R_i je faktor relativnog omjera

$$I(t) = A + \sum_{i=1}^3 B_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (20)$$

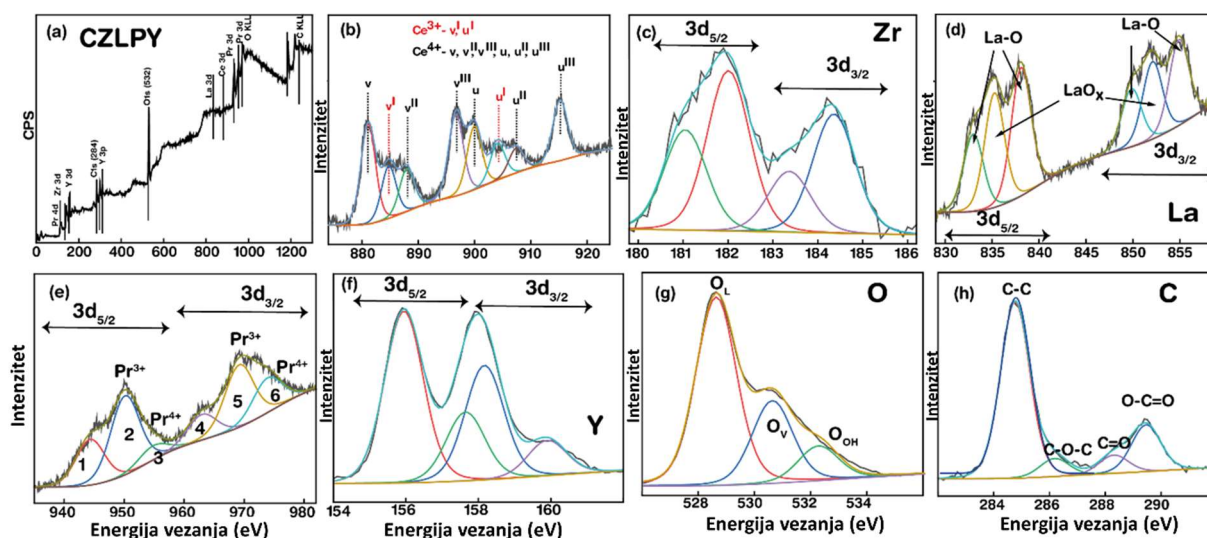
$$R_i = B_i / \sum_{i=1}^3 B_i \quad (21)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \sum_{i=1}^3 R_i \tau_i \quad (22)$$

Prosječna životna vremena nositelja naboja (τ_{avg}) za svaki spoj (CZLPY, CLPEY, CLPGY, CZLGY i CLPEG) iznose 270, 830, 530, 560, odnosno 600 ns. Ekstrapolacija pokazuje da duži životni vijek elektrona sugerira dulje vrijeme za učinkovitu delokalizaciju, koja se događa na heterospojnim mjestima. **Tablica D5** prikazuje detaljan popis utočnjenih parametara za svaki spoj. U nekim slučajevima, duži životni vijek nositelja naboja može rezultirati većom učinkovitošću pretvorbe energije. Brza rekombinacija ekscitona može znatno smanjiti fotokatalitičku učinkovitost, što se događa kada se vjerojatnost pobuđenog nositelja naboja koji sudjeluje u redoks katalizi poveća u odnosu na vjerojatnost rekombinacije. Također je provedeno istraživanje stvarnog vijeka trajanja nositelja naboja (τ_1 , τ_2 i τ_3) fotokatalizatora. Više vrijednosti τ_2 i τ_3 uglavnom nastaju zbog rekombinacije ekscitona koji su prošli prijelaz iz singletnog u tripletno stanje, a ponekad i zbog rekombinacije usred defektnih mjesta.^{133–135} Nadalje, τ_1 nastaje zbog rekombinacije između pobuđenog singleta i osnovnog stanja.^{136,137} Spojevi s malo dužim životnim vijekom nositelja naboja pokazali su manju degradaciju boje ili nižu učinkovitost pretvorbe energije usporedno s onima s kraćim životnim vijekom nositelja naboja, što je posljedica slabije stope interakcije između HOMO (najviša zauzeta molekulska orbitala) pojasa boje i CB spoja. Brzo raspadanje ili kraći životni vijek nositelja uglavnom se pripisuje neozračenju rekombinaciji iz stanja slobodnog ekscitona, dok se kraći raspad ili dulji životni vijek nositelja naboja pripisuje radijacijski vezanim ekscitonskim stanjima. Veća učinkovitost pretvorbe energije zahtijeva duži životni vijek nositelja naboja, ali i brže interakcije, što povećava ukupnu vjerojatnost rekombinacije. Može se pretpostaviti da, uz duži životni vijek nositelja naboja, jednako važnu ulogu imaju brzina međudjelovanja te položaj valentne i vodljive vrpce.

4.2.6. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

Za određivanje elementarnog sastava i prisutnosti kisikovih vakancija ili površinskih defekata, provedene su XPS analize za spojeve CZLPY, CLPEY, CLPGY, CZLGY, CLPEG (slika 11 i D9 i tablice D6 – D7), CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY i CZLSY (slike 12 te D9 – D12, tablice D8 – D12). Slika 11a prikazuje XPS spektre CZLPY katalizatora (korištenog u fotokatalitičkim reakcijama razgradnje organskih bojila te cijepanja vode) koje su otkrile prisutnost $Ce^{(3+,4+)}$ 3d, Zr^{4+} 3d, La^{3+} 3d, $Pr^{(3+,4+)}$ 3d, Y^{3+} 3d, O 1s i C 1s i prikazani su na slici 11b–f.



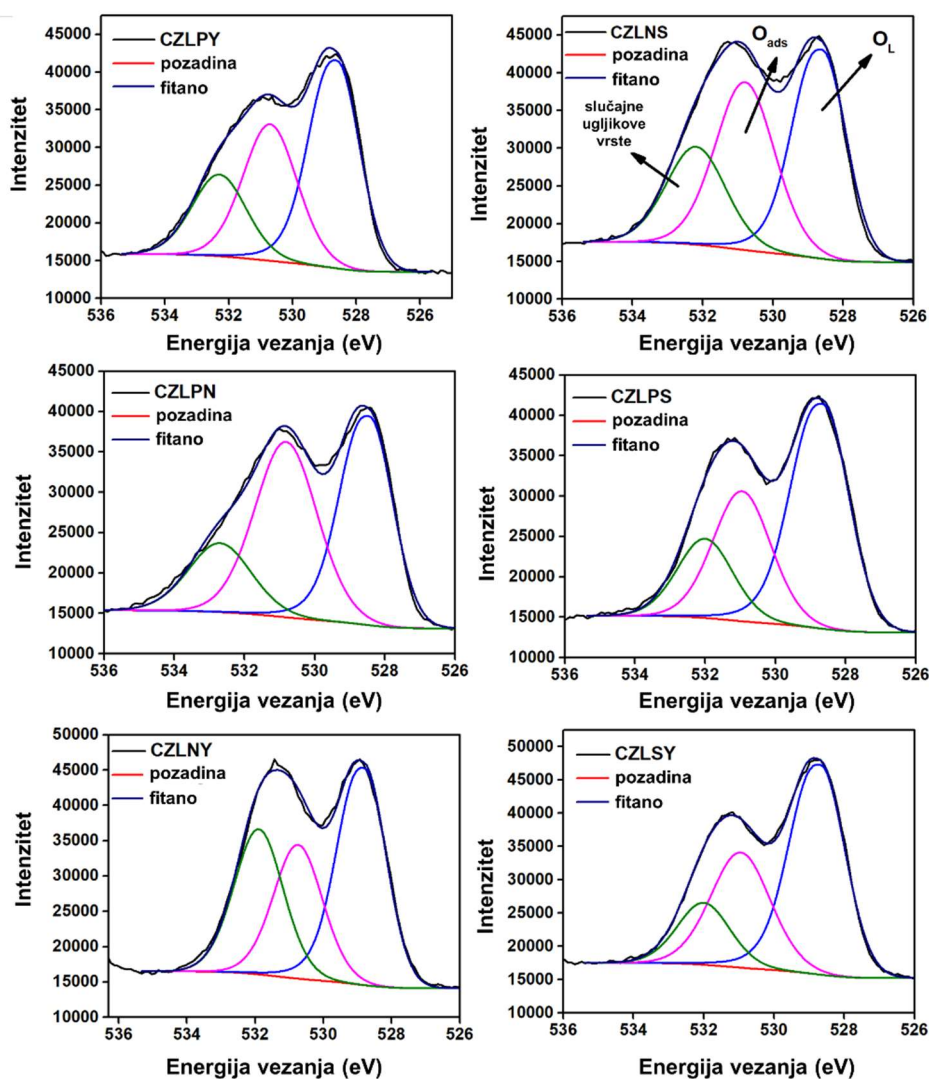
Slika 11. (a) Pregledni XPS spektar spoja CZLPY te dekonvoluirani spektri za elemente (b) cerij, (c) cirkonij, (d) lantan, (e) praseodimij, (f) itrij, (g) kisik te (h) ugljik.¹¹⁸

Slika 11b prikazuje visokorezolucijski spektar Ce 3d, koji se sastoji od osam maksimuma pripisanih Ce 3d_{5/2} i Ce 3d_{3/2} koji pripadaju i oksidacijskim stanjima III⁺ i IV⁺. Maksimumi označeni kao v, v', v'', v''' pripadaju Ce 3d_{5/2}, a oni označeni kao u, u', u'', u''' odgovaraju Ce 3d_{3/2}.^{138,139} Nadalje, potvrđeno je da maksimumi v, v'', v''', u, u'', u''' odgovaraju oksidacijskom stanju IV⁺ (3d⁹4f¹), a v' i u' pripadaju oksidacijskom stanju III⁺ (3d¹⁰4f¹). Ovo ukazuje da je Ce⁴⁺ dominantno valentno stanje Ce 3d.^{138,139} Nadalje, koncentracija Ce³⁺ je procijenjena pomoću jednadžbe 23.^{140,141}

$$[Ce^{3+}] = \frac{u' + v'}{u + u'' + u''' + v + v'' + v'''} \quad (23)$$

Osim toga, omjer (u'/v') ukazuje na neravnotežu naboja, što dovodi do prisutnosti nezasićenih kemijskih veza i slobodnih mjesta kisika na površini. Koncentracija kisikovih vakancija na

površini najveća je u spoju CZLPY (70,6 %), a slijede CLPGY (70,3 %), CLPEG (54,3 %), CZLGY (28,5 %) i CLPEY (14,8 %). Ovi rezultati jasno pokazuju da je najveća koncentracija površinskih vakancija u spoju CZLPY, što ima bitnu ulogu u katalizi te osigurava aktivna mjesta koja sudjeluju u disocijaciji vode, adsorpciji reaktanata i aktivaciji, izravno pojačavajući fotokatalitičku aktivnost materijala.¹⁴² **Slika 11c** prikazuje Zr 3d spektar, koji je dekonvoluiran u svoje spin-orbitalne maksimume Zr 3d_{5/2} pri 181,1 i 182,0 eV i Zr 3d_{3/2} pri 183,4 i 184,4 eV, gdje prvi maksimum svake orbitale odgovara prisutnosti površinski hidroksila, a potonji predstavlja ZrO₂.¹⁴³ La 3d spektar je prikazan na **slici 11d**, prikazujući tipično razdvajanje dubleta na 16,8 eV, koji se dalje dekonvoluiru u šest maksimuma (tri maksimuma unutar svakog dubleta), gdje 833 i 838,1 eV pripadaju spin orbitali 3d_{5/2}, a 849,9 i 854,9 eV pripadaju spin orbitali 3d_{3/2} i pokazuju prisutnost La–O.^{144,145} Dodatno, satelitski maksimumi koji se nalaze na 835,3 i 852,1 eV pripisuju se 3d_{5/2} odnosno 3d_{3/2}, a pripadaju La–O_x, što podrazumijeva stvaranje oksidnih vrsta na površini materijala. Spektar Pr 3d (**slika 11e**) prikazuje dva istaknuta maksimuma na 953,7 i 972,8 koji odgovaraju Pr 3d_{5/2} i Pr 3d_{3/2}.¹⁴⁶ Dva satelitska maksimuma također su opažena na 958,4 i 977,5 eV. Dekonvoluirani spektar također pokazuje koegzistenciju Pr³⁺ (istaknuti maksimumi) i Pr⁴⁺. Dakle, omjer intenziteta maksimuma Pr³⁺/Pr⁴⁺ prikazani su u području vrhova označenih kao 2 (Pr³⁺) i 3 (Pr⁴⁺) na području Pr 3d_{5/2}. Ovaj omjer pokazuje da dominira Pr³⁺ (84,7 %), što ukazuje na višu koncentraciju površinskih kisikovih vakancija. Prisutnost različitih oksidacijskih stanja, nanokristalna priroda i visok omjer površine i volumena uzrokuju razlike u koncentraciji kisikovih vakancija. Slično tome, Y 3d spektar visoke rezolucije pokazuje svoje spin-orbitalne vrhove Y 3d_{5/2} na 156 i 157,9 eV i Y 3d_{3/2} na 158,6 i 160 eV, što sve odgovara +3 oksidacijskom stanju itrija u obliku oksida.¹⁴⁷ Nadalje, spektri O 1s (**slika 11g**), kada se dekonvoluiraju, prikazuju prisutnost tri glavne komponente koje odgovaraju kisiku u kristalnoj rešetki (529,5 eV), površinskim defektima, (između ostalih i kisikove vakancije) (530,9 eV) i kemisorbiranim hidroksilnim skupinama (532 eV) na površini materijala.^{148–150} Udjeli kisikovih vakancija O_V i kemisorbiranih hidroksilnih vrsta O_H izračunati su iz dekonvoluiranih O 1s spektara, a ukupni udio (O_V + O_H) predstavlja točnu mjeru kisikovih vakancija na površini materijala.¹⁴⁹ Najveća koncentracija kisikovih vakancija uočena je u CZLPY (O_V + O_H = 0,404), zatim u CLPGY (0,291), CLPEG (0,266), CZLGY (0,262) i CLPEY (0,248). Prisutnost ugljika, kao što je prikazano na **slici 11h**, potvrđena je za korekciju energija vezanja korištenjem ugljika iz atmosfere (C 1s = 284,8 eV) kao unutarnjeg standarda (korekcija pomaka ugljika).



Slika 12. Visokorezolucijski O 1s spektri sintetiziranih spojeva CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY.¹¹¹

Kod spojeva korištenih za reakciju fotokatalitičke hidrogenacije CO₂ (CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY), Ce 3d spektr ima šest maksimuma koji potječu iz tri para spin-orbitalnih dubleta. Označeni su s: u, u'' i u''' za 3d_{5/2} i v, v'' i v''' za 3d_{7/2} spin-orbitalne komponente. S druge strane, spektr Ce³⁺ ima dva para dubleta označenih kao v⁰ i v' za 3d_{5/2}, i u⁰ i u' za 3d_{7/2}. Redukcijom Ce⁴⁺ u Ce³⁺ smanjuju se intenziteti maksimuma v''' i u''' i povećavaju se intenziteti maksimuma v' i u', što rezultira smanjenjem maksimuma u'' i v''. Svi dekonvoluirani Ce 3d spektri prikazani su na **slici D9**. Izračunati relativni udio Ce³⁺ u spojevima [CZLNS (21,1 %) > CZLSY > CZLNY > CZLPN ≈ CZLPS ≈ CZLPY] odgovara rezultatima katalitičke aktivnosti viskoentropijskih oksida, što je objašnjeno u poglavlju 4.3.4. **Slika D10** prikazuje C 1s spektre s četiri dekonvoluirana maksimuma. Maksimum za vrste koje sadrže C–

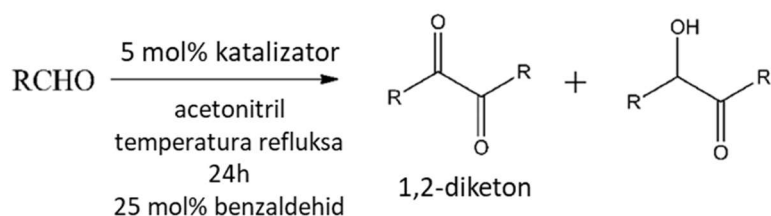
C/C–H, C–O i COO/COOH potječu od slučajnih ugljikovih spojeva adsorbiranih na površini nakon pripreme uzorka i prijenosa u spektrometar. Maksimum s najpozitivnijom energijom vezanja odgovara karbonatima. Smanjenje količine karbonata prati trend CZLNY > CZLNS \approx CZLSY > CZLPN \approx CZLPS > CZLPY. Ovo smanjenje može se pripisati redukciji površinskih karbonata zajedno sa redukcijom CO₂ tijekom reakcije. Dekonvoluirani spektri O 1s sastoje se od tri maksimuma (**slika 12**). Maksimum koji odgovara oksidnom anionu u kristalnoj rešetki označen je kao O_L (pri najnegativnijoj energiji vezanja), nakon čega slijedi maksimum za površinski adsorbirane kisikove vrste (označen kao O_{ads}). Maksimum pri najpozitivnijoj energiji vezanja predstavlja kisik u slučajnim ugljikovim vrstama. Relativni omjer O_{ads} (%) u odnosu na ukupnu površinu u spektrima O 1s otkriva da najveća koncentracija površinskih vrsta kisika slijedi trend CZLPN > CZLNS > CZLPY > CZLSY > CZLPS > CZLNY. Relativni omjeri (%) O_{ads}/ukupna površina, Ce^{3+/4+} i Pr^{3+/4+} izračunati iz površine ispod dekonvoluiranih krivulja prikazani su u **tablici D8**. Dekonvoluirani spektri Zr 3d (**slika D11**) pokazuju dva različita okruženja za Zr (što odgovara površinskim hidroksilima pri negativnijim energijama vezanja svakog orbitalnog rascjepa i ZrO₂ pri pozitivnijim energijama vezanja). Dva različita okruženja Y također se mogu potvrditi na temelju dekonvolucije Y 3d spektra potječu od itrijevog oksida s negativnijim energijama vezanja za svaki orbitalni rascjep i itrijevih karbonata s pozitivnijim energijama vezanja, **slika D12**). Dekonvoluirani Pr 3d spektri za uzorke koji sadrže Pr prikazani su na **slici D13**. Spektri su dekonvoluirani s tri dubleta označena a/b, a'/b' i a"/b" i dodatnom značajkom Pr 3d_{3/2} označenom *t*. Oblik spektra i *t* vrlo su slični za sva tri uzorka, što sugerira da je okruženje slično. Dublet a"/b" nije prisutan za Pr₂O₃ i stoga se može pripisati ionima Pr⁴⁺. Pri najvišoj energiji vezanja kod maksimuma b" prisutan je intenzivan maksimum koji odgovara kisikovom Augerovom elektronu (O_{KLL}).

4.3. Ispitivanje katalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva

4.3.1. Heterogena organska pretvorba aldehida u 1,2-diketone

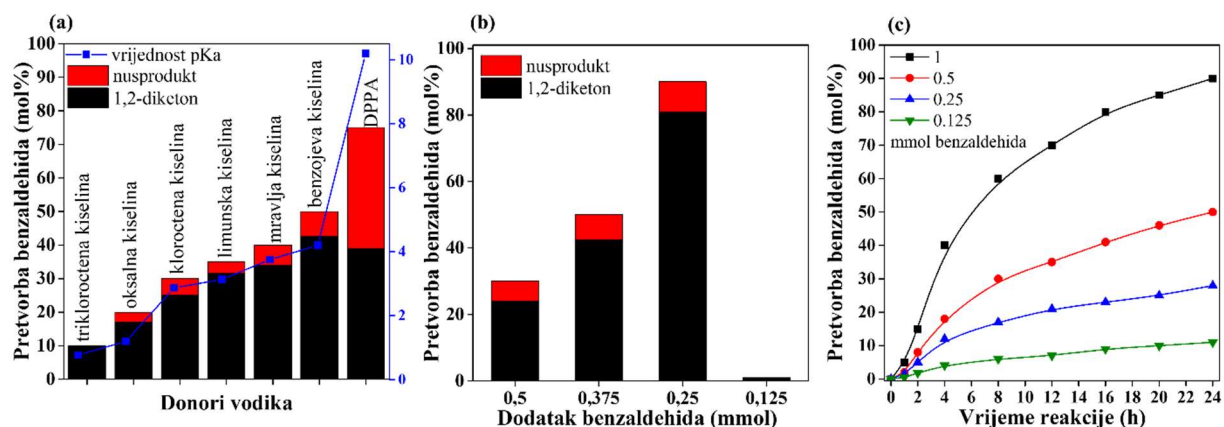
Jedan segment ovog istraživanja bilo je ispitivanje katalitičke aktivnosti i kemoselektivnosti visokoentropijskih oksida kao katalizatora u reakciji oksidativnog spajanja aldehida pinakolnog tipa. Fizikalno-kemijska svojstva katalizatora su slična za svaki analizirani visokoentropijski oksid (CZLEY, CZLPG, CZEYG i CZLPY), ali razlikuju se po Lewisovoj kiselosti (31 a.u. g⁻¹, 44 a.u. g⁻¹, 54 a.u. g⁻¹ i 77 a.u. g⁻¹). Lewisova kiselost spoja CZLPY veća je od drugih oksida, odnosno redosljed kiselosti prati slijed: CZLEY < CZLPG < CZEYG < CZLPY, prema tome

istraživanje organske konverzije usmjereno je na praćenje lewisove kiselosti kao indikatora poboljšane katalitičke aktivnosti. Katalitičke reakcije izvedene su uz prisustvo visokoentropijskih oksida u svojstvu katalizatora (množinski udio od 5 %), koristeći difenilfosforil azid (DPPA) ili organske kiseline u 1,2-diklorometanu na temperaturi refluksa tijekom 24 sata, što je shematski prikazano na **slici 13**.

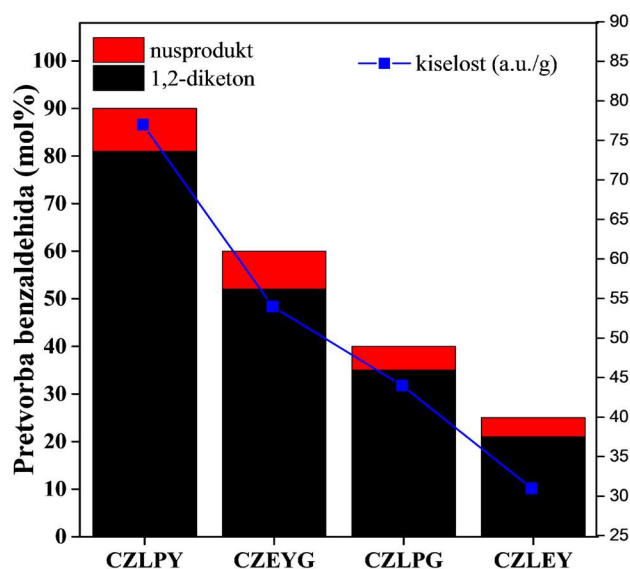


Slika 13. Shematski prikaz reakcijskih uvjeta za reakcije oksidativnog spajanja aldehida.⁹⁰

Istraživanje optimizacije katalitičke reakcije jedno je od ključnih točaka ovog istraživanja kako bi se postigli prihvatljivi prinosi diketona i selektivnost diketona. Optimizacija je detaljno prikazana u **tablicama D9 – D13**. Izbor benzojeve kiseline pokazao se kao najoptimalniji, što omogućuje visoko selektivne reakcije za diketone (~85 %). Optimizacijom je dokazano da je najbolji množinski udio katalizatora 5 % te postiže do 90 % konverzije benzaldehida s 90 % selektivnosti prema diketonima (**slika 14**), čime nadmašuje homogene katalizatore u osnovi paladija (Pd).¹⁶¹ Kinetički profil pokazuje da je aktivacija aldehida korak koji ograničava brzinu, vjerojatno povezan s Brønstedovim kiselim karakterom aditiva.¹⁶² Usporedne procjene katalitičkih sposobnosti analiziranih visokoentropijskih oksida pod konstantnim omjerom aldehida i metalnih iona (množinski udio od 5 %) otkrivaju superiornu aktivnost spoja CZLPY, koji su u skladu s rezultatima kiselosti (**slika 15 i tablica D14**). Važno je da katalitička učinkovitost katalizatora CZLPY nadmašuje fizički miješane kompozite i pojedinačne okside korištenih kationa. Mehanizam vjerojatno uključuje kooperativno međudjelovanje mjesta Brønstedove kiseline i Lewisove kiseline,¹⁶³ pri čemu Zr centri imaju ključnu ulogu, uz sinergijski učinak miješanog oksida.

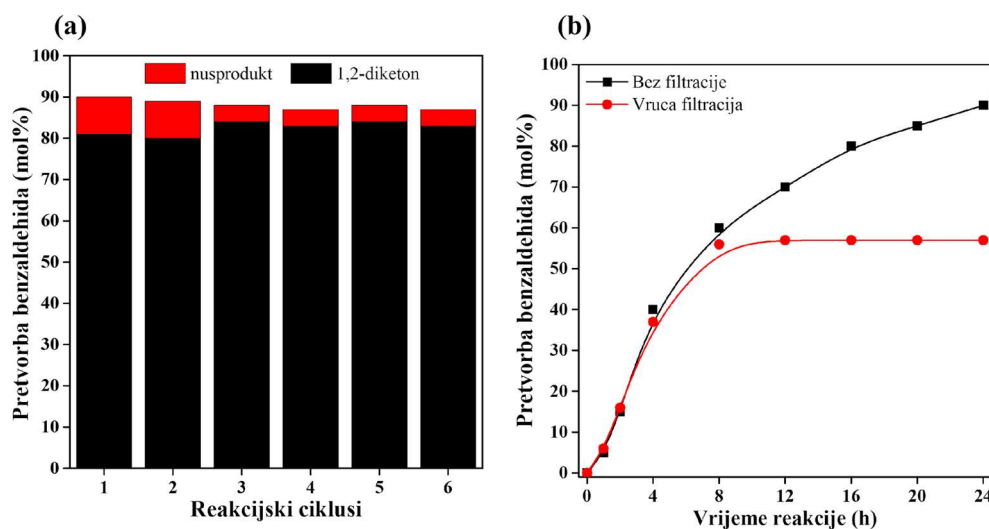


Slika 14. Pretvorba benzaldehida kao funkcija vodikovih donora (a) i koncentracije benzojeve kiseline (b); vremeski profili pretvorbe benzaldehida pri različitim koncentracijama benzaldehida (c).⁹⁰



Slika 15. Usporedna analiza katalitičke sposobnosti korištenih visokoentropijskih oksida.⁹⁰

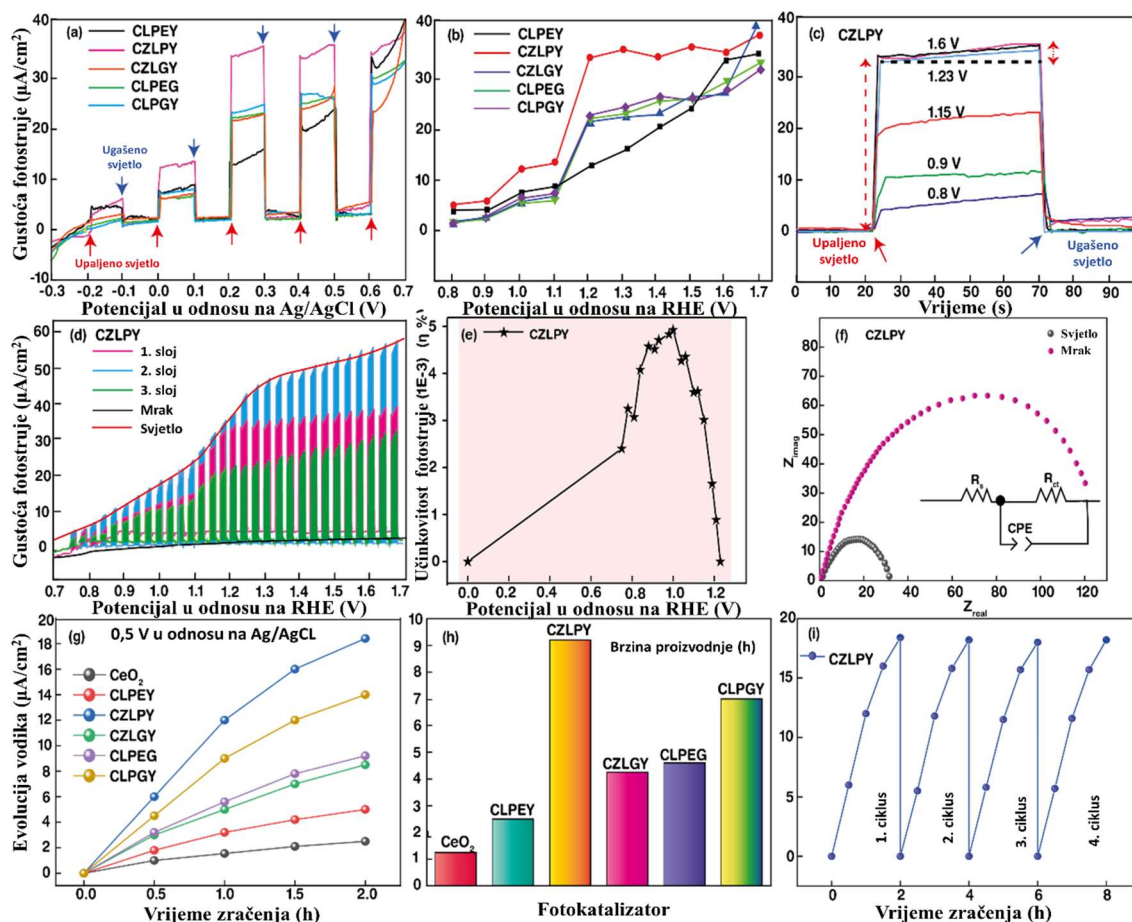
Deaktivacija i mogućnost ponovne upotrebe spoja CZLPY istražene su kroz šest ciklusa, pokazujući gotovo identičnu pretvorbu čak i nakon šest ponovnih uporaba, s povećanjem selektivnosti prema željenom proizvodu kao što je prikazano na **slici 16a**. Test vruće filtracije utvrđuje heterogenost reakcije, potvrđujući CZLPY kao pouzdan heterogeni katalizator (**slika 16b**). Kao dodatak istraživanju, spoj CZLPY pokazao se obećavajućim heterogenim katalizatorom pri identičnim reakcijskim uvjetima s dobrom katalitičkom aktivnosti i fleksibilnosti u prilagođavanju različitim supstratima kao što je prikazano u **tablici D15**.



Slika 16. Prikaz ponovljivosti katalitičkih reakcija koristeći uzorak CZLPY kao katalizator (a), test vruće filtracije za utvrđivanje heterogenosti reakcije (b).⁹⁰

4.3.2. Elektrokatalitička reakcija razvijanja vodika disocijacijom vode

Drugi dio ovog istraživanja obuhvaća istraživanje fotoelektrokemijskih svojstava i mogućnosti fotokatalitičke evolucije vodika uporabom visokoentropijskih oksida (CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG i CLPGY). Na **slici 17a**, krivulje linearne zamašne voltametrije (LSV) pokazuju gustoću fotostruje (izraženu u $\mu\text{A cm}^{-2}$) u odnosu na potencijal (uspoređeno s Ag/AgCl) pri brzini snimanja od 1 mV s^{-1} za svaku fotoelektrodu u mraku i tijekom izlaganju sunčevoj svjetlosti. Na **slici 17b** prikazani su odgovarajući dijagrami reverzibilne vodikove elektrode (engl. *reversible hydrogen electrode* – RHE) u zasićenom KCl pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($V_{\text{RHE}} = 0.1976 \text{ V}$). Značajno je da CZLPY pokazuje najveću gustoću struje u širokom pozitivnom rasponu potencijala, sa zasićenim gustoćama fotostruja na $1,23 \text{ V}$ (uspoređeno s RHE) od $35 \mu\text{A cm}^{-2}$, nadmašujući CLPEY ($17 \mu\text{A cm}^{-2}$), CZLGY ($21 \mu\text{A cm}^{-2}$), CLPEG ($22 \mu\text{A cm}^{-2}$) i CLPGY ($25 \mu\text{A cm}^{-2}$). Ovaj trend u skladu je s koncentracijom kisikovih vakancija, što dokazuje ključnu ulogu vakancija u fotokatalizi.^{164–168} Iznimno ponašanje uzorka CZLPY prikazano je na **slici 17c** pod uvjetima upaljenog i ugašenog svjetla. Brzi odziv na sunčevu svjetlost, zajedno s podacima o maksimalnoj postojanoj pozitivnoj gustoći struje potvrđuje fotokatalitičko ponašanje CZLPY spoja pri različitim potencijalima ($0,8, 0,9, 1,15, 1,23$ i $1,6 \text{ V}$ u odnosu na RHE).



Slika 17. Gustoća fotostruje kao funkcija potencijala u odnosu na (a) Ag/AgCl i (b) RHE; (c) ponašanje fotosklopke elektrode CZLPY pri različitim potencijalima; (d) LSV dijagrami elektrode CZLPY s različitim debljinama sloja; (e) učinkovitost primijenjene prednaponske fotonske energije prema struji u odnosu na potencijal u dijagramu RHE skale za elektrodu CZLPY; (f) elektrokemijska impedancijska spektroskopija za elektrodu CZLPY; (g) vremenski ovisna evolucija vodika (H_2) pod sunčevim zračenjem; (h) stope proizvodnje vodika nakon 2 sata kontinuiranog zračenja. (i) test stabilnosti CZLPY katalizatora tijekom četiri uzastopna ciklusa.¹¹⁸

Neprekidna i konzistentna pozitivna gustoća struje, kao i odsutnost eksponencijalnog opadanja, potvrđuju fotokatodno ponašanje uzorka CZLPY. Proučavanjem performansi ovisnih o debljini (slika 17d), sloj uzorka CZLPY debljine 3 μm pokazuje se kao optimalan za učinkovito fotoelektrokemijsko cijepanje vode na staklenoj podlozi od kositrenog oksida (FTO) dopiranog fluorom. Trendovi gustoće fotostruja s različitim debljinama nanešenih slojeva katalizatora otkrivaju nejednolike učinke premaza pri nižoj debljini od 3 μm i aglomeraciju čestica pri većoj debljini od 3 μm , što utječe na protok nositelja naboja. Nadalje, slika 17e prikazuje primijenjenu

učinkovitost fotona u struju (engl. *applied bias photon-to-current efficiency* – ABPE (η %)) CZLPY fotoelektrode pri različitim potencijalima (u odnosu na RHE) izračunato iz **jednadžbe 24**.

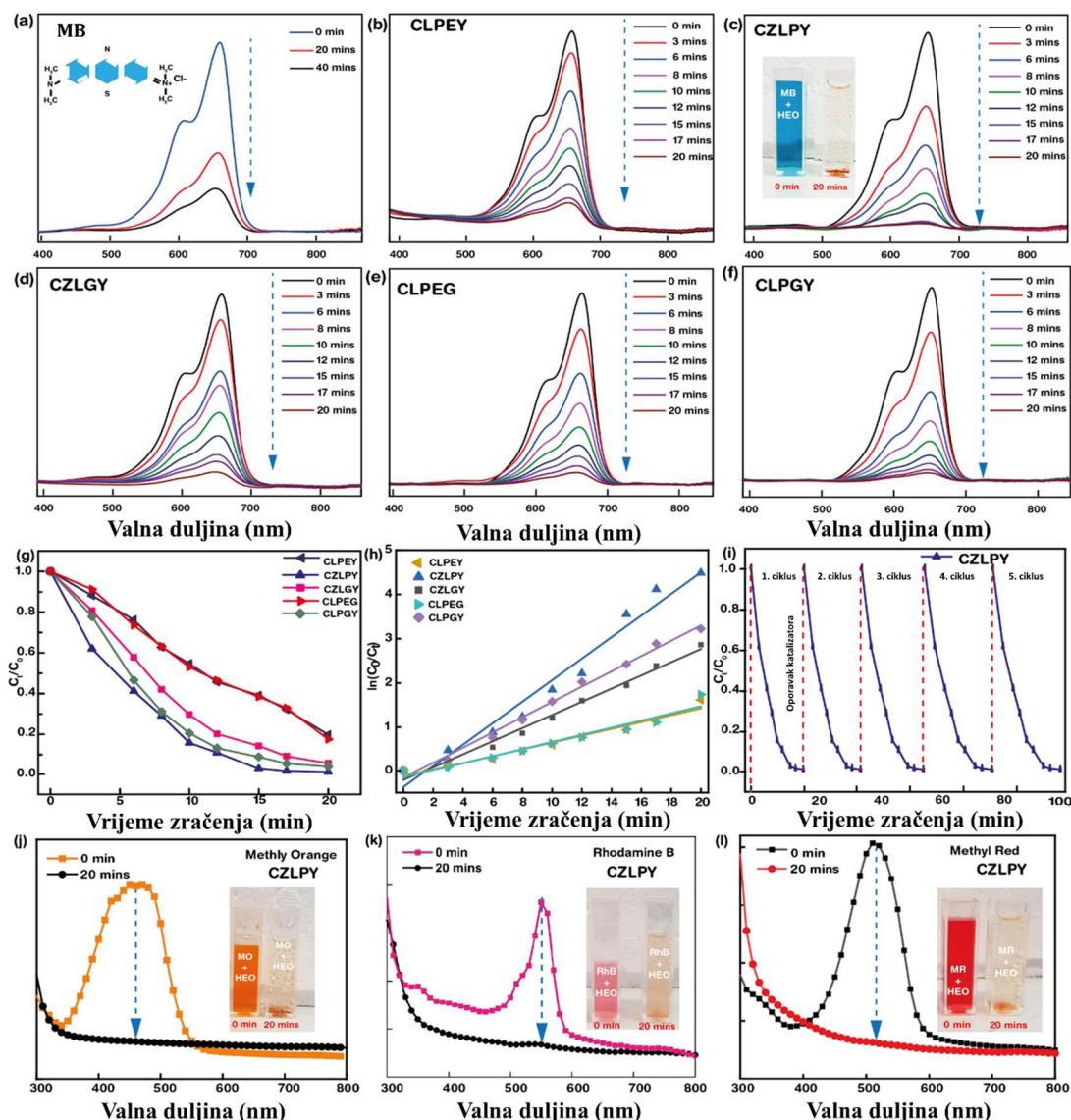
$$\eta(\%) = \frac{J_{\text{ph}}(1,23-V) \cdot 100\%}{P_{\text{in}}} \quad (24)$$

V predstavlja prednapon, P_{in} snagu po jedinici površine primljenu u obliku elektromagnetskog zračenja, J_{ph} je izmjerena gustoća struje. Maksimalni postignuti ABPE je 0,005 % pri 1 V u odnosu na RHE, potvrđujući potencijal za učinkovito razdvajanje vode potaknuto solarnom energijom. Mogućnosti prijenosa naboja procjenjuju se mjerenjima elektrokemijske impedancijske spektroskopije (**slika 17f**). U mračnim uvjetima, CZLPY pokazuje otpor prijenosu naboja (R_{ct}) od približno 120 Ω , značajno smanjen na 30 Ω pod sunčevim svjetlom. Ovo poboljšanje prijenosa nositelja naboja pod svjetlom naglašava ključnu ulogu osvjjetljenja u povećanju fotostruje. Aktivnosti reakcije razvijanja vodika preko visokoentropijskih oksida, u usporedbi s CeO_2 , prikazane su na **slici 17g**, s odgovarajućim brzinama proizvodnje H_2 prikazanim na **slici 17h**. Spojevi CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG i CLPGY, nadmašuju CeO_2 (proizvodnja 1,9 $\mu\text{mol H}_2$ po miligramu katalizatora tijekom 2 sata – $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{H}_2$), proizvodeći 5, 18,4, 8,5, 9,2 odnosno 14 $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{H}_2$ tijekom 2 sata. Zanimljivo je da spojevi CZLPY i CLPGY pokazuju najveće stope proizvodnje H_2 : 9,2 i 7 $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{h}^{-1}$, što ukazuje na sinergiju strukturnih, električnih, optičkih, kemijskih i rekombinacijskih svojstava proizašlih zbog ugradnje metalnih kationa u strukturu CeO_2 . Pozitivna korelacija je primjećena između aktivnosti HER-a, gustoće zasićene fotostruje i udjela površinskih kisikovih vakancija, izvedena iz rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Važno je napomenuti da su te količine također proporcionalne udjelu Ce^{3+} , osim za najaktivniji spoj CZLPY. No, ovaj spoj je poseban zbog snažnog porasta površinskog udjela površinskih kisikovih vakancija u usporedbi s drugim katalizatorima. To bi moglo biti posljedica relativno visokog udjela Ce^{3+} (19,3 %) i najveće vrijednosti udjela Pr^{3+} (84,7 %). Takvi rezultati su logični jer +III oksidacijsko stanje trovalentnih kationa (Pr^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+}) dovodi do stvaranja slobodnih mjesta kisika kako bi se kompenzirao neravnoteža naboja. Varijacija fotokatalitičke aktivnosti u HER ne pripisuje se prisutnosti stabilnih trovalentnih metalnih kationa, već koncentraciji redoks-aktivnih dopanta $\text{Pr}^{3+/4+}$ i $\text{Ce}^{3+/4+}$. Oba elementa mogu promijeniti svoje oksidacijsko stanje i stoga povećati ionsku vodljivost kao trovalentni te reduktivnost kao četverovalentni ioni. U sol-gel sintetskoj metodi uz pomoć limunske kiseline za pripremu

visokoentropijskih oksida, svi metalni prekursori sadrže trovalentni metalni kation, osim Zr-prekursora (četverovalentni Zr). Paulingovo 5. pravilo (pravilo štedljivosti) kaže da je kristalizacija unutar jedne jednostavne strukture (u ovom slučaju struktura tipa fluorita) poželjnija u odnosu na složene strukture kad god su kationi slične veličine i oksidacijskog stanja i imaju tendenciju nasumične raspodjele.¹⁶⁹ U visokoentropijskim oksidima analiziranih kao katalizatori za proizvodnju vodika cijepanjem vode većina kationa zadržava svoje +III oksidacijsko stanje (za neke od njih to je jedino stabilno stanje), osim Ce koji se lako oksidira do +IV. Za razliku od Ce, Pr u visokoentropijskim oksidima ima tendenciju zadržati svoje početno oksidacijsko stanje (+III), kao što je to u Pr-prekursoru. Pr³⁺ se može lako stabilizirati podešavanjem veličine kationskog mjesta tijekom njegove reakcije s drugim metalnim oksidima, čak i u oksidativnim uvjetima.¹⁷⁰ Kako bi se procijenila stabilnost fotokatalizatora, CZLPY kao fotokatalizator je korišten kroz uzastopna 4 ciklusa fotokatalitičke evolucije vodika, pokazujući izvanrednu stabilnost uz neznatno smanjenje katalitičke aktivnosti (**slika 17i**). Oporavljeni CZLPY fotokatalizator ne pokazuje vidljive morfološke promjene na SEM slikama (usporedna analiza **slike 5** i **slike D14**), što potvrđuje njegovu stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe.

4.3.3. Fotokatalitička razgradnja organskih bojila

Visokoentropijski oksidi pokazali su se iznimno dobrim katalizatorima za fotokatalitičku razgradnju azo boja, uključujući metilensko modriilo (MB), metilno crvenilo (MR), rodamin B (RhB) i metiloranž (MO). Praćenje fotokatalitičke aktivnosti, posebno s naglaskom na MB, odvijalo se pomoću UV-Vis spektroskopije, prateći smanjenje karakterističnog apsorpcijskog maksimuma MB pri 664 nm. Kada se čista otopina MB izloži izvoru svjetlosti (**slika 18a**), podvrgava se razgradnji, što dokazuje smanjenje intenziteta apsorpcije od 60 % pri 664 nm nakon 40 minuta izlaganja. Uvođenje sintetiziranih visokoentropijskih oksida (**slika 18b – f**) značajno ubrzava fotokatalitičku razgradnju MB, prateći apsorpcijske maksimume koji se smanjuju za 94,3 % (CLPEY), 98,9 % (CZLPY), 88,2 % (CZLGY), 80,2 % (CLPEG) i 64,6 % (CLPGY) nakon 20 minuta zračenja.



Slika 18. UV–Vis apsorpcijski spektri MB bojila pod sunčevom svjetlošću (a) bez te (b–f) s dodatkom visokoentropijskih oksida kao katalizatora. Umetak u (c) prikazuje razgradnju MB do bezbojne otopine nakon tretmana s CZLPY i sunčevom radijacijom tijekom 20 minuta. (g) Stopa fotokatalitičke degradacije (C_t/C_0) MB s dodatkom visokoentropijskih oksid; (h) $\ln(C_0/C_t)$ prema vremenu ozračivanja; (i) Test ponovne upotrebe CZLPY prema degradaciji MB; fotokatalitičko ponašanje CZLPY-a prema (j) MO, (k) RhB i (l) MR s dodatkom H_2O_2 kokatalizatora.¹¹⁸

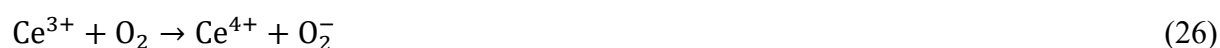
Posebno je vrijedna pažnje fotokatalitička učinkovitost uzorka CZLPY, koja pokazuje smanjenje MB boje od 98,9 % unutar vremenskog perioda od 20 minuta. Ova povećana učinkovitost pripisuje se većoj dostupnosti fotokatalitičkih aktivnih mjesta, koja stvaraju

radikale odgovorne za brzi proces razgradnje. Kinetika razgradnje (**slika 18g**), izražena kao C_t/C_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, objašnjava učinkovitost visokoentropijskih oksida, gdje C_0 predstavlja početnu, a C_t konačnu koncentraciju u vremenu [$t(\text{min})$]. Red reakcije (**slika 18h**) izračunat je kao $\ln(C_0/C_t)$ te pokazuje da je riječ o kinetici pseudoprvoeg reda. Ispitivanje kinetike reakcije, korištenjem Langmuir-Hinshelwoodove jednadžbe,¹⁷¹ daje konstante brzine od 0,148, 0,243, 0,116, 0,077 i 0,053 min^{-1} za spojeve CLPEY, CZLPY, CZLGY, CLPEG te CLPGY. Eksperimenti u ciklusima potvrđuju mogućnost ponovne upotrebe i stabilnosti spoja CZLPY, čak i nakon pet ponovljenih ciklusa (**slika 18i**). Između svakih ciklusa, uzorak je ispran (destilirana voda i etanol), sušen na 60 °C kroz 24 sata te ponovno korišten. Blago povećanje vremena razgradnje s 20 minuta na 27 minuta nakon pet ciklusa dokazuje održivu učinkovitost uzorka CZLPY. Proširujući istraživanje, spoj CZLPY pokazao je dobru katalitičku aktivnost u razgradnji drugih bojila kao što su MR, MO i RhB, postižući potpunu razgradnju (100 %), ali uz dodatak H_2O_2 kao kokatalizatora (**slika 18j – l**). Poboľšana fotokatalitička aktivnost spoja CZLPY, usporedno s CeO_2 te drugim spojevima uključuje sinergiju nekoliko faktora: sužavanje energijskog procjepa (s 3,4 eV na 3,0 eV), mala veličina čestica i relativno velika specifična površina, koja pruža povećanu koncentraciju fotokatalitičkih mjesta. Prisutnost veće koncentracije kisikovih vakancija i pojava rekombinacijskih ili zarobljenih stanja (defekata) dodatno pridonose fotokatalitičkoj aktivnosti, što je potvrđeno XPS i PL analizama.

Mehanizam fotokatalize uključuje ozračivanje poluvodičkog materijala (CeO_2) fotonima većih ili jednakih energija od poluvodičkog energijskog procjepa, stvarajući parove elektron-šupljina (ekscitoni), prikazano u **jednadžbi 25**. Nakon nastanka ekscitona, pobuđeni elektron se nalazi u vodljivoj, a šupljina u valentnoj vrpici.



Kada se cerij dopira s kationima rijetkih zemnih metala, zarobljeni elektron inhibira rekombinaciju s šupljinom, potom ionizira kisikove vakancije koje dalje reagiraju s O_2 što dovodi do stvaranja superoksidnih radikala (O_2^-). Nastanak radikala je intenzivniji uz prisutstvo kationa rijetkih zemnih metala (**jednadžbe 26 – 29**).^{172–176} Utvrđeno je da je koncentracija ovih radikala, ključnih za pojačanu fotokatalitičku aktivnost, maksimalna za CZLPY.

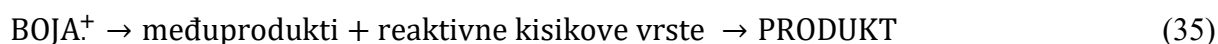




Fotogenerirane šupljine u valentnoj vrpici zarobljene su površinskim hidroksilnim skupinama, što generira visoko reaktivne hidroksilne radikale, koji potom reagiraju s intersticijskim kisikom ili adsorbiranom vodom preko prijenosa naboja (**jednadžbe 30 – 33**).



U procesu razgradnje, boje se podvrgavaju oksidaciji uzastopnim napadima hidroksilnih radikala i/ili prijenosom šupljina, što dovodi do samorazgradnje ili razgradnje reaktivnim kisikovim vrstama u konačne produkte (**jednadžbe 34 – 35**).



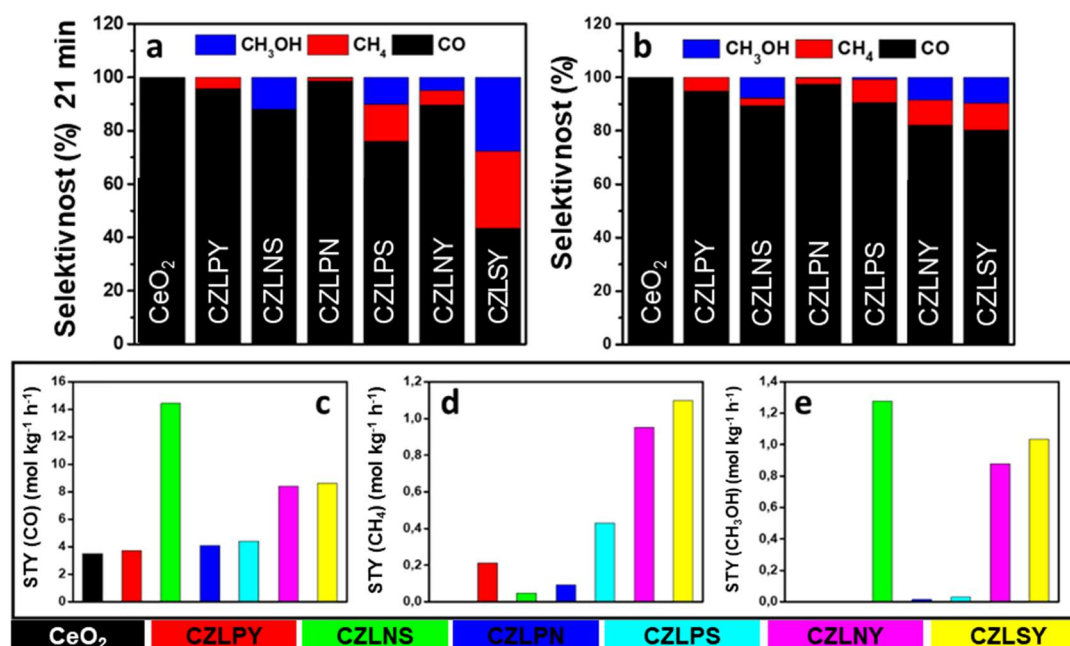
Najbolja aktivnost spoja CZLPY pripisuje se povećanoj koncentraciji hidroksilnih i kisikovih radikala zbog većeg broja kisikovih vakancija. Prisutnost veće koncentracije površinskih kisikovih vakancija pod osvjetljenjem osigurava učinkovita mjesta za reakcije na površini katalizatora, olakšavajući adsorpciju otopljenog kisika u vodi. Ovaj fenomen rezultira nakupljanjem fotoelektrona koji učinkovito reagiraju s protonima, što konačno povećava razvoj vodika tijekom fotokatalitičkog razdvajanje vode.

4.3.4. Fotokatalitička redukcija CO₂

Visokoentropijski oksidi korišteni su kao heterogeni katalizatori u reakciji redukcije CO₂ (hidrogenacije CO₂). Rezultati fotokatalitičke hidrogenacije CO₂ prikazani su u **tablici D16**. Visokoentropijski oksidi u svojstvu katalizatora ispitivani su tijekom 190 minuta pod UV svjetlom, radi evaluacije fotokatalitičke aktivnosti. Usporedba s CeO₂ otkriva nekoliko faktora koji doprinose povećanoj katalitičkoj aktivnosti visokoentropijskih oksida, uključujući prisutnost defekata u rešetki kao što su kisikove vakancije, koja djeluju kao aktivna mjesta,¹⁷⁷

prisutnost pet kationa koji dovode do povećane aktivnosti kroz sinergijski efekt¹⁷⁸ te povoljniju elektronsku strukturu koja podržava reakcije pretvorbe CO₂.¹⁷⁹ U istraživanju fotokatalitičke hidrogenacije CO₂ evaluirano je šest različitih visokoentropijskih oksida, sastavljenih od različitih kombinacija Ce, Zr, La, Pr, Nd, Sm i Y (CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY). Fotokatalitičke aktivnosti su različite za svaki spoj. Pretvorba CO₂ u produkte promatrana je kroz 10 vremenskih intervala (svaki je trajao 21 minutu, uz dodatne 4 minute između mjerenja kako bi se GC doveo u stanje spremnosti). Kao što se očekivalo, čisti CeO₂ pokazao je najnižu stopu konverzije od samo 6,6 %, dok je spoj CZLNS pokazao najveću pretvorbu od 29,7 %. Spoj CZLPY pokazao je skromnije poboljšanje aktivnosti, odnosno pretvorbu od 7,4 %, dok su spojevi CZLPN i CZLPS pokazali pretvorbe od 7,9 %, odnosno 9,2 %. Spojevi CZLNY i CZLSY pokazali su pretvorbe od 19,3 %, odnosno 20,3 %. Značajno povećanje fotokatalitičke aktivnosti spojeva CZLNS, CZLNY te CZLSY može se pripisati prisutnosti Nd i Sm, elemenata rijetkih zemalja s miješanim oksidacijskim stanjima (+II/+III), koji posjeduju jedinstvena optička i elektronska svojstva koja poboljšavaju fotokatalitičke aktivnost.^{180–182} Spojevi CZLPY, CZLPN te CZLPS pokazali su umjerena poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti u usporedbi s čistim CeO₂. Mogući razlog zašto ovi spojevi ne pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost je postojanje Pr. Nadalje, kombinacija elemenata Ce, Zr i La s Nd i Sm vjerojatno je zbog sinergijskog efekta dovela do povećane katalitičke aktivnosti. Osim toga, smeđa boja spojeva koji sadrže Pr vjerojatno je spriječila apsorpciju UV svjetla, što dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti.¹⁸³ Rezultati pokazuju da je sinergija kombinacije Ce, Zr, La, Nd, Y i Sm najučinkovitija u poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti visokoentropijskih oksida za hidrogenaciju CO₂ od svih ispitanih spojeva. Selektivnost prema produktima za sve analizirane katalizatore u prvom vremenskom intervalu (gdje je konverzija ispod 10 % za većinu spojeva), zajedno sa selektivnošću u konačnom vremenskom intervalu i različitim vremenskim intervalima, prikazana je na **slikama 19a, 19b, i D15**. CeO₂ je pokazao 100 % selektivnost prema ugljikovom monoksidu (CO) u svim vremenskim intervalima reakcije. Međutim, drugi analizirani spojevi pokazali su različitu selektivnost prema različitim produktima. Među analiziranim spojevima, CZLPY je pokazao najveću selektivnost prema metanu (CH₄) u prvom vremenskom intervalu reakcije, ali se njegova selektivnost pomaknula prema CO u slijedećim intervalima. CZLPY je pokazao selektivnost od 94,66 % prema CO i 5,34 % prema CH₄ u posljednjem vremenskom intervalu, što ukazuje da prisutnost Pr i Y pogoduje proizvodnji CO u odnosu na CH₄. CZLNS je pokazao relativno visoku selektivnost

prema metanolu (CH_3OH) u prva tri vremenska intervala, s pomakom prema CO u kasnijim fazama reakcije. CZLNS je pokazao selektivnost od 89,26 % prema CO, 2,9 % prema CH_4 te 7,84 % prema CH_3OH u posljednjem vremenskom intervalu. CZLPN je pokazao visoku selektivnost prema CO u svim fazama reakcije, s manjim količinama CH_4 i CH_3OH . U posljednjem vremenskom intervalu, pokazao je selektivnost od 97,4 % prema CO, 2,2 % prema CH_4 i 0,4 % prema CH_3OH .

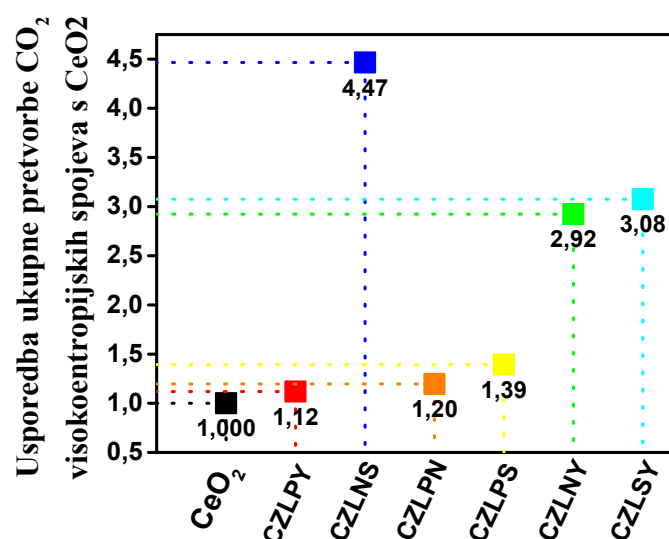


Slika 19. Selektivnost visokoentropijskih oksida prema produktima reakcije (a) nakon prvog intervala (21 min) i (b) nakon konačnog intervala (189 min). Iskorištenje katalitičke reakcije korištenjem visokoentropijskih oksida kao katalizatora prema produktima reakcije (c – e).¹¹¹

Katalizator CZLPS je u početku pokazao relativno visoku selektivnost prema CH_3OH , a kasnije se pomaknula prema CO. U posljednjem vremenskom intervalu pokazao je selektivnost od 90,6 % prema CO, 8,7 % prema CH_4 i 0,7 % prema CH_3OH . CZLNY je pokazao selektivnost u konačnom vremenskom intervalu od 82,1 % prema CO, 9,3 % prema CH_4 i 8,6 % prema CH_3OH . Konačno, CZLSY je u početku pokazao najnižu selektivnost prema CO među svim spojevima, ali je pomaknuta prema CO kako reakcija napreduje. U završnoj točki, CZLSY je pokazao selektivnost od 80,2 % prema CO, 10,2 % prema CH_4 i 9,6 % prema CH_3OH .

Očito je da čisti CeO_2 pokazuje 100 % selektivnost prema CO u svim fazama reakcije, što je u skladu s njegovom poznatom aktivnošću kao učinkovitog materijala za skladištenje kisika.¹⁸⁴

¹⁸⁶ Što se tiče spojeva CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY, primjetno je da većina pokazuje visoku selektivnost prema CO u konačnom vremenskom intervalu, u rasponu od 82,1 % do 97,4 %. Ovo naglašava značaj Ce i Zr u katalizatorima za hidrogenaciju CO₂, jer ti elementi posjeduju visok afinitet za CO₂ i pomažu u njegovoj adsorpciji na površinu katalizatora.^{187–189} Kod selektivnosti prema CH₄ i CH₃OH, mogu se povezati određene korelacije. Visokoentropijski oksidi koji sadrže La, Pr, Nd i Sm pokazuju veću selektivnost prema CH₄, dok oni koji sadrže Y preferiraju CH₃OH (CZLNY, CZLSY). To ukazuje na potencijalni odnos između prisutnosti specifičnih elemenata u katalizatorima i selektivnosti prema tim produktima. Osim toga, primjećen je trend u kojem se selektivnost prema CH₄ općenito smanjuje tijekom vremena u većini spojeva, dok se selektivnost prema CO povećava. To se može pripisati složenom nizu koraka uključenih u reakciju hidrogenacije CO₂, gdje se CO₂ inicijalno adsorbira na površinu katalizatora, a zatim reducira u CO,^{190,191} koji se dalje može reducirati u CH₄. Dakle, dostupnost CO na površini katalizatora može utjecati na selektivnost prema CH₄, koja bi se mogla smanjiti s vremenom kako se više CO₂ adsorbira. Usporedbu ukupne pretvorbe CO₂ korištenjem čistog CeO₂ te analiziranih visokoentropijskih oksida kao heterogenih katalizatora prikazuje **slika 20**. Rezultati ukazuju na značajno veću fotokatalitičku aktivnost visokoentropijskih spojeva u odnosu na CeO₂. Svi visokoentropijski spojevi pokazuju povećanu fotokatalitičku aktivnost u usporedbi s čistim CeO₂, pri čemu CZLNS ima povećanu aktivnost za 4,47 puta, a CZLPY za 1,12 puta. **Tablica 6** prikazuje ukupne usporedne rezultate strukturne i spektroskopske karakterizacije, fiziosorpcijskih mjerenja (BET površina) i pretvorbe CO₂ za visokoentropijske okside. Rezultati pokazuju da spoj CZLNS ima jednu od najvećih površina i volumena pora, zajedno s CZLNY i CZLSY. Najveću vrijednost energijskih procijepa ima CZLNY, dok CZLPN ima najmanju, s vrijednostima koje se kreću od 2,65 eV do 3,37 eV. Što se tiče fotokatalitičke aktivnosti, rezultati pokazuju da CZLNS ima najveću učinkovitost pretvorbe CO₂, koja je 4,47 puta veća od one čistog CeO₂. Spojevi CZLNS, CZLNY i CZLSY, koji su bez Pr, pokazuju se kao spojevi s najvećom učinkovitošću pretvorbe. To sugerira da su među proučavanim katalizatorima njihovi razmaci između vodljive i valentne vrpce veći (>3 eV) od spojeva koji sadrže Pr. Važno je napomenuti da ovi katalizatori apsorbiraju svjetlost samo u UV dijelu spektra, što je vidljivo iz apsorpcijskih spektara, dok spojevi s Pr apsorbiraju i u vidljivom dijelu spektra.



Slika 20. Usporedni prikaz pretvorbe CO₂ koristeći CeO₂ i visokoentropijske okside kao katalizatore.¹¹¹

Iz **tablice 6** također je vidljivo da katalizatori bez Pr imaju veću specifičnu površinu, najveći omjer Ce³⁺/Ce⁴⁺, prilično visoke mikrodeformacije rešetke i prilično visoku koncentraciju kisikovih vakancija. Svi navedeni rezultati su direktna mjera dostupnosti katalitički aktivnih mjesta potrebnih za uspješnu i učinkovitu katalitičku pretvorbu CO₂.

Tablica 6. Ukupni rezultati visokoentropijskih oksida korištenih za fotokatalitičku hidrogenaciju CO₂.¹¹¹

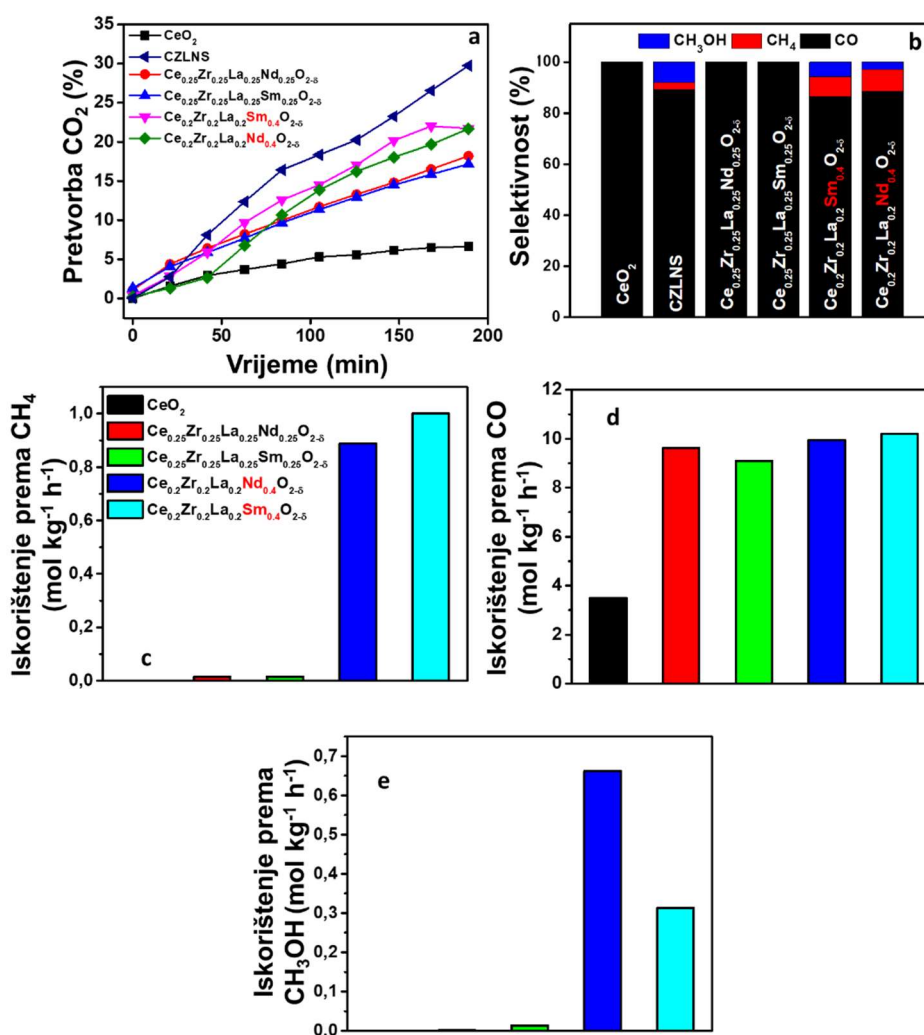
Spoj	Prosječna veličina kristalita (nm)	Mikrodeformacije (x10 ⁻⁴)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Koncentracija kisikovih vakancija (%)	Energijski procijep (eV)	Pretvorba (%)
CeO ₂	11	20,56	21,5	n/a	n/a	3,74	6,6
CZLPY	4	67,11	24,9	0,13	65,3	2,73	7,4
CZLNS	4	93,38	33,2	0,18	70,9	3,32	29,7
CZLPN	4	79,53	27,3	0,11	54,5	2,65	7,9
CZLPS	5	59,02	24,2	0	51,6	2,93	9,2
CZLNY	4	72,68	35,7	1,01	56,7	3,37	19,3
CZLSY	4	74,35	32	0,21	50,6	3,21	20,3

Kako bi se razjasnio učinak sinergije kod visoke entropije, provedeno je dodatno istraživanje fotokatalitičke aktivnosti spojeva, kada se entropija uvodi korak po korak, na način koji je prethodno opisan u literaturi.^{8,122} Istraživanje je započelo usporedbom aktivnosti CeO₂ koji je poslužio kao standard. Budući da su svi visokoentropijski spojevi sadržavali Ce, Zr i La, a od

svih spojeva katalizator CZLNS pokazuje najveću pretvorbu CO₂, slijedeći spojevi za ispitivanje bili su oksidi koji sadrže četiri elementa u ekvimolarnom omjeru, naime Ce, Zr, La + Nd/Sm, tzv. srednjeentropijski oksidi (engl. *medium entropy oxides*). Cilj je bio uočiti trendove selektivnosti prema reakcijskim produktima i pretvorbi CO₂ općenito, te utvrditi vezu između aktivnosti pojedinog elementa i njegovog utjecaja na katalitičku aktivnost. Dobiveni rezultati katalitičke aktivnosti oksida s postupnim uvođenjem entropije u sustav prikazani su u **tablici D17** i na **slici 21**. Osim istraživanja učinka postupnog uvođenja entropije, istraživana je i utjecaj povećanja koncentracije Nd i Sm u srednjeentropijskim oksidima. Da bi se to postiglo, korištena je ista količina Ce, Zr i La kao u visokoentropijskom obliku (0,2), ali je povećana koncentracija Nd i Sm na 0,4. Oksid Ce_{0,25}Zr_{0,25}La_{0,25}Nd_{0,25}O_{2-δ} je pokazao pretvorbu CO₂ od 18,2 %, s gotovo 100 % selektivnosti prema CO. Oksid Ce_{0,25}Zr_{0,25}La_{0,25}Sm_{0,25}O_{2-δ} pokazao je pretvorbu CO₂ od 17,2 % sa selektivnosti gotovo isključivo prema CO. S druge strane, povećanje koncentracije Nd ili Sm u sustavima Ce–Zr–La–Nd i Ce–Zr–La–Sm uz zadržavanje koncentracije Ce, Zr, i La na 0,2, rezultiralo je većom pretvorbom CO₂. Oksidni sustav Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Nd_{0,4}O_{2-δ} je pokazao pretvorbu CO₂ od 21,7 %, sa selektivnosti od 88,59 % prema CO, 8,69 % prema CH₄ te 2,72 % prema CH₃OH. Sustav Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Sm_{0,4}O_{2-δ} je također pokazao pretvorbu CO₂ od 21,7 %, ali sa selektivnosti od 86,53 % prema CO, 7,72 % prema CH₄ te 5,75 % prema CH₃OH, kao što je prikazano na **slici 25**. Rezultati dodatnog istraživanja pokazali su da se katalitička svojstva visokoentropijskih oksida mogu podešavati pažljivim odabirom elemenata. Konkretno, otkrili smo da visokoentropijski oksidi u osnovi CeO₂ imaju veliki potencijal kao fotokatalizatori za reakciju hidrogenacije CO₂.

Ukupna katalitička aktivnost različitih spojeva procijenjena je računanjem prostorno vremenskog iskorištenja katalitičke reakcije (engl. *space time yield* – STY) te izražena u molima proizvedenog plina po kilogramu katalizatora u jednom satu. Vrijednosti STY su izračunate pomoću **jednadžbe 36**. Ukupna ulazna volumetrijska brzina protoka plina (Q_{in}) bila je 15 mL min⁻¹. Udio CO₂ u ulaznom plinu bio je 0,33 zbog omjera CO₂:H₂ – 1:2 (V_{in}), V_g predstavlja molarni volumen idealnog plina, dok su preostali korišteni parametri bili težina katalizatora (m_{cat}), pretvorba CO₂ (X_{CO_2}) i selektivnost prema produktu reakcije (S_i).

$$STY_i \left[\frac{mol}{kg\ h} \right] = \frac{Q_{in} V_{in} \left(\frac{X_{CO_2}}{100} \right) \left(\frac{S_i}{100} \right)}{V_g m_{cat}} \quad (36)$$

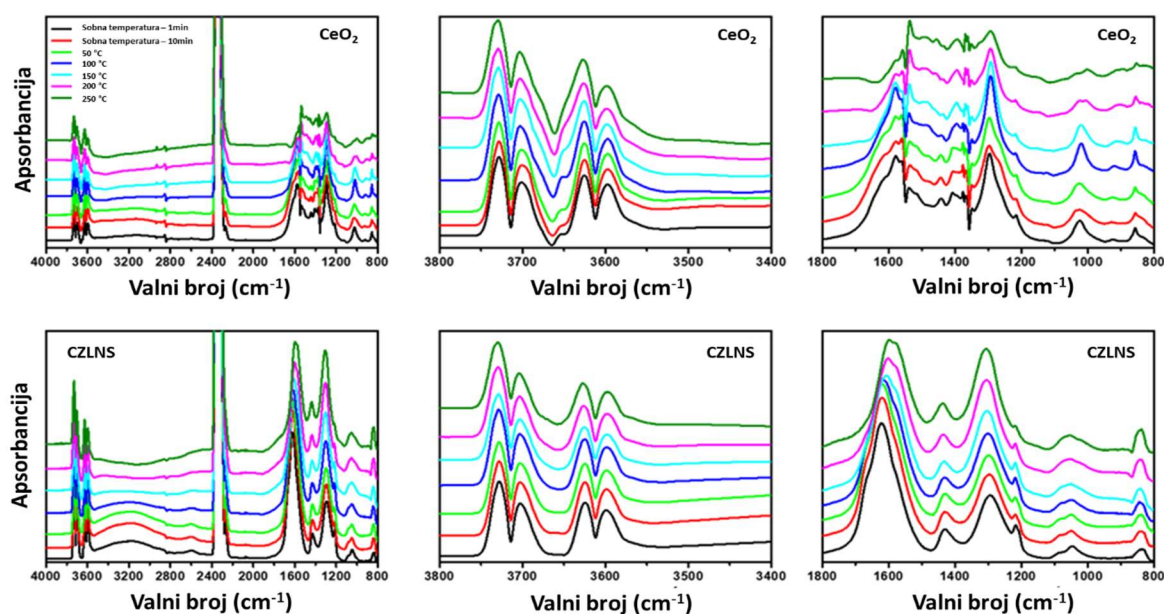


Slika 21. Fotokatalitička pretvorba CO₂ korištenjem postupno uvedenih entropijskih oksida kao katalizatora i CeO₂ kao standarda (a); selektivnost postupno uvedenih entropijskih katalizatora prema produktima reakcije u završnom vremenskom intervalu (189 min) reakcije (b), iskorištenje katalitičke reakcije korištenjem srednjeentropijskih katalizatora (c – e).¹¹¹

Analizirani spojevi uključuju čisti CeO₂, postupno uvedene entropijske okside te šest visokoentropijskih oksida. Među ispitanim visokoentropijskim oksidima, spoj CZLNS je pokazao najbolju aktivnost s iskorištenjem (STY) od 14,4 mola CO po kilogramu katalizatora u jednom satu (mol kg⁻¹ h⁻¹). Spoj CZLSY je pokazao najbolju aktivnost prema proizvodnji CH₄ s vrijednosti STY od 1,09 mol kg⁻¹ h⁻¹, a spoj CZLNS najbolju aktivnost prema proizvodnji CH₃OH s vrijednosti STY od 1,27 mol kg⁻¹ h⁻¹. Ovi rezultati dodatno potvrđuju kako se visokoentropijski oksidi mogu smatrati katalizatorima budućnosti za proizvodnju CO, CH₄ i

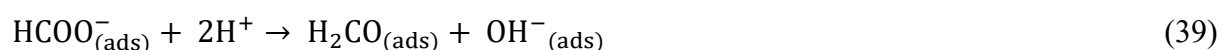
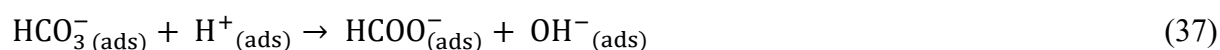
CH₃OH u reakcijama hidrogenacije CO₂. Rezultati su prikazani na slikama 19c–e, 21c–e i tablici D18.

Za određivanje mehanizma hidrogenacije CO₂, korištena je difuzna refleksijska infracrvena spektroskopija, tzv. DRIFTS analiza i to čistog CeO₂ te visokoentropijskog spoja s najboljom pretvorbom CO₂ (CZLNS) kao što je prikazano na slici 22. Spoj CZLNS je pokazao jače intenzitete u odnosu na CeO₂ signala, što ukazuje na učinkovitiju adsorpciju CO₂ na površinu katalizatora, dosljedno katalitičkim rezultatima. Mogu se primijetiti sličnosti između spektara CeO₂ i CZLNS, što je u skladu s rezultatima strukturne karakterizacije materijala, što još jednom potvrđuje da su proučavane katalitičke aktivnosti visokoentropijskih oksida bolji heterogeni katalizatori s obzirom na spoj istog strukturnog tipa kao CeO₂. IR vrpca pri 2350 cm⁻¹ ukazuje na istežanje veza plinovitog CO₂. Zbog istežanja veza CO₂ i OH u plinskoj fazi oba spoja opažene su apsorpcijske vrpce između 3590 i 3730 cm⁻¹.¹⁹² Široke vrpce u rasponu 1600 – 800 cm⁻¹ odgovaraju intenzivnim C–O vibracijskim modovima povezanim s površinskim karbonatima, karboksilatima, formijatima i alkoxidima. Vibracije povezane s istežanjem C–H veze detektirane su između 2800 i 3000 cm⁻¹, s manjim maksimumom pri 2858 cm⁻¹ koji se pripisuje C–H vibracijama površinskih formijatnih vrsta.¹⁹² Proces hidrogenacije CO₂ uključuje disocijaciju vodika, stvaranje OH i aktivaciju CO₂.^{192,193}



Slika 22. Spektri DRIFT-a spektri za CeO₂ (gornji) te za CZLNS (donji) pri reakcijskim uvjetima sličnim analizi fotokatalitičke redukcije CO₂.¹¹¹

Aktivacija CO₂ rezultira stvaranjem CO₂^{δ-} vrsta (aktiviranih), koje zatim stupaju u interakciju s OH skupinama i stvaraju bikarbonate.¹⁹³ IR vrpce u rasponu 1600 – 1300 te 1220 – 1210 cm⁻¹ predstavljaju različite vibracijske modove bidentatnih bikarbonata.¹⁹⁴ Kada temperatura poraste, površinski monodentatni i bidentatni karbonati i karboksilati postaju vidljivi preko IR vrpce, s stabilnim intenzitetima.^{195,196} Stvaranje formijata igra ključnu ulogu kao medijator u procesu hidrogenacije CO₂. Formijat može postojati kao monodentatan ili bidentatan i potječe od karboksilata ili bikarbonata (**jednadžba 37**).^{195–198} Karakteristične vibracije formijata, uključujući bidentatne i monodentatne oblike, otkrivene su u rasponu od 2800 – 2900 cm⁻¹ za ν(CH) te u rasponu od 1600 – 1300 cm⁻¹ za asimetrične i simetrične modove ν(CO₂). Modovi deformacije δ(CO₂) mogu se vidjeti ispod 1000 cm⁻¹. Formijat na katalizatorima može se desorbirati kao CO ili dalje reagirati s vodikom kako bi proizveo metan (**jednadžba 38**)¹⁹². S obzirom na proučavane katalizatore, očekivano je stvaranje CO, dok adsorbirani CO ima životni vijek na oksidnim površinama - bilo desorpcijom ili djelomičnom reakcijom s vodikom za proizvodnju fragmenata oksigeniranih ugljikovodika kao što su HCO, HCOH, H₂CO i H₃CO. IR vrpce oko 1050 – 1000 cm⁻¹ označavaju načine istezanja C–O koji se djelomično pripisuju alkoksidnim vrstama.¹⁹⁹ Vibracije na valnim duljinama 1450 – 1400 cm⁻¹ za CeO₂ te 1420 cm⁻¹ za CZLNS povezane su s alkilnim skupinama, koje se mogu preklapati s karbonatnim i formijatnim vrstama, nakon što se metanol disocijativno adsorbira na površini katalizatora.²⁰⁰ Glavni mehanizam u procesu hidrogenacije CO₂ uključuje razgradnju međuprodukata HCOO⁻ u CO. Tijekom katalitičkog procesa nastaju tri primarna proizvoda: CO, zajedno s malim količinama CH₄ i CH₃OH preko CZLNS katalizatora. To se može objasniti alternativnim putem reakcije koji rezultira proizvodnjom alkohola iz formijata. U početku, iz kinetičke perspektive, stvaranje formaldehida je povoljnije, koji se zatim pretvara u metoksi vrste koje se potom lako hidrogeniraju do metanola ili etanola.¹⁹² Mikrokinetička analiza potvrdila je da je formijatni put prevladavajući za stvaranje metanola na visokoentropijskim katalizatorima u osnovi CeO₂, koji se zatim podvrgava hidrogenaciji u metan (**jednadžbe 39 – 41**).^{192,193}



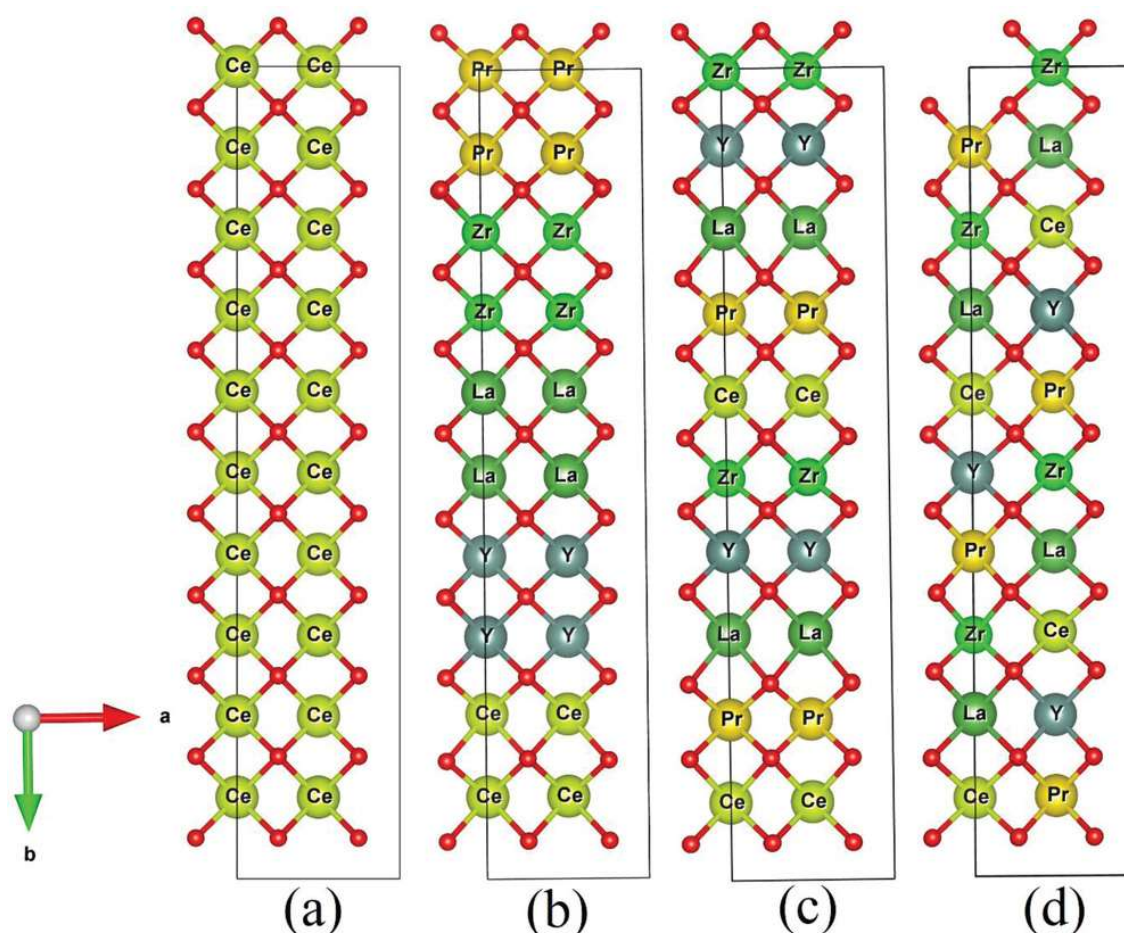


Kako bi se istražila svojstva poput stabilnosti spoja (CZLNS) nakon katalitičke reakcije hidrogenacije CO_2 , provedeno je nekoliko analiza. To uključuje PXRD – za provjeru mikrostrukturnih značajki sintetiziranog spoja te spoja nakon katalitičke reakcije, SEM – za ispitivanje svih mogućih morfoloških promjena te XPS – za analizu sastava površine. XRD analiza (**tablica D19**) otkrila je blago povećanje prosječne veličine kristalita materijala i značajno smanjenje spregnute mikronapregnutosti rešetke, što se može pripisati obradi (predtretmanu) pri višoj temperaturi prije katalitičke reakcije. Dodatno, primijećeno je blago smanjenje parametara kristalne rešetke i volumena ćelije. Ovo bi se smanjenje moglo objasniti povećanjem koncentracije iona Ce^{3+} iona kao rezultat reakcije hidrogenacije. SEM slike (**slika D16**) pokazale su da je morfologija površine materijala ostala nepromijenjena nakon katalitičke reakcije. To pokazuje da reakcija nije uzrokovala nikakve značajne promjene u strukturi površine. Mapiranje elemenata također je pokazalo da je distribucija elemenata ostala ujednačena, dodatno potvrđujući stabilnost sastava materijala (**slika D17**). Dekonvolucijska analiza Ce 3d spektra za uzorak CZLNS nakon reakcije otkrila je povećanje koncentracije iona Ce^{3+} usporedno s njegovim sintetiziranim oblikom, što odgovara povećanju parametara kristalne rešetke a dobiveno Rietveldovim utočnjavanjem podataka rentgenske difrakcije spoja nakon reakcije, s obzirom da je ionski radijus Ce^{3+} veći od ionskog radijusa Ce^{4+} te dolazi do ekspanzije rešetke, što također odgovara povećanju maksimuma na XPS spektru Ce 3d za Ce^{3+} . Ovo upućuje da je reakcija hidrogenacije dovela do redukcije površinskih Ce^{4+} iona u Ce^{3+} ione. Nadalje, analiza dekonvolucije O 1s spektra za uzorak CZLNS nakon reakcije pokazala je smanjenje koncentracije adsorbiranih kisikovih vrsta, što dokazuje da su ove kisikove vrste vjerojatno izravno sudjelovale u reakciji hidrogenacije CO_2 . Dekonvoluirani spektri mogu se vidjeti na **slici D18**.

4.4. Teorijsko modeliranje dobiveno korištenjem teorije funkcionala gustoće

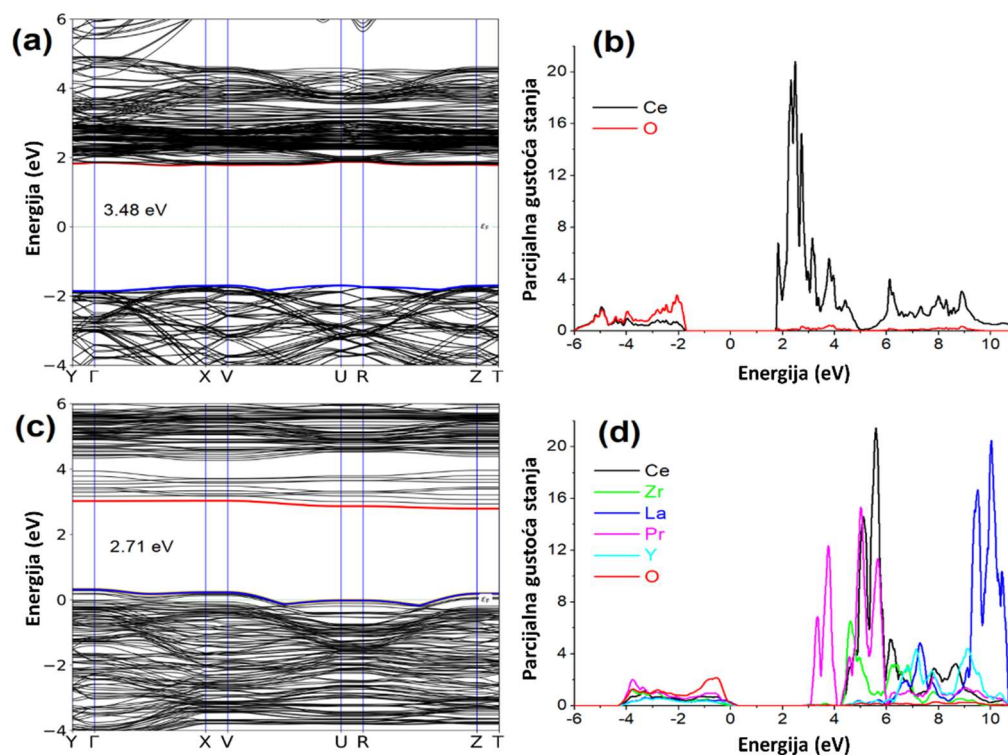
Teorijsko modeliranje je provedeno kako bi se analizirali eksperimentalno pripremljeni spojevi korišteni za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila (CZLPY) te fotokatalitičku hidrogenaciju CO_2 (CZLNS). S obzirom da visokoentropijski oksidi kristaliziraju u kristalnoj rešetki CeO_2 , prvo je upotrijebljena kubična jedinična ćelija CeO_2 s prostornom grupom $Fm-3m$ i parametrom rešetke $a = 5,467 \text{ \AA}$. Jedinična ćelija CeO_2 (**slika D19**) se sastoji od četiri Ce

i osam O atoma, stoga se ne može koristiti za dopiranje. Savršeni model najaktivnije eksperimentalno promatrane vrste (CZLPY) može se izgraditi od $1 \times 5 \times 1$ superćelije CeO_2 (slika 23a) koja sadrži 60 atoma kisika i 20 atoma cerija. Ako se 16 od 20 atoma Ce zamjeni s četiri atoma Y, La, Zr i Pr na različitim mogućim položajima, izgradi se model $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_2$. S obzirom da su uključena dodatna četiri različita atoma uz cerijev atom, postoji puno mogućnosti kako zamijeniti atome Ce i konstruirati odgovarajući model. Stoga su konstruirana tri različita modela i uspoređene su njihove stabilnosti i elektronska svojstva s eksperimentalno dobivenim katalizatorom (CZLPY). U modelu 1 (Slika 23b) prva četiri atoma Ce zamijenjena su atomima Pr, sljedeća četiri Ce atomima Zr, ostala četiri Ce atomima La i posljednja četiri atomima s Y. U slučaju modela 2 (slika 23c), prva dva atoma Ce zamijenjena su s Zr, sljedeća dva atoma Ce s dva atoma Y, sljedeća dva atoma Ce s La, a zadnja dva atoma Ce s Pr. Ovaj proces se potom ponavlja.



Slika 23. $1 \times 5 \times 1$ superćelija od (a) CeO_2 , zajedno s (b–d) tri moguća modela Y, Pr, Zr i La-dopiranog $1 \times 5 \times 1$ CeO_2 (CZLPY).¹¹⁸

U modelu 3 (**slika 23d**) prva četiri atoma Ce su zamijenjena sa svakim atomom Zr, Y, Pr i La, te se proces ponovi tri puta. Jedinična ćelija superćelije CeO₂ i tri različita modela spoja CZLPY optimizirani su pri aproksimaciji generaliziranog gradijenta (engl. *generalized gradient approximation* – GGA) metodom Perdue-Burke-Ernzerhof (PBE), funkcionalom izmjene i korelacije i pseudopotencijal Hartwigsen Goedecker-Hutter (HGH) s baznim skupom razine 4. Elektronska svojstva kao što su struktura vrpci, gustoća elektronskih stanja (engl. *density of states* – DOS) i parcijalna gustoća stanja (engl. *partial density of states* – PDOS), efektivni potencijal, razlika elektronske gustoće (engl. *electron difference density* – EDD) i funkcional lokalizacije elektrona (engl. *electron localization functional* – ELF) simuliraju se na LDA/PZ na FHI pseudopotencijalu s baznim skupom dvostrukih polariziranih Zeta. Metoda linearne kombinacije atomskih orbitala (engl. *linear combination of atomic orbitals* – LCAO) korištena je za atome Ce, Zr, La, Pr, Y, O, C, N, S i H. Kako bi se proučilo međudjelovanje H₂O i MB na površini CeO₂ i Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Y_{0,2}O; prvo su konstruirane tri ploče (engl. *slabs*) nižih indeksa kao što su [100], [001] i [111] od 1 × 5 × 1 superćelije CeO₂, što je prikazano na **slici D20**. Tada se najstabilnija površina koristi za konstrukciju Ce_{0,2}Pr_{0,2}La_{0,2}Y_{0,2}Eu_{0,2}O. Debljina konačnih stabilnih površina je povećana i sastoji se od 240 atoma. Za ploče se koristi Monkhorst-Pack k-mreža 3 × 3 × 1 s prekidom energije ravnih valova od 75 Hartreeja. Kako bi se provjerila i usporedila katalitička aktivnost Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Y_{0,2}O s izvornim CeO₂ pričvršćene su četiri molekule vode i jedna molekula MB na njihove površine i simulirana je energija adsorpcije. Kako bi se potvrdila ova teorija, prvo su upotrijebljene različite metode i simulirana elektronička i optička svojstva volumnog (bulk) CeO₂ i uspoređena su s eksperimentalnim podacima. Utvrđeno je da LDA/PZ metoda na dvostrukom zeta bazičnom skupu može reproducirati eksperimentalno promatrani energijski procijep (3,40 eV)²⁰¹, kao što je prikazano na **slici 24** i **slikama D21–D22**.



Slika 24. (a,b) Struktura elektronske vrpce zajedno s dijagramom PDOS $1 \times 5 \times 1$ CeO₂; (c,d) i modela 3. Fermijeva energija u svim ovim dijagramima postavljena je na nulu.¹¹⁸

Tablica 7. Relativna energija osnovnog stanja netaknute $1 \times 5 \times 5$ superćelije CeO₂ te triju predloženih modela koje su dobivene DFT-računima.

Model	Relativna energija (eV)	Energijski procijep (eV)
CeO ₂	38641.65	3.48
Model 1	44569.27	0.93
Model 2	44571.35	0.65
Model 3	44573.94	2.71

Zatim je LDA/PZ metoda upotrijebljena za simulacije elektronskih svojstava $1 \times 5 \times 1$ superćelije CeO₂, ploča i njegovih dopiranih vrsta. Analizirana su tri različita modela katalizatora CZLPY, temeljenih na položaju dopanta, kako bi se predstavio eksperimentalno sintetizirani materijal. U tu svrhu, uzeti su u obzir energijski procijep i relativne energije osnovnog stanja CeO₂ te tih modela CZLPY, prikazani u **tablici 7**. Usporedbom podataka iz

tablice 7 i slika D23-D25, zaključeno je da model 3 najbolje odgovara eksperimentalno promatranom spoju CZLPY. Eksperimentalno sintetizirani CZLPY ima energijski procijep od 3 eV, što je u dobroj korelaciji sa simuliranim energijskim procijepom modela 3 (oko 2,71 eV). Elektronska svojstva čistog $1 \times 5 \times 1$ CeO₂ i modela 3 u obliku PDOS prikazana su na **slici 24b i d, slikama D26 i D27**. Na **slici 24b i slici D26** može se vidjeti da su VB i CB $1 \times 5 \times 1$ CeO₂ sastavljene od $2p$ veznih orbitala O, odnosno $4f$ protuveznih orbitala Ce. Nakon ugradnje Zr, Pr, La i Y u $1 \times 5 \times 1$ CeO₂, Fermijeva energija se pomiče prema VB što posljedično smanjuje razmak vrpce (2,71 eV) nastale vrste (model 3). Osim toga, dodavanje ova četiri kationa proizvodi neke dodatne vrpce u blizini CB modela 3 kao što se može vidjeti na **slici 24c,d i slici D27**. Međutim, usporedne analize pojedinačnih PDOS dijagrama Ce, O, Zr, Y, La i Pr (**slika D27**) potvrđuju da su te dodatne vrpce uglavnom sastavljene od $4f$ protuveznih orbitala Pr, zajedno s vrlo manjim doprinosom $4f$ protuveznih orbitala atoma Zr, Y i La. Osim toga, mape funkcije lokacije elektrona za sve gore navedene četiri vrste također su simulirane i usporedno dane na **slici D28**. Na **slici D28** vidljivo je da CeO₂ i model 3 imaju sličnu distribuciju gustoće oblaka elektrona u usporedbi s druga dva modela. Ovo dodatno potvrđuje model 3 kao najbolji model za predstavljanje pripremljenog CZLPY katalizatora. Kako bi se odabrali odgovarajući slabovi odnosno odgovarajuća ploča CeO₂ i modela 3, konstruirane su tri površine niskog indeksa od $1 \times 5 \times 1$ CeO₂. Na temelju energije stvaranja, otkriveno je da je $1 \times 5 \times 1$ CeO₂ duž smjera [111] najstabilnija površina (**tablica D20**).²⁰² Kako bi se predvidjela katalitička aktivnost CeO₂ i CZLPY, odabrane su njihove površine duž smjera [111]. Sve su te površine konstruirane bez dipola, što znači da su gornji i donji atomi slični. Za energiju formiranja površine koristištena je **jednadžba 43**, gdje je E_{slab} ukupna energija površine ploče, E_{bulk} je energija po atomu mase, N predstavlja broj atoma u površini ploče, dok je A površina poprečnog presjeka jedinična ćelija površinske ploče.²⁰²

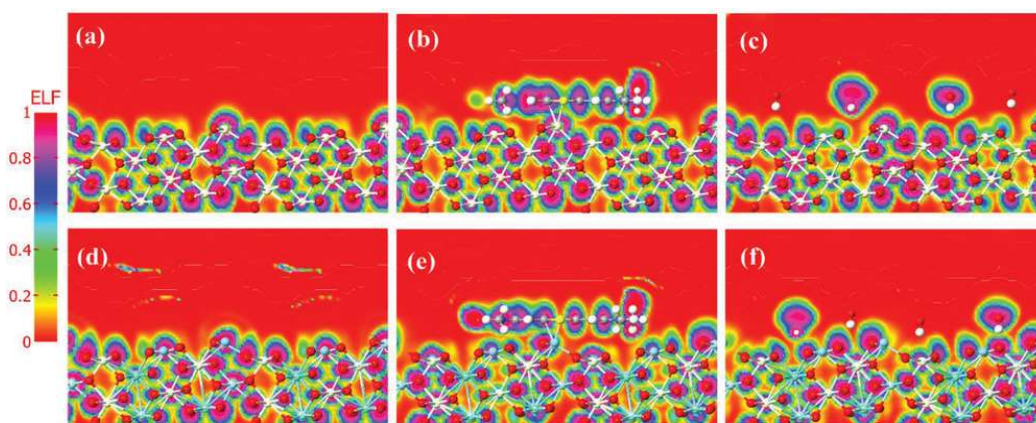
$$E_{\text{površina}} = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}). \quad (43)$$

Za istraživanje katalitičke aktivnosti CeO₂ i CZLPY četiri molekule vode i jedna molekula MB istovremeno su u interakciji na njihovim površinama (**slike D29 i D30**). Kao što je objašnjeno, stabilna površina duž [111] odabrana je kao model/katalizator za Zr, La, Pr i Y dopante, nakon čega slijedi interakcija s vodom i molekulama MB. U usporedbi s molekulama vode, molekula MB snažno adsorbirana preko površine $1 \times 5 \times 1$ CeO₂ (111), stvorila je jaku vezu kao što se može vidjeti na **slici D30**. Energija adsorpcije analita, kao što su voda i MB, izračunata je

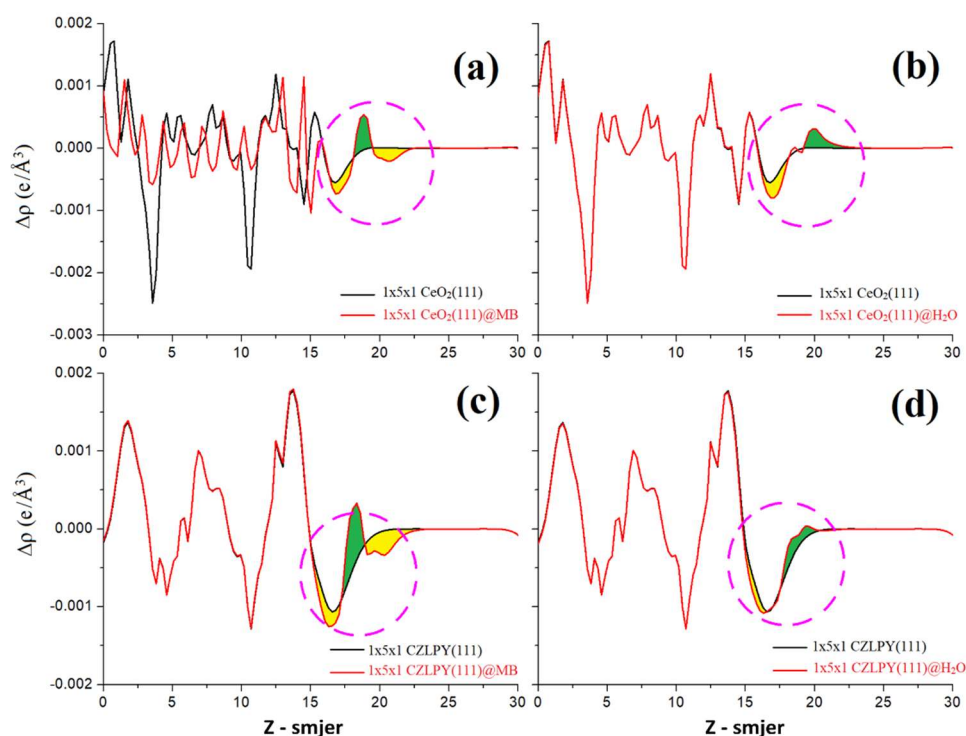
oduzimanjem energija optimizirane molekule MB/vode i površine adsorbensa ($E_{\text{površina}}$), od optimiziranog kompleksa analit-površina (površina@analit), pomoću **jednadžbe 44**:

$$\Delta E_{\text{ad}} = E_{\text{površina@analit}} - (E_{\text{analit}} + E_{\text{površina}}). \quad (44)$$

U slučaju CeO_2 , uočeno je da S od $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CN}_3\text{S}$ (MB) stvara jaku vezu s površinskim atomom Ce, što posljedično dovodi do adsorpcijske energije od -1,13 eV, kako je navedeno u **tablici D21**. Ova snažna interakcija odgovorna je za degradacija MB bojila. S druge strane, interakcija molekula vode s površinom CeO_2 je relativno manja (-0,67 eV). U ovom slučaju, vodik iz molekule vode stvara vodikovu vezu s površinom CeO_2 . Iz navedenog može se predvidjeti da čisti CeO_2 može lako razgraditi MB boju. S druge strane, uočena je snažna interakcija između MB i CZLPY(111) kao što se može vidjeti na **slici D30e** gdje je jaka energija adsorpcije od oko -2,31 eV posljedica tri čvrste veze MB s površinom CZLPY(111). Ove tri međusobne veze nastale su zbog S atoma u molekuli MB i metalnog atoma na površini i dvije međusobne veze između N atoma MB i dopiranih metalnih atoma CZLPY(111), vidljivo na **slici D30** te se može reći da se ova jaka veza pripisuje atomima Zr, Y, Pr i La. Viša energija adsorpcije (-2,31 eV) dodatno ukazuje na bolju katalitičku aktivnost CZLPY(111) u usporedbi s CeO_2 . Na **slici 25** može se jasno vidjeti dijeljenje gustoće elektronskog oblaka MB i vode s površinom CeO_2 i CZLPY.



Slika 25. Mapa funkcije elektronske lokalizacije (a) $1 \times 5 \times 1 \text{ CeO}_2(111)$, (b) $1 \times 5 \times 1 \text{ CeO}_2(111)@MB$, (c) $1 \times 5 \times 1 \text{ CeO}_2(111)@H_2O$, (d) $1 \times 5 \times 1 \text{ CZLPY}(111)$, (e) $1 \times 5 \times 1 \text{ CZLPY}(111)@MB$, i (f) $1 \times 5 \times 1 \text{ CZLPY}(111)@H_2O$ sustava u interakciji.¹¹⁸

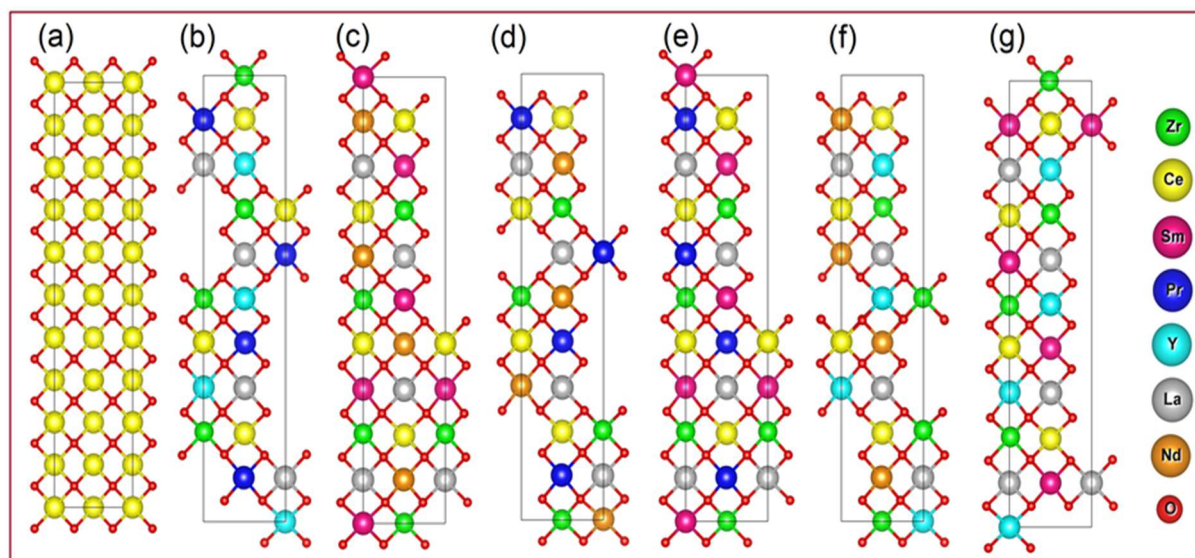


Slika 26. Prosječna razlika gustoće elektrona ($\Delta\rho$) duž Z-smjera za CeO_2 i CZLPY (crna linija) zajedno s vodom i vrstama s interakcijom MB (crvena linija). Zeleno i žuto osjenčana područja označavaju donaciju elektrona, odnosno akumulaciju.¹¹⁸

Izračunate su razlike gustoće elektrona (EDD) za CeO_2 i CZLPY (111) sa i bez interakcija vode i MB molekule, kao što je prikazano na **slici 26**. Mapa funkcije lokalizacije elektrona (**slika 25**) čistog CeO_2 i CZLPY jasno otkrivaju prijenos elektrona s MB i vode na površinske atome. Usporedna analiza **slike 26** dovodi do predviđanja da se elektroni doniraju iz molekula vode i MB prema površini CeO_2 i CZLPY. Međutim, interakcija molekula MB i molekula vode s površinskim atomima CZLPY (111) veća je nego kod CeO_2 .

Osim razumijevanja razgradnje organskih bojila preko najaktivnijeg katalizatora, provedeno je teorijsko modeliranje za dubinsko razumijevanje katalitičke reakcije hidrogenacije CO_2 . Modeliranje je provedeno na jediničnoj ćeliji CeO_2 , a $1 \times 5 \times 1$ superćelija CeO_2 je korištena je za konstruiranje modela koji sadrže dopante. Lokalna aproksimacija gustoće (engl. *local density approximation* – LDA) i Perdew Zunger korekcija interakcije za višeelektronske sustave (PZ) korišteni su kao funkcionali razmjene i korelacije, zajedno s pseudopotencijalima Fritz–Haber–Instituta (FHI) i dvostrukim Zeta polariziranim osnovnim skupom. Elektronska svojstva kao što su DOS, efektivni potencijal, EDD, elektrostatski potencijal razlike (engl. *electrostatic difference potential* – EDP) i ELF-simulirana su korištenjem iste metode. Metoda linearne

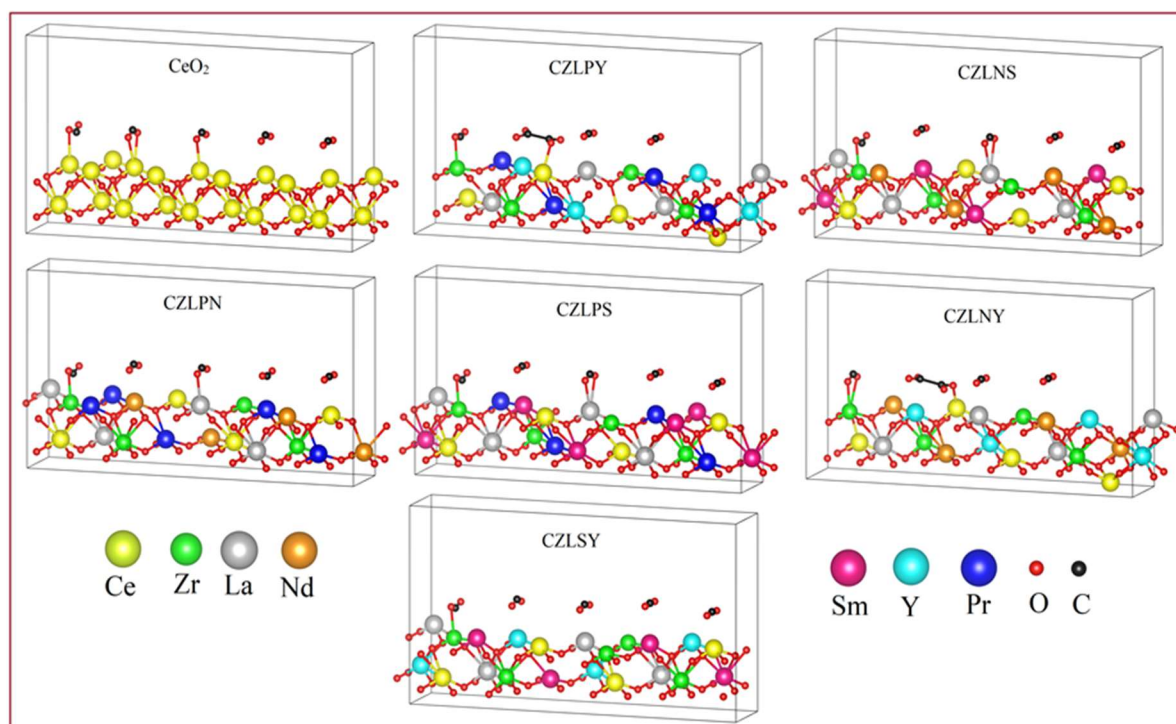
kombinacije atomskih orbitala (engl. *linear combination of atomic orbitals* – LCAO) primijenjena je za atome Ce, Zr, La, Pr, Y, Nd, Sm, O, C i H. Za ploče je također korištena $3 \times 3 \times 1$ Monkhorst–Packova k–mreža s prekidom energije ravnih valova od 75 Hartreeja. Slične metodologije korištene su za dopiranje, kao kod modeliranja spoja CZLPY za razgradnju MB, što je rezultiralo konstrukcijom šest različitih modela analiziranih visokoentropijskih oksida (CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY kao što je prikazano na **slici 27**.



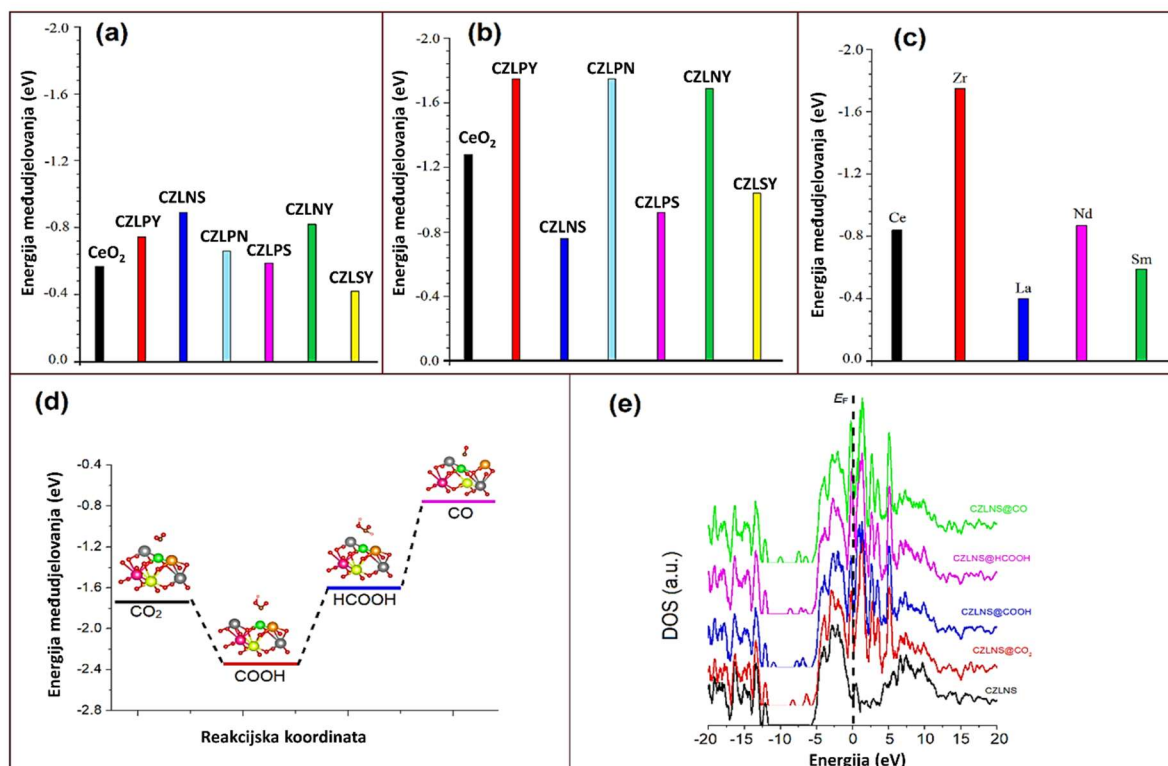
Slika 27. Optimizirane geometrijske strukture CeO₂ (a), CZLPY (b), CZLNS (c), CZLPN (d), CZLPS (e), CZLNY (f) i CZLSY (g).¹¹¹

Važno je primijetiti da se mjesto kisika u rešetkama visokoentropijskih oksida smatralo potpuno zauzetim u teorijskom modeliranju, za razliku od eksperimentalno potvrđenih prisutnih defekata kod visokoentropijskih spojeva. DFT-optimizirane strukture su cijepane u različitim smjerovima, otkrivajući da površina duž smjera (001) pokazuje visoku stabilnost. Kako bi se identificirao najučinkovitiji katalizator, sve ploče, uključujući CeO₂, optimizirane su kao što je prikazano na **slici D31**. Potom je pet molekula CO₂ adsorbirano na pet različitih pozicija na ploči ovih spojeva zbog prisutnosti pet različitih tipova atoma, što se može vidjeti na **slici 28**. Interakcije između molekula CO₂ i površina katalizatora simulirane su pomoću **jednadžbe 44**. Na temelju energije interakcije CO₂ (-0,89 eV), utvrđeno je da je CZLNS superiorniji katalizator za pretvorbu CO₂ u usporedbi s drugim analiziranim spojevima. 2D ELF grafovi za svih sedam spojeva, kao što je prikazano na **slici D32**, pokazuju da molekule CO₂ izvrsno dijele gustoću elektroničkog oblaka s površinama katalizatora. Usporedna analiza **slike D32** sugerira

da su svi visokoentropijski spojevi aktivni i sposobni smanjiti razinu CO₂. Energija interakcije CO₂ s analiziranim spojevima prikazana je na **slici 29a** te je u skladu s eksperimentalnim podacima. Slično tome, kako bi se identificiralo i provjerilo može li isti katalizator desorbirati molekule CO, stavljeno je u interakciju pet molekula CO na površini svih ovih HEO i simulirana je njihova energija interakcije. Optimizirani modeli i ELF mape prikazani su na **slikama D33 i D34**, dok se energija interakcije može vidjeti na **slici 29b**. Na temelju usporedne analize **slika D33, D34 i slike 29b**, može se zaključiti da je CZLNS identificiran kao najbolji katalizator za desorpciju CO, što se očituje minimalnom energijom interakcije od -0,76 eV. Niža energija interakcije implicira da molekule CO neće čvrsto prijanjati na površinu CZLNS te da je za desorpciju CO potrebna samo mala energetska barijera. Nakon što je identificiran CZLNS kao najbolji katalizator, provedeno je istraživanje njegovih najaktivnijih mjesta (najreaktivniji atomi). Metodom individualne interakcije jedne molekule CO₂ sa svakim od atoma Ce, Zr, Nd, La i Sm na katalizatoru, simulirane su njihove energije interakcije, što je prikazano na **slici 29c**.



Slika 28. Optimizirane geometrijske strukture za interakciju CO₂ i visokoentropijske spojeve.¹¹¹



Slika 29. Energija interakcije pet molekula CO₂ (a) i energija pet interakcija CO (b) na površinama ispitivanih spojeva. Onaj s najvećom energijom adsorpcije (interakcije) CO₂ znači visoku sposobnost pretvorbe CO₂. Energija interakcije CO preko površina ispitivanih HEO; onaj spoj s nižom energijom interakcije znači visoku desorpciju. Energija interakcije jedne molekule CO₂ preko površine CZLNS na pet različitih položaja (Ce, Zr, La, Nd i Sm) kako bi pronašli najaktivnije mjesto (c). Dijagram energetske razine međuprodukata CO₂RR (d) i usporedni DOS dijagram za spoj CZLNS i za spoj CZLNS na koji je adsorbiran: –CO₂, –COOH, –HCOOH i –CO (e). Fermijeva energija postavljena je na nulu i prikazana crnim točkastim linijama.¹¹¹

Iz usporedne analize energija interakcije, može se zaključiti da je Zr najreaktivnije mjesto za redukciju CO₂, s najvećom energijom adsorpcije. Model CZLNS je pokazao idealnu energiju interakcije s molekulama CO₂ i CO. CO₂RR u CO događa se kroz tri međukoraka:

(i) Stvaranje COOH; CO₂ se pretvara u intermedijer COOH uz dodatak elektrona i protona (**jednadžba 45**):



(ii) Nastajanje HCOOH; međuprodukt COOH dalje prelazi u mravlju kiselinu (HCOOH) uz dodatak elektrona i protona (**jednadžba 46**):



(iii) Stvaranje CO (**jednadžba 47**); u završnom koraku reducira se mravlja kiselina (HCOOH) ili karboksilne skupine (COOH) te se tako proizvodi ugljikov monoksid (CO):

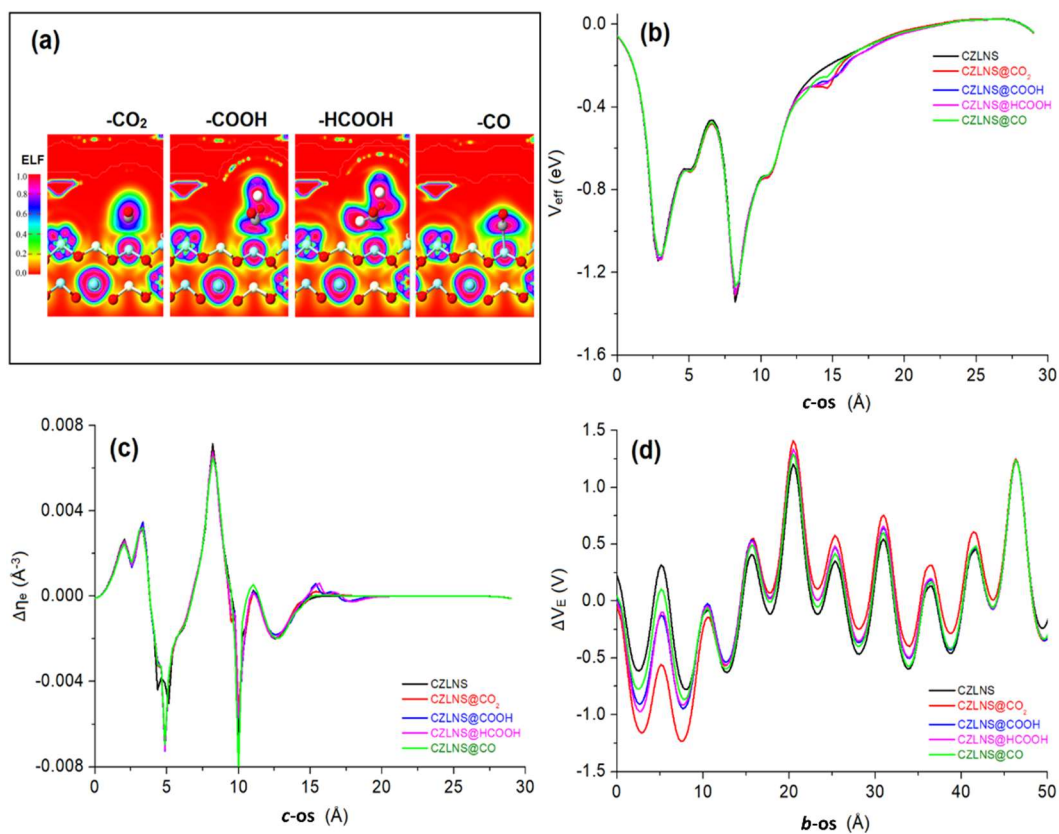


Optimizirane su adsorpcijske konfiguracije reaktanata, intermedijera i produkata na (001) CZLNS kao što je prikazano na **slici D32**. Pretvorba CO₂RR započinje adsorpcijom CO₂ na površini katalizatora. Ovdje je adsorpcijska energija CO₂ na površini CZLNS -1,74 eV. Ova visoka energija pokazuje izvrsnu pretvorbu CO₂RR preko površine CZLNS, koja katalizira reakciju redukcije CO₂ putem niza međuprodukata prikanih u **jednadžbi 48** gdje * predstavlja površinu katalizatora ili aktivnog mjesta gdje su CO₂, COOH ili CO vezani:



Energija adsorpcije svakog međuprodukta (E_{ads}) igra ključnu ulogu u određivanju stabilnosti i reaktivnosti na površini, što je ilustrirano na **slici 29d** i u **tablici D22**. Što je E_{ads} negativnija, to ukazuje na jaču interakciju s površinom i veću stabilnost, ali istovremeno može rezultirati manjom tendencijom desorpcije ili daljnjom reakcijom. Umjereni E_{ads} je poželjan jer omogućuje i adsorpciju i desorpciju međuprodukta. U ovom slučaju, COOH* pokazuje najnegativniji E_{ads} (-2,34 eV), što ukazuje na njegovu visoku stabilnost i nisku reaktivnost na površini CZLNS. Ova visoka vrijednost E_{ads} potječe od snažnog vezanja u anionskom stanju COOH*. S druge strane, energija adsorpcije CO* iznosi -0,76 eV, što ukazuje na njegovu stabilnost na površini CZLNS, što je povoljno za reakciju redukcije CO₂ i može potaknuti desorpciju CO, poboljšavajući njegovu selektivnost. Kao konačni proizvod, očekuje se slaba adsorpcija za CO. Snaga vezanja ova četiri međuprodukta također se može izvesti iz usporedbe gustoće stanja aktivnog mjesta Zr s adsorbatima (**slika 29e**). Kao što se može vidjeti na **slici 29e**, sve ove intermedijarne vrste imaju dodatne vrhove blizu Fermijeve razine u usporedbi s prvobitnim spojem CZNLS, što odgovara jačim energijama vezanja adsorbata. Kao posljedica toga, pretvorba CO₂ u CO se pokazalo kao energetski najpovoljnije. Nadalje, energija adsorpcije međuprodukta HCOOH* pokazuje umjerenu stabilnost i reaktivnost na površini

CZLNS. Ovo može biti korisno za reakciju redukcije CO₂ jer se može uspostaviti ravnoteža između stabilnosti i reaktivnosti, olakšavajući stvaranje i desorpciju HCOOH*. CO₂* ima razuman E_{ads} , što ukazuje na njegovo adsorbiranje na površini CZLNS, što je korisno za pokretanje aktivacije CO₂ i povećanje brzine reakcije. Na temelju DFT-simulacija, zaključuje se da CZLNS pokazuje visoku selektivnost za CO i značajnu aktivnost u pretvorbi CO₂. Temeljna analiza sugerira da bi korak koji ograničava brzinu u ovom procesu mogao uključivati stvaranje COOH*, dok se čini da je najpovoljniji proizvod CO*. Ukratko, ovi rezultati naglašavaju da površina spoja CZLNS djeluje kao učinkovit katalizator za reakciju redukcije CO₂. Čvrsto vezanje COOH* i HCOOH*, u kombinaciji s umjerenom adsorpcijom CO₂* i CO*, podupire ideju da ova površina može olakšati različite faze reakcije. Ovi energetski profili adsorpcije ukazuju na obećavajući potencijal za katalitičku aktivnost u pretvorbi CO₂ u CO kada se koriste visokoentropijski materijali dopirani elementima poput La, Ce, Zr, Sm i Nd. Na **slici 30a** i **slici D34**, vidljivo je dijeljenje gustoće elektronskog oblaka između međuprodukta CO₂RR i površine CZLNS putem ELF-mapa. Također, jaka interakcija između međuprodukta CO₂ i površine CZLNS može se primijetiti na karti 2D efektivnog potencijala blizu 15 Å (**slika 30b**), gdje se CZLNS uspoređuje s međuproduktima CO₂RR. Nadalje, EDD i EDP su izračunati iz međuprodukata CO₂RR za spoj CZLNS sa i bez interakcija međuprodukata CO₂, kao što je prikazano na **slici 30c** i **30d**. ELF-, EDD- i EDP-analize katalizatora i međuprodukata CO₂RR vezanih za CZLNS jasno pokazuju prijenos elektrona s površinskih atoma na međuprodukte CO₂RR. Sustav CZLNS@CO₂ se ističe u usporedbi s drugim vrstama, što je vidljivo iz EDP na **slici 30d**. Usporedbom **slike 30** omogućuje se predviđanje da se na mjestima Zr katalizatora CZLNS katalizatora javlja nakupljanje naboja, olakšavajući kasniji prijenos elektrona s katalizatora na molekulu CO₂. Zanimljivo je što je fenomen prijenosa elektrona ograničen isključivo na mjesta Zr, što ima ključnu ulogu u aktiviranju CO₂ i poticanju procesa redukcije.



Slika 30. (a) usporedna gustoća stanja (b) 2D mapa efektivnog potencijala duž osi c (c) elektronska razlika gustoće duž osi c (d) elektrostatska razlika gustoće duž osi b za interakcije CZLNS i međuprodukata.¹¹¹

§ 5. ZAKLJUČAK

U istraživanju je uspješno sintetizirano 13 različitih visokoentropijskih oksida u nanokristalnom obliku primjenom modificirane sol-gel citratne metode. Svi sintetizirani oksidi detaljno su karakterizirani, svaki sadržavajući pet metalnih kationa odabranih iz skupina rijetkih zemnih metala i prijelaznih metala. Kristaliziraju u fluoritnoj strukturi s parametrima rešetke sličnim kao kod čistog oksida CeO_2 . Variranjem kemijskog sastava postignuta je promjena u širini energijskog procjepa, što rezultira modulacijom elektronske strukture. Nadalje, promjena koncentracije površinskih defekata, u prvom redu kisikovih vakancija, direktno je odgovorna za poboljšana fizikalno-kemijska te katalitička svojstva ovih visokoentropijskih materijala. Eksperimentalno je potvrđeno da visokoentropijski oksidi pokazuju poboljšana svojstva u usporedbi s CeO_2 , što dokazuje njihovu povećanu katalitičku aktivnost i multifunkcionalnost.

Visokoentropijski oksidi su istraživani kao heterogeni katalizatori u organskim konverzijama aldehida u diketone. Nakon optimizacije reakcijskih uvjeta, provedeno je usporedno ispitivanje različitih visokoentropijskih oksida pri istim uvjetima reakcije. Upotrebom ovih oksida kao katalizatora, priređeni su željeni diketoni s visokom selektivnošću, čak i uz varijacije u njihovoj aktivnosti, koja je pratila trend povećanja kiselosti. Oksid CZLPY istaknuo se kao izuzetno učinkovit katalizator u ovom procesu, s obzirom na njegovu visoku aktivnost i selektivnost te je pokazao pretvorbu benzaldehida od čak 90 %, uz selektivnost diketona od također 90 %. Ovi rezultati su izuzetno konkurentni u odnosu na homogene katalizatore na bazi paladija koji se standardno koriste kao katalizatori u organskim reakcijama.

Od svih ispitanih oksida, CZLPY pokazao je najvišu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji organskih bojila i razdvajanju vode u proizvodnji vodika zbog prisutnosti optimalne razine Pr^{3+} , Ce^{3+} i najvećeg sadržaja vakancija kisika. Prema tome, stabilizacija visokoentropijskog oksida u kristalnoj rešetki CeO_2 posljedično indicira veću koncentraciju Ce^{3+} , veće koncentracije kisikovih vakancija te dodatne energijske razine u usporedbi s čistim CeO_2 . U slučaju razgradnje organskih bojila, poput metilenskog modrila, čisto bojilo je pri istim reakcijskim uvjetima nakon 40 minuta razgrađeno 60 %, dok je upotrebom visokoentropijskih oksida ta razgradnja bila veća od 90 % u samo 20 minuta (katalizator CZLPY). U slučaju cijepanja vode, odnosno proizvodnje vodika, upotrebom visokoentropijskih oksida (katalizator CZLPY)

postignuta je proizvodnja vodika od $9,2 \mu\text{mol mg}^{-1}$ u jednom satu, dok je upotrebom čistog CeO_2 postignuta proizvodnja od $0,8 \mu\text{mol mg}^{-1}$. Prema DFT-računima se pokazalo da je od tri konstruirana modela, najprikladniji i najstabilniji model kristalne strukture spoja CZLPY onaj u kojem su anioni O tetraedarski koordinirani sa četiri različita kationa (Ce, La, Zr, Pr, Y). Najstabilnija površina [111] koristila se kao model/katalizator za dopante Zr, La, Pr i Y, praćen interakcijom s molekulama vode i MB.

Na temelju dobivenih rezultata fotokatalitičke hidrogenacije CO_2 , spoj CZLNS je pokazao najbolju katalitičku aktivnost i iskorištenje katalitičke reakcije među svim analiziranim oksidima. Korištenjem "modificiranog CeO_2 " – odnosno visokoentropijskih oksida dobivaju se i drugi produkti reakcije kao što su metan i metanol, uz glavni produkt ugljikov monoksid, za razliku od CeO_2 s 100 % selektivnošću prema ugljikovom monoksidu. Konkretno, korištenjem visokoentropijskih oksida pretvorba stabilne molekule CO_2 je veća za gotovo 4,5 puta usporedno s čistim oksidom kao katalizatorom. Važno je napomenuti da su ova eksperimentalna opažanja usklađena s teorijskim modelima, uključujući teorijske simulacije (DFT). Dodatna potvrda eksperimentalnih podataka su DFT-simulacije, koje ukazuju na spoj CZLNS kao učinkovit katalizator za redukciju CO_2 , pokazujući visoku selektivnost za CO i značajnu katalitičku aktivnost u odnosu na CeO_2 .

Eksperimentalno istraživanje provedeno je s ciljem dokazivanja naprednih svojstava visokoentropijskih oksida u odnosu na uobičajene metalne okside. Kroz sistematski pristup dodavanja različitih metalnih kationa u oksidni sustav, pridržavajući se određenih pravila i mogućnosti za dodatak kationa, otkriveno je da se može značajno utjecati na njihova fizikalno-kemijska svojstva. Pažljivim odabirom sastava visokoentropijskih oksida, moguće je postići različite kombinacije svojstava, što ih čini atraktivnim za različite industrijske primjene. Eksperimentalni rezultati potvrđuju da visokoentropijski oksidi predstavljaju naprednije materijale u odnosu na „obične“ okside. Osim toga, eksperimentalno i teorijski je dokazano da se međudjelovanjem metalnih kationa mogu dobiti poboljšana svojstva i multifunkcionalnost ovih materijala.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ (prema potrebi)

ABPE - primijenjena učinkovitost fotona u struji

CB – vodljiva vrpca

CBM – minimum vodljive vrpce

CLPEG – $Ce_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Eu_{0,2}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$

CLPEY – $Ce_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Eu_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CLPGY – $Ce_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Gd_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CZEYG – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}Eu_{0,2}Y_{0,2}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLEY – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Eu_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLGY – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Gd_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLNS – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Nd_{0,2}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLNY – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Nd_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLPG – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLPN – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Nd_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLPS – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLPY – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Pr_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

CZLSY – $Ce_{0,2}Zr_{0,2}La_{0,2}Sm_{0,2}Y_{0,2}O_{2-\delta}$

DFT – teorija funkcionala gustoće

DOS – gustoća stanja

DRIFTS – difuzna refleksijska infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EDD – razlika elektronske gustoće

EDP – elektrostatski potencijal razlike

EDX – energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija

ELF – funkcional lokalizacije elektrona

FHI – pseudopotencijali Fritz–Haber–Instituta

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTO – kositrov oksid dopiran fluorom

GC – plinska kromatografija

GGA – aproksimacija generaliziranog gradijenta
HEA – visokoentropijske legure
HEO – visokoentropijski oksid
HER – reakcija generacije vodika
HGH – pseudopotencijal Hartwigsen Goedecker-Hutter
ICP-MS – induktivno spregnuta plazma s masenom spektroskopijom
LCAO – linearna kombinacija atomskih orbitala
LDA – lokalna aproksimacija gustoće
MB – metilensko modrilo
MO – metiloranž
MR – metilno crvenilo
NHE – normalna vodikova elektroda
OER – reakcija generiranja kisika
OSC – kapacitet pohrane kisika
PBE – metoda Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS – parcijalna gustoća stanja
PXRD – rentgenska difrakcija na prahu
PZ – Perdew Zunger korekcija interakcije za višeelektronske sustave
RhB – rodamin B
RHE – reverzibilna vodikova elektroda
SAED – elektronska difrakcija na odabranoj površini
SEM – pretražna elektronska mikroskopija
STY – prostorno vremensko iskorištenje
TEM – transmisijska elektronska mikroskopija
TGA – termogravimetrijska analiza
TPL – fotoluminiscencija zarobljenih nositelja naboja
TRPL – vremenski razlučujuća fotoluminiscencija
VB – valentna vrpca
VBM – minimum valentne vrpce
XPS – rentgenska fotoelektronska spektroskopija

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1 B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight i A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A* **375–377** (2004) 213–218.
- 2 J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau i S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004) 299–303.
- 3 C. M. Rost, E. Sacht, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo i J.-P. Maria, *Nat. Commun.*, **6** (2015) 8485.
- 4 T. Jin, X. Sang, R. R. Unocic, R. T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu i S. Dai, *Adv. Mater.*, **30** (2018) 1–5.
- 5 R. Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen i M. J. Reece, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 13027–13033.
- 6 X. Zhao, Z. Xue, W. Chen, Y. Wang i T. Mu, *ChemSusChem*, **13** (2020) 2038–2042.
- 7 Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw i Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61** (2014) 1–93.
- 8 R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V. S. K. Chakravadhanula, C. Kübel, S. S. Bhattacharya, A. S. Gandhi i H. Hahn, *Mater. Res. Lett.*, **5** (2017) 102–109.
- 9 J. Gild, M. Samiee, J. L. Braun, T. Harrington, H. Vega, P. E. Hopkins, K. Vecchio i J. Luo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38** (2018) 3578–3584.
- 10 A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens i H. Hahn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38** (2018) 2318–2327.
- 11 J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski i M. Martin, *Mater. Lett.*, **216** (2018) 32–36.
- 12 A. Amiri i R. Shahbazian-Yassar, *J. Mater. Chem. A*, **9** (2021) 782–823.
- 13 D. Berardan, A. K. Meena, S. Franger, C. Herrero i N. Dragoe, *J. Alloys Compd.*, **704** (2017) 693–700.
- 14 S. Chu i A. Majumdar, *Nature*, **488** (2012) 294–303.
- 15 Y. Li i J. Z. Zhang, *Laser Photonics Rev.*, **4** (2010) 517–528.
- 16 H. Chen, J. Fu, P. Zhang, H. Peng, C. W. Abney, K. Jie, X. Liu, M. Chi i S. Dai, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 11129–11133.

- 17 H. Chen, W. Lin, Z. Zhang, K. Jie, D. R. Mullins, X. Sang, S. Z. Yang, C. J. Jafta, C. A. Bridges, X. Hu, R. R. Unocic, J. Fu, P. Zhang i S. Dai, *ACS Mater. Lett.*, **1** (2019) 83–88.
- 18 J. Yan, D. Wang, X. Zhang, J. Li, Q. Du, X. Liu, J. Zhang i X. Qi, *J. Mater. Sci.*, **55** (2020) 6942–6951.
- 19 E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza i M. Reece, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 1–12.
- 20 J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio i J. Luo, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 2–11.
- 21 J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann, E. Marin, T. Harrington, P. Hopkins, K. Vecchio i J. Luo, *J. Mater.*, **5** (2019) 337–343.
- 22 T. Wang, H. Chen, Z. Yang, J. Liang i S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 4550–4554.
- 23 J. W. Yeh, *Jom*, **65** (2013) 1759–1771.
- 24 C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo i J. P. Maria, *Nat. Commun.*, **6** (2015) 8485.
- 25 A. Amiri i R. Shahbazian-Yassar, *J. Mater. Chem. A*, **9** (2021) 782–823.
- 26 C. M. Rost, Z. Rak, D. W. Brenner i J. P. Maria, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100** (2017) 2732–2738.
- 27 A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M. R. Chellali, S. S. Bhattacharya, D. Wang, T. Brezesinski, H. Hahn, L. Velasco i B. Breitung, *Adv. Mater.*, **31** (2019) 1806236.
- 28 D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena i N. Dragoë, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, **10** (2016) 328–333.
- 29 A. Sarkar, R. Djenadic, N. J. Usharani, K. P. Sanghvi, V. S. K. Chakravadhanula, A. S. Gandhi, H. Hahn i S. S. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** (2017) 747–754.
- 30 M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell’Agli, M. Bortolotti and V. M. Sglavo, *J. Mater. Sci.*, **53** (2018) 8074–8085.
- 31 D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, W. Chen, R. Chen, Y. Wang, Y. Zou i S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 24211–24216.
- 32 M. Balcerzak, K. Kawamura, R. Bobrowski, P. Rutkowski i T. Brylewski, *J. Electron. Mater.*, **48** (2019) 7105–7113.
- 33 F. Okejiri, Z. Zhang, J. Liu, M. Liu, S. Yang i S. Dai, *ChemSusChem*, **13** (2020) 111–115.

- 34 A. Mao, H. Z. Xiang, Z. G. Zhang, K. Kuramoto, H. Yu i S. Ran, *J. Magn. Magn. Mater.*, **484** (2019) 245–252.
- 35 A. Sarkar, B. Breitung i H. Hahn, *Scr. Mater.*, **187** (2020) 43–48.
- 36 S. Chu i A. Majumdar, *Nature*, **488** (2012) 294–303.
- 37 R. Solmaz i G. Kardaş, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3726–3734.
- 38 A. R. Zeradjanin, J. P. Grote, G. Polymeros i K. J. J. Mayrhofer, *Electroanalysis*, **28** (2016) 2256–2269.
- 39 P. Edalati, Q. Wang, H. Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, T. Ishihara i K. Edalati, *J. Mater. Chem. A*, **8** (2020) 3814–3821.
- 40 J. L. Braun, C. M. Rost, M. Lim, A. Giri, D. H. Olson, G. N. Kotsonis, G. Stan, D. W. Brenner, J. P. Maria i P. E. Hopkins, *Adv. Mater.*, **30** (2018) 1–8.
- 41 H. Chen, N. Qiu, B. Wu, Z. Yang, S. Sun i Y. Wang, *RSC Adv.*, **10** (2020) 9736–9744.
- 42 K. Nassau, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Elsevier **28** (2020).
- 43 J. H. L. Voncken, *The Rare Earth Elements*, Springer (2016) 53–72.
- 44 V. Balaram, *Geosci. Front.*, **10** (2019) 1285–1303.
- 45 W. C. Koehler, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 1078–1087.
- 46 H. Zhang i H. Zhang, *Light Sci. Appl.*, **11** (2022) 10–12.
- 47 S. Zhang, S. E. Saji, Z. Yin, H. Zhang, Y. Du i C. H. Yan, *Adv. Mater.*, **33** (2021) 1–25.
- 48 V. Zepf, *Rare Earth Elements*, Springer (2013) 11–39.
- 49 R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis, R. Korobko, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, S. M. Haile i J. L. M. Rupp, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2020) 554–592.
- 50 M. Coduri, S. Checchia, M. Longhi, D. Ceresoli i M. Scavini, *Front. Chem.*, **6** (2018) 526.
- 51 S. L. Swartz *J. Am. Chem. Soc.*, **2** (2002) 12923–12924.
- 52 M. Yashima, S. Kobayashi i T. Yasui, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 211–215.
- 53 D. -J Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 1415–1421.
- 54 E. Takeshi i S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Elsevier **16** (2012).
- 55 A. V. Coles-Aldridge i R. T. Baker, *Solid State Ionics*, **347** (2020) 115255.
- 56 S. J. Skinner i J. A. Kilner, *Mater. Today*, **6** (2003) 30–37.
- 57 J. Molenda, K. Świerczek i W. Zajac, *J. Power Sources*, **173** (2007) 657–670.

- 58 C. Binet, A. Badri i J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 6392–6398.
- 59 W. C. Chueh, A. H. McDaniel, M. E. Grass, Y. Hao, N. Jabeen, Z. Liu, S. M. Haile, K. F. McCarty, H. Bluhm i F. El Gabaly, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 1876–1882.
- 60 J. Kašpar, P. Fornasiero i M. Graziani, *Catal. Today*, **50** (1999) 285–298.
- 61 T. Montini, M. Melchionna, M. Monai i P. Fornasiero, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 5987–6041.
- 62 J. R. Scheffe i A. Steinfeld, *Mater. Today*, **17** (2014) 341–348.
- 63 S. Roy, J. Ernst, P. Kheradpour, C. A. Bristow, M. F. Lin, S. Washietl, F. Ay, P. E. Meyer, L. Di Stefano, R. Candeias, D. Marbach, R. Sealfon, M. Kellis, J. M. Landolin, J. W. Carlson, W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile i A. Steinfeld, *Science*, **330** (2010) 1797–1801.
- 64 M. Kuhn, S. R. Bishop, J. L. M. Rupp i H. L. Tuller, *Acta Mater.*, **61** (2013) 4277–4288.
- 65 J. R. Scheffe, R. Jacot, G. R. Patzke i A. Steinfeld, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 24104–24110.
- 66 B. Huang, R. Gillen and J. Robertson, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 24248–24256.
- 67 J. Bijelić, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, B. Marković, P. Cop, Y. Sun, S. Hajra, M. Sahu, J. Vukmirović, D. Marković, Á. Kukovecz, Z. Jagličić, B. M. Smarsly i I. Djerdj, *J. Phys. Chem. C*, **124** (2020) 12794–12807.
- 68 J. B. Van Doren, *J. Chem. Educ.*, **44** (1967) A82.
- 69 A. Ag, T. Ix, H. Hg, T. Xi, T. Xii i T. Xiii, **1448** (1916) 762–785.
- 70 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6801–6806.
- 71 H. H. Al Mamari, u T. Akitsu (ur.), *Electrophile and Lewis Acid*, Intech Open, 2023, 3. poglavlje.
- 72 I. B. Sivaev i V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.*, **270–271** (2014) 75–88.
- 73 M. Ravi, V. L. Sushkevich i J. A. van Bokhoven, *Nat. Mater.*, **19** (2020) 1047–1056.
- 74 A. Corma i H. García, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3837–3892.
- 75 Q. Yang, W. Xu, S. Gong, G. Zheng, Z. Tian, Y. Wen, L. Peng, L. Zhang, Z. Lu i L. Chen, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 1–10.
- 76 J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger i A. Schulz, *Chem. - A Eur. J.*, **28** (2022) e202201905.
- 77 P. Vermeeren, T. A. Hamlin, I. Fernández i F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chemie - Int.*

- Ed.*, **59** (2020) 6201–6206.
- 78 R. Ashforth i J. Desmurs, *Ind. Chem. Libr.*, **8** (1996) 3–14.
- 79 A. J. Herrera, M. Rondón i E. Suárez, *J. Org. Chem.*, **73** (2008) 3384–3391.
- 80 D. C. Schmitt, L. Lam i J. S. Johnson, *Org. Lett.*, **13** (2011) 5136–5139.
- 81 O. Hernández-Cruz, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. Alexandrova, C. Aguilar-Lugo, F. A. Ruiz-Treviño, G. Ramos-Ortíz, J. L. Maldonado i G. Cadenas-Pliego, *Macromolecules*, **48** (2015) 1026–1037.
- 82 G. H. Spikes, S. Sproules, E. Bill, T. Weyhermu i K. Wieghardt, **47** (2008) 10935–10944.
- 83 Y. Xu i X. Wan, *Tetrahedron Lett.*, **54** (2013) 642–645.
- 84 C. L. Jong, H. J. Park i Y. P. Jin, *Tetrahedron Lett.*, **43** (2002) 5661–5663.
- 85 Y. Sawaki i Y. Ogata, **6983** (1974) 6983–6989.
- 86 H. Min, T. Palani, K. Park, J. Hwang i S. Lee, *J. Org. Chem.*, **79** (2014) 6279–6285.
- 87 W. X. Lv, Y. F. Zeng, S. S. Zhang, Q. Li i H. Wang, *Org. Lett.*, **17** (2015) 2972–2975.
- 88 B. Chen i X. F. Wu, *Org. Lett.*, **22** (2020) 636–641.
- 89 A. Caron, É. Morin i S. K. Collins, *ACS Catal.*, **9** (2019) 9458–9464.
- 90 D. Tatar, J. Kojčinović, B. Marković, A. Széchenyi, A. Miletić, S. B. Nagy, S. Ziegenheim, I. Szenti, A. Sapi, Á. Kukovecz, K. Dinjar, Y. Tang, D. Stenzel, G. Varga i I. Djerdj, *Molecules*, **26** (2021) 1–14.
- 91 T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets i D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 6474–6502.
- 92 I. Roger, M. A. Shipman i M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.*, **1** (2017) 0003.
- 93 Y. Gong, Y. Zhi, Y. Lin, T. Zhou, J. Li, F. Jiao i W. Wang, *Dalt. Trans.*, **48** (2019) 6718–6729.
- 94 Y. Yan, T. He, B. Zhao, K. Qi, H. Liu i B. Y. Xia, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 15905–15926.
- 95 Y. J. Tang, H. J. Zhu, L. Z. Dong, A. M. Zhang, S. L. Li, J. Liu i Y. Q. Lan, *Appl. Catal. B Environ.*, **245** (2019) 528–535.
- 96 H. Cao, X. Gong, T. Liu, F. Xiao, X. Lv, J. Zhou i L. Gai, *J. Alloys Compd.*, **797** (2019) 341–347.
- 97 A. P. Simpson and A. E. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 4811–4820.
- 98 Y. Yan, B. Y. Xia, B. Zhao i X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 17587–17603.

- 99 N. P. Diantariani, E. T. Wahyuni, I. Kartini i A. Kuncaka, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **509** (2019) 012099.
- 100 J. C. Sin, C. A. Lim i S. M. Lam, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, **151** (2018) 012022.
- 101 N. Y. Donkadokula, A. K. Kola, I. Naz i D. Saroj, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **19** (2020) 543–560.
- 102 M. Stygar, J. Dąbrowa, M. Moździerz, M. Zajusz, W. Skubida, K. Mroczka, K. Berent, K. Świerczek i M. Danielewski, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** (2020) 1644–1650.
- 103 R. Jamee i R. Siddique, *Eur. J. Microbiol. Immunol.*, **9** (2019) 114–118.
- 104 H. R. Dihom, M. M. Al-Shaibani, R. M. S. Radin Mohamed, A. A. Al-Gheethi, A. Sharma i M. H. Bin Khamidun, *J. Water Process Eng.*, **47** (2022) 102705.
- 105 J. Saien i A. R. Soleymani, *J. Iran. Chem. Soc.*, **6** (2009) 602–611.
- 106 E. R. Bandala, M. A. Palaeu, A. J. Garcia-Lopez, M. J. Salgado, G. Moeller, *Chem. Eng. Process.*, **47** (2008) 196–176.
- 107 M. Styliidi, D. I. Kondarides i X. E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.*, **40** (2003) 271–286.
- 108 X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song i J. G. Chen, *Chem. Rev.*, **120** (2020) 7984–8034.
- 109 <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> (preuzeto 14. siječnja.2024).
- 110 T. B. H. Nguyen i E. Zondervan, *J. CO₂ Util.*, **34** (2019) 1–11.
- 111 D. Tatar, H. Ullah, M. Yadav, J. Kojčinović, S. Šarić, I. Szenti, T. Skalar, M. Finšgar, M. Tian, A. Kukovecz, Z. Konya, A. Sapi, I. Djerdj, *ACS Appl. Mat. Interfaces*, **16** (2024) 29946–29962.
- 112 K. Wang, J. Lu, Y. Lu, C. H. Lau, Y. Zheng i X. Fan, *Appl. Catal. B Environ.*, **292** (2021) 120147.
- 113 E. Kalamaras, M. M. Maroto-Valer, M. Shao, J. Xuan i H. Wang, *Catal. Today*, **317** (2018) 56–75.
- 114 X. Li, J. Yu i M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, **45** (2016) 2603–2636.
- 115 K. Li, B. Peng i T. Peng, *ACS Catal.*, **6** (2016) 7485–7527.
- 116 S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, S. T. Chill, F. Rasmussen, G. Penazzi, F. Corsetti, A. Ojanperä, K. Jensen, M. L. N. Palsgaard, U. Martinez, A. Blom, M. Brandbyge i K. Stokbro, *J. Phys. Condens. Matter*, **32** (2020)

- 015901.
- 117 Z. Yang, T. K. Woo, M. Baudin i K. Hermansson, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 7741–7749.
- 118 S. Nundy, D. Tatar, J. Kojčinović, H. Ullah, A. Ghosh, T. K. Mallick, R. Meinus, B. M. Smarsly, A. A. Tahir and I. Djerdj, *Adv. Sustain. Syst.*, 2022, **6**, 1–20.
- 119 R. V. Mikhaylov, K. V. Nikitin, N. I. Glazkova i V. N. Kuznetsov, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **360** (2018) 255–261.
- 120 J. Kojčinović, M. Sahu, S. Hajra, D. Tatar, T. Klaser, Ž. Skoko, Z. Jagličić, E. Sadrollahi, F. J. Litterst, H. J. Kim i I. Djerdj, *Mater. Chem. Front.*, **6** (2022) 1116–1128.
- 121 W. H. Weber, K. C. Hass i J. R. McBride, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 178–185.
- 122 A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco, T. Thomas, S. S. Bhattacharya, H. Hahn i R. Djenadic, *Dalt. Trans.*, **46** (2017) 12167–12176.
- 123 N. Paunović, Z. Dohcevic-Mitrovic, R. Scurtu, S. Aškrabić, M. Prekajski, B. Matović i Z. V. Popović, *Nanoscale*, **4** (2012) 5469–5476.
- 124 M. Guo, J. Lu, Y. Wu, Y. Wang i M. Luo, *Langmuir*, **27** (2011) 3872–3877.
- 125 A. Filtschew, K. Hofmann i C. Hess, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 6694–6703.
- 126 M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Aghazadeh, M. R. Ganjali, M. Sadeghpour Karimi i P. Novrouzi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **28** (2017) 5574–5583.
- 127 K. Yu, X. Qiu, X. Xu, W. Wei, B. Peng i Z. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 2–5.
- 128 J. M. Meijer, L. Aarts, B. M. Van Der Ende, T. J. H. Vlugt i A. Meijerink, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **81** (2010) 1–9.
- 129 J. G. Câmara, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, M. L. Silva-Neto, G. Palacios i C. B. de Araújo, *Sci. Rep.*, **12** (2022) 1–12.
- 130 C. Wang, T. Zhang i X. Pan, *Geoderma*, **306** (2017) 120–126.
- 131 S. Biswas, J. Husek, S. Londo i L. R. Baker, *Nano Lett.*, **18** (2018) 1228–1233.
- 132 J. Calvache-Muñoz, F. A. Prado, L. Tirado, L. C. Daza-Gomez, G. Cuervo-Ochoa, H. L. Calambas i J. E. Rodríguez-Páez, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **29** (2019) 813–826.
- 133 R. Brüninghoff, K. Wenderich, J. P. Korterik, B. T. Mei, G. Mul i A. Huijser, *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 26653–26661.

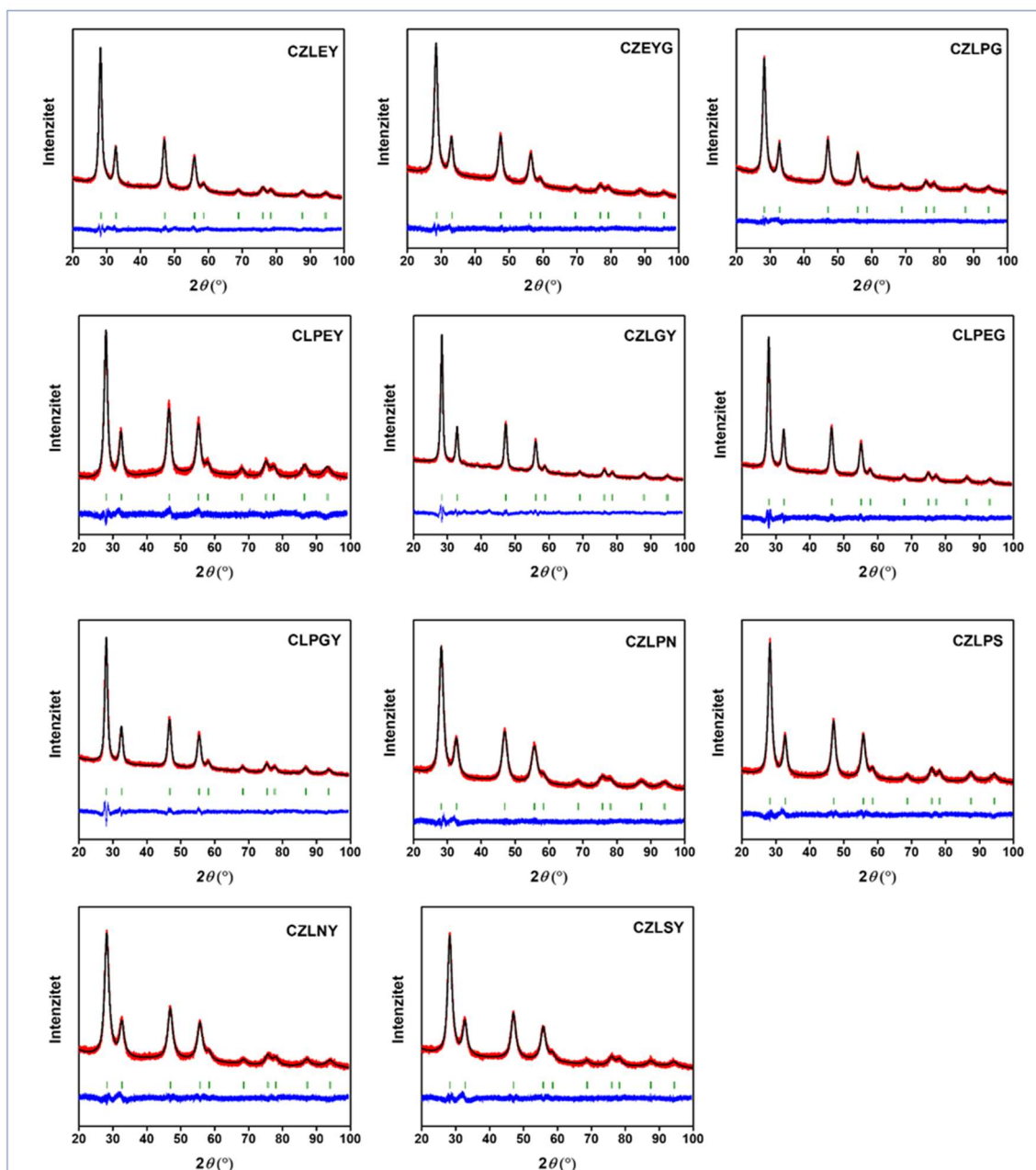
- 134 T. J. Miao i J. Tang, *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 194201.
- 135 L. Liu, M. Li, S. Cai, Y. Yang i Y. Mai, *Opt. Mater. Express*, **5** (2015) 756.
- 136 S. Aškračić, Z. D. Dohčević-Mitrović, V. D. Araújo, G. Ionita, M. M. De Lima i A. Cantarero, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **46** (2013) 495306.
- 137 S. Tiwari, G. Rathore, N. Patra, A. K. Yadav, D. Bhattacharya, S. N. Jha, C. M. Tseng, S. W. Liu, S. Biring i S. Sen, *J. Alloys Compd.*, **782** (2019) 689–698.
- 138 C. Riley, A. de la Riva, J. E. Park, S. J. Percival, A. Benavidez, E. N. Coker, R. E. Aidun, E. A. Paisley, A. Datye i S. S. Chou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 8120–8128.
- 139 H. Sohn, G. Celik, S. Gunduz, D. Dogu, S. Zhang, J. Shan, F. F. Tao i U. S. Ozkan, *Catal. Letters*, **147** (2017) 2863–2876.
- 140 S. Dash, T. Morita, K. Kurokawa, Y. Matsuzawa, N. L. Saini, N. Yamamoto, J. Kajitani, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 144501.
- 141 L. Ge, T. Chen, Z. Liu i F. Chen, *Catal. Today*, **224** (2014) 209–215.
- 142 W. Shan, Y. Geng, Y. Zhang, Z. Lian i H. He, *Catalysts*, **8** (2018) 592.
- 143 S. D. Jones, L. M. Neal, M. L. Everett, G. B. Hoflund i H. E. Hagelin-Weaver, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 7345–7353.
- 144 Y. Lee, C. H. Lee, T. Nam, S. Lee, I. K. Oh, J. Y. Yang, D. W. Choi, C. Yoo, H. jin Kim, W. H. Kim i H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **54** (2019) 11145–11156.
- 145 M. F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O. M. Løvvik, T. E. Norby i A. E. Gunnæs, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **184** (2011) 399–409.
- 146 N. Jiang, X. Zhou, Y. F. Jiang, Z. W. Zhao, L. B. Ma, C. C. Shen, Y. N. Liu, C. Z. Yuan, S. Sahar i A. W. Xu, *RSC Adv.*, **8** (2018) 17504–17510.
- 147 S. Duan, Z. Du, H. Fan i R. Wang, *Nanomaterials*, **8** (2018) 949.
- 148 J. Yu, Z. Si, X. Li, L. Chen, X. Wu i D. Weng, *Catal. Today*, **267** (2016) 47–55.
- 149 Q. Zhou, C. Zhou, Y. Zhou, W. Hong, S. Zou, X. Q. Gong, J. Liu, L. Xiao i J. Fan, *Catal. Sci. Technol.*, **9** (2019) 2960–2967.
- 150 R. Bortamuly, G. Konwar, P. K. Boruah, M. R. Das, D. Mahanta i P. Saikia, *Ionics (Kiel)*, **26** (2020) 5747–5756.
- 151 A. Aashima, S. Uppal, A. Arora, S. Gautam, S. Singh, R. J. Choudhary i S. K. Mehta, *RSC Adv.*, **9** (2019) 23129–23141.
- 152 M. Jouyandeh, M. R. Ganjali, M. Rezapour, A. Mohaddespour, K. Jabbour, H. Vahabi,

- N. Rabiee, S. Habibzadeh, K. Formela i M. R. Saeb, *Appl. Organomet. Chem.*, **36** (2022) e6825.
- 153 M. Shaw, D. Samanta, S. Bera, M. K. Mahto, M. A. Salam Shaik, S. Konar, I. Mondal, D. Dhara i A. Pathak, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 14568–14581.
- 154 C. Li, Y. Sun, I. Djerdj, P. Voepel, C.-C. Sack, T. Weller, R. Ellinghaus, J. Sann, Y. Guo, B. M. Smarsly i H. Over, *ACS Catal.*, **7** (2017) 6453–6463.
- 155 X.-G. Wang, *Surf. Sci.*, **602** (2008) L5–L9.
- 156 T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, M. Hasegawa, J. Tang, K. Takeuchi, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda i J. Yoshinobu, *ACS Catal.*, **9** (2019) 4539–4550.
- 157 X. Deng, A. Verdaguer, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm i M. Salmeron, *Langmuir*, **24** (2008) 9474–9478.
- 158 X. Garcia, L. Soler, N. J. Divins, X. Vendrell, I. Serrano, I. Lucentini, J. Prat, E. Solano, M. Tallarida, C. Escudero i J. Llorca, *Catalysts*, **10** (2020) 286.
- 159 M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen i M. Garcia-Perez, *Carbon N. Y.*, **110** (2016) 155–171.
- 160 J.-S. Kim, C. W. Na, C.-H. Kwak, H.-Y. Li, J. W. Yoon, J.-H. Kim, S.-Y. Jeong i J.-H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019) 25322–25329.
- 161 S. Mori, M. Takubo, T. Yanase, T. Maegawa, Y. Monguchi i H. Sajiki, *Adv. Synth. Catal.*, **352** (2010) 1630–1634.
- 162 I. Beckers, B. Krasniqi, P. Kumar, D. Escudero i D. De Vos, *ACS Catal.*, **11** (2021) 2435–2444.
- 163 J. Chen, Y. Zhang, X. Chen, S. Dai, Z. Bao, Q. Yang, Q. Ren i Z. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 10845–10854.
- 164 X. Han, P. Liu, R. Ran, W. Wang, W. Zhou i Z. Shao, *Mater. Today Energy*, **23** (2022) 100896.
- 165 A. Sarkar i G. G. Khan, *Nanoscale*, **11** (2019) 3414–3444.
- 166 W. Wang, M. Xu, X. Xu, W. Zhou i Z. Shao, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **59** (2020) 136–152.
- 167 H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou i Z. Shao, *Mater. Today Energy*, **23** (2022) 100899.
- 168 Z. Zhu, S. Wan, Y. Zhao, Y. Gu, Y. Wang, Y. Qin, Z. Zhang, X. Ge, Q. Zhong i Y. Bu,

- Mater. Reports Energy*, **1** (2021) 100019.
- 169 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929) 1010–1026.
- 170 R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, V. S. K. Chakravadhanula, C. Kübel, S. Subramshu, A. S. Gandhi, H. Hahn, R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens i C. Loho, **5** (2017) 102–109.
- 171 N. Neelakandeswari, G. Sangami, N. Dharmaraj, N. K. Taek i H. Y. Kim, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **78** (2011) 1592–1598.
- 172 C. Galindo, P. Jacques i A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **130** (2000) 35–47.
- 173 F. Chen, Y. Xie, J. Zhao i G. Lu, *Chemosphere*, **44** (2001) 1159–1168.
- 174 J. Saien i A. R. Soleymani, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18** (2012) 1683–1688.
- 175 J. Zhao, C. Chen i W. Ma, *Top. Catal.*, **35** (2005) 269–278.
- 176 F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti i N. Serpone, *Appl. Catal. B Environ.*, **15** (1998) 147–156.
- 177 P. Xia, M. Antonietti, B. Zhu, T. Heil, J. Yu i S. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, **29** (2019) 1900093.
- 178 Z. Liu, C. Menéndez, J. Shenoy, J. N. Hart, C. C. Sorrell i C. Cazorla, *Nano Energy*, **72** (2020) 104732.
- 179 X. Li, J. Yu i M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, **45** (2016) 2603–2636.
- 180 S. Ahmetović, Z. Vasiljević, V. Rajić, D. Bartolić, M. Novaković, N. B. Tadić, N. Cvjetičanin i M. V. Nikolić, *J. Alloys Compd.*, **930** (2023) 167423.
- 181 P. Ilanchezhian, G. Mohan Kumar, C. Siva, H. D. Cho, D. J. Lee, N. Lakshmana Reddy, A. G. Ramu, T. W. Kang i D. Y. Kim, *Environ. Res.*, **197** (2021) 111128.
- 182 Z. Zhao, J. Liu, G. Sa i A. Xu, *J. Rare Earths*, **40** (2022) 1063–1072.
- 183 A. A. Yaqoob, N. H. B. M. Noor, A. Serrà i M. N. M. Ibrahim, *Nanomaterials*, **10** (2020) 1–26.
- 184 P. Li, X. Chen, Y. Li i J. W. Schwank, *Catal. Today*, **327** (2019) 90–115.
- 185 C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral i D. Duprez, *Appl. Catal. A Gen.*, **223** (2002) 287–299.
- 186 Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly i H. Over, *Catal. Sci. Technol.*, **9** (2019) 2163–2172.
- 187 K. Chang, H. Zhang, M. J. Cheng i Q. Lu, *ACS Catal.*, **10** (2020) 613–631.
- 188 Z. Cheng, B. J. Sherman i C. S. Lo, *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 014702.

- 189 A. Trovarelli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **38** (1996) 439–520.
- 190 A. Álvarez, M. Borges, J. J. Corral-Pérez, J. G. Olcina, L. Hu, D. Cornu, R. Huang, D. Stoian i A. Urakawa, *ChemPhysChem*, **18** (2017) 3135–3141.
- 191 U. J. Etim, C. Zhang i Z. Zhong, *Nanomaterials*, **11** (2021) 1–40.
- 192 T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, J. Kiss, I. Szenti, K. Baán, J. F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz i Z. Kónya, *Catal. Letters*, **151** (2021) 3477–3491.
- 193 Z. Cheng i C. S. Lo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 7987–7996.
- 194 X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak i J. Szanyi, *ACS Catal.*, **5** (2015) 6337–6349.
- 195 L. Lin, S. Yao, Z. Liu, F. Zhang, N. Li, D. Vovchok, A. Martínez-Arias, R. Castaneda, J. Lin, S. D. Senanayake, D. Su, D. Ma i J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 12934–12943.
- 196 Y. Guo, S. Mei, K. Yuan, D. J. Wang, H. C. Liu, C. H. Yan i Y. W. Zhang, *ACS Catal.*, **8** (2018) 6203–6215.
- 197 B. László, K. Baán, E. Varga, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, Z. Kónya i J. Kiss, *Appl. Catal. B Environ.*, **199** (2016) 473–484.
- 198 A. Sápi, G. Halasi, J. Kiss, D. G. Dobó, K. L. Juhász, V. J. Kolcsár, Z. Ferencz, G. Vári, V. Matolin, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz i Z. Kónya, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 5553–5565.
- 199 A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen i R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20240–20246.
- 200 Z. Ferencz, A. Erdo, K. Baa, A. Oszko, L. O i J. Kiss, *ACS Catal.*, **4** (2014) 1205–1218.
- 201 F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli i R. Rosei, *Science*, **309** (2005) 752–755.
- 202 Z. Yang, T. K. Woo, M. Baudin i K. Hermansson, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 7741–7749.

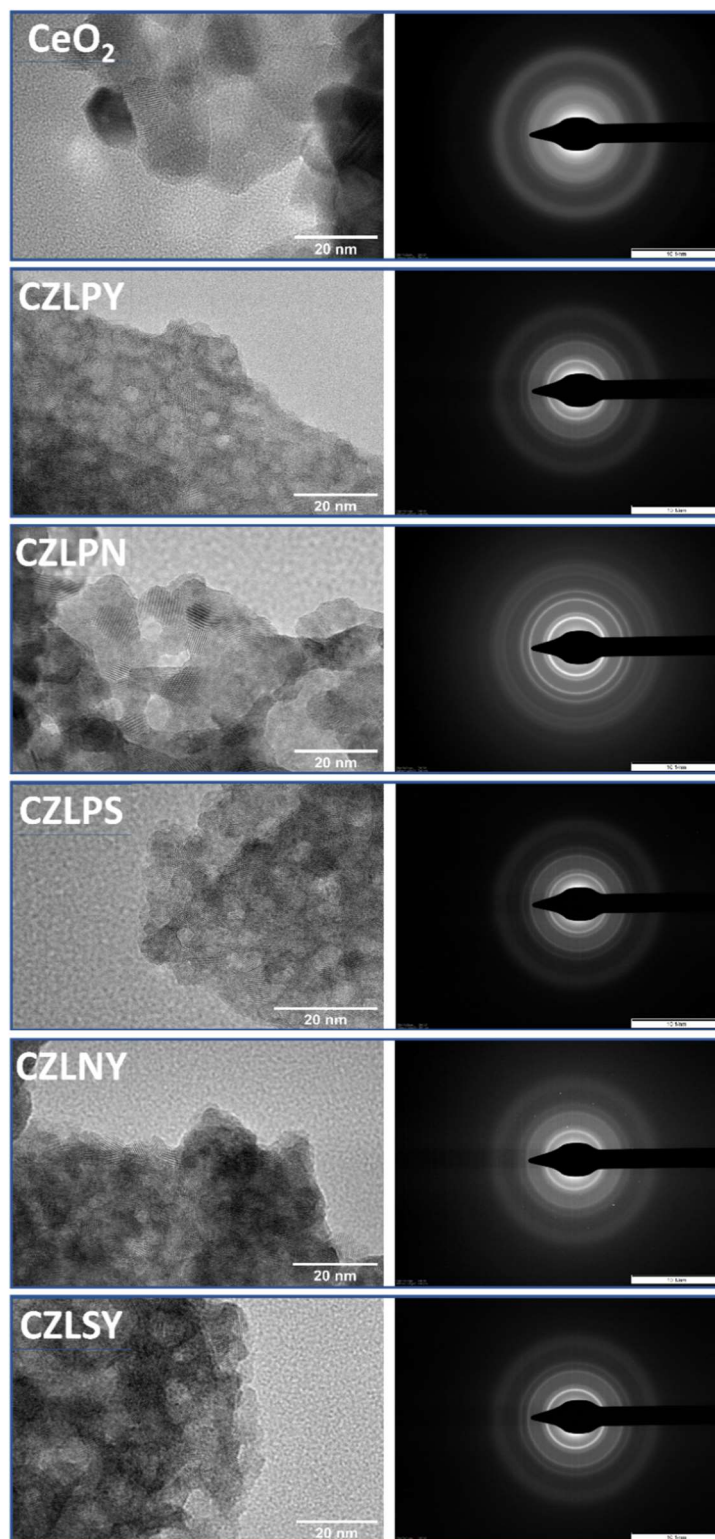
§ 8. DODATAK



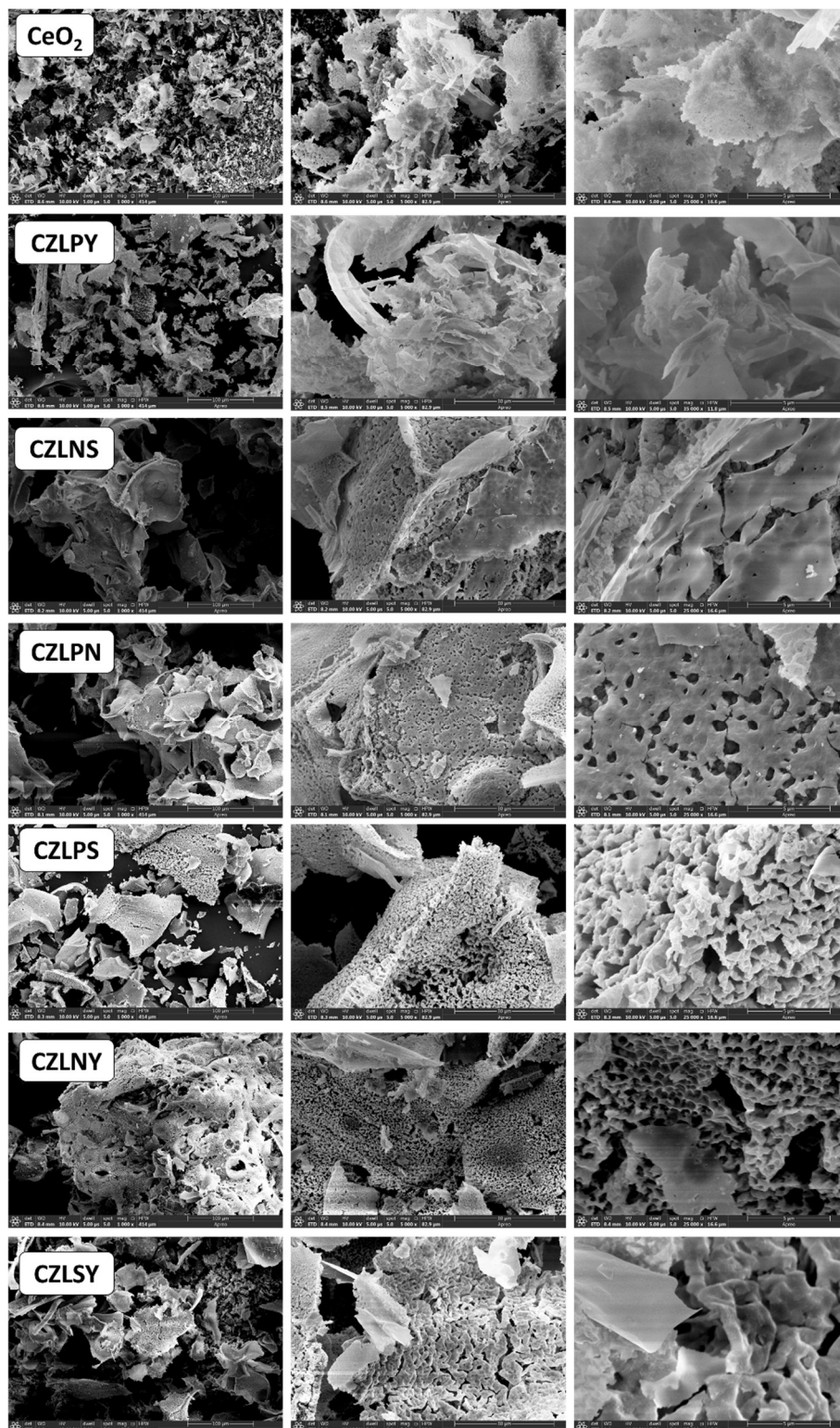
Slika D1. Rentgenski difraktogrami praha svih sintetiziranih spojeva uočnjeni Rietveldovom metodom.

Tablica D1. Kristalografski podatci dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem eksperimentalno dobivenih rentgenskih difraktograma.

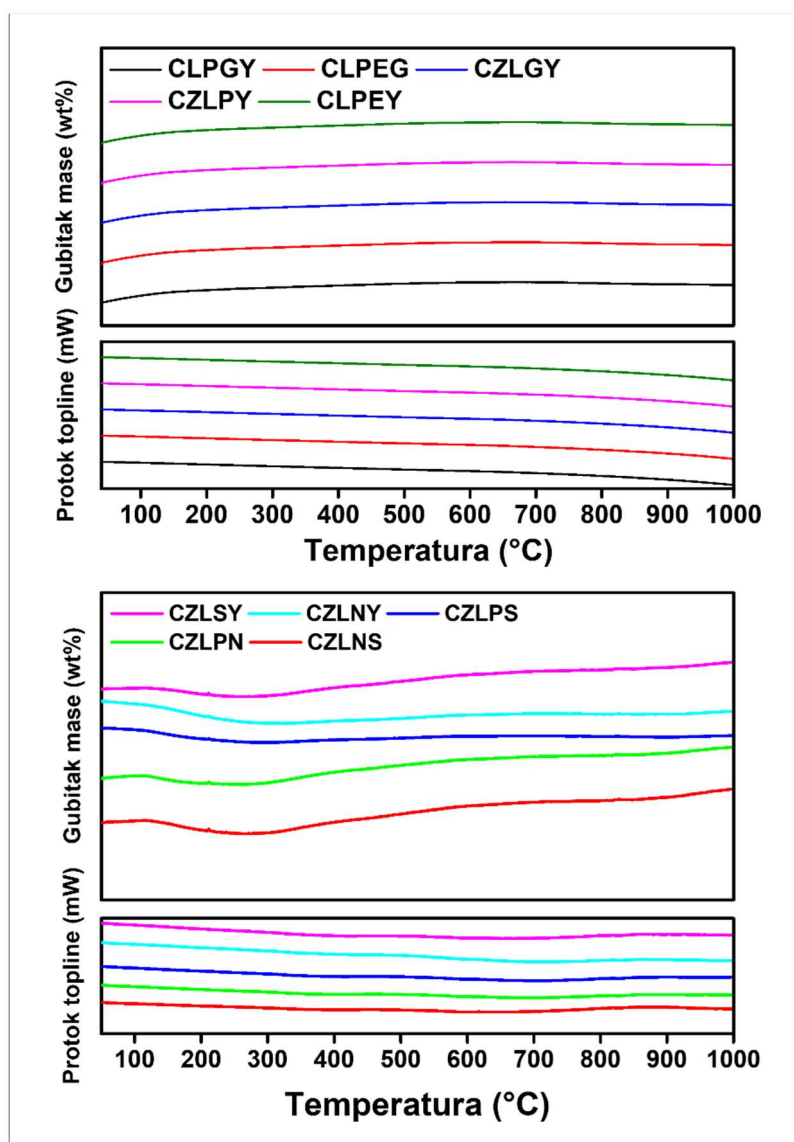
Spoj	CZLEY	CZEYG	CZLPG	CLPEY	CZLGY	CLPEG	CLPGY	CZLPN	CZLPS	CZLNY	CZLSY
Prostorna grupa	<i>Fm-3m</i>										
Kristalni sustav	kubični										
Raspon prikupljenih podataka	20 – 100°										
<i>Z</i>	8										
Parametri kristalne rešetke <i>a</i> (Å)	5,4558(2)	5,4583(2)	5,4601(2)	5,5135(2)	5,4583(2)	5,5266(2)	5,4966(2)	5,4601(2)	5,4639(2)	5,4560(2)	5,4560(2)
Volumen jedinične ćelije (Å ³)	162,394(6)	162,616(6)	162,777(6)	167,61(6)	162,62(6)	168,80(6)	166,07(6)	162,8 (6)	163,1 (6)	162,4 (6)	162,4 (6)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,624	6,582	6,938	7,521	6,460	6,989	7,805	6,803	6,696	6,249	6,299
Broj utočnjenih parametara	16	16	16	16	16	15	16	15	15	15	15
Prosječna veličina kristalita (nm)	6	5	6	6	6	8	7	4	5	4	4
Prosječna mikrodeformacija (%)	0.4105	0.5030	0.3444	0.5750	0.3860	0.5173	0.5840	0.7953	0.5902	0.7268	0.7435
<i>R_B</i> (%)	1,06	1,01	1,35	2,85	1,03	2,38	1,58	1,07	1,82	1,73	1,21
<i>R_p</i> ; <i>R_{wp}</i> ; <i>R_e</i> (%)	12,6; 9,12; 8,62	13,5; 9,44; 10,0	13,0; 9,53; 10,3	14,6; 11,0; 10,1	13,3; 9,50; 8,56	15,3; 10,4; 9,21	15,3; 11,4; 9,0	10,2; 8,5; 8,7	12,4; 9,6; 9,4	12,5; 10,1; 9,6	12,8; 10,0; 9,7
<i>GoF</i>	1,12	0,89	0,85	1,10	1,11	1,10	1,30	0,96	1,01	1,05	1,03



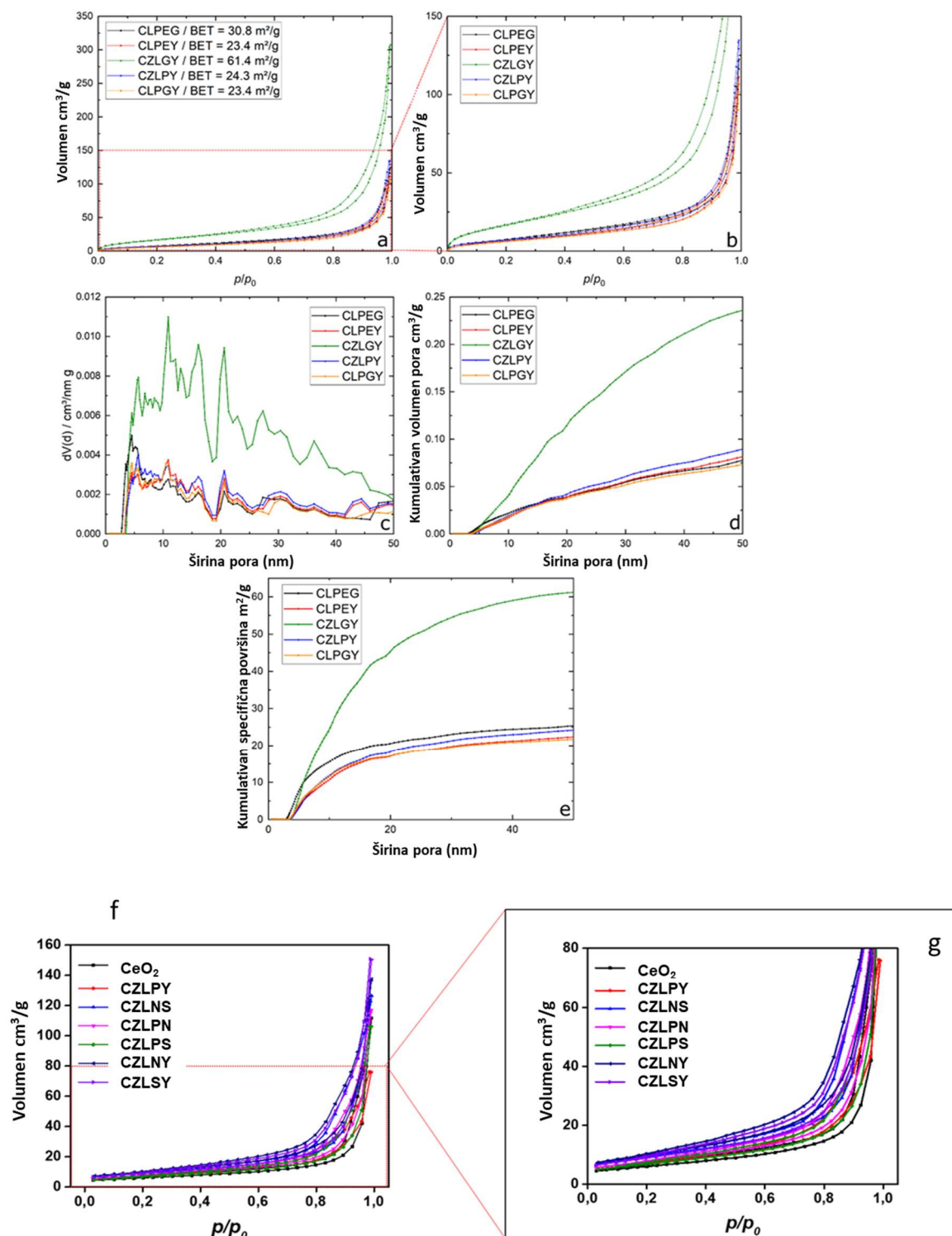
Slika D2. HRTEM snimke sintetiziranih spojeva CeO_2 , CZLPY, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY, zajedno s pripadajućim difraktogramima za navedene spojeve.



Slika D3. SEM snimke pri različitim uvećanjima za spojeve CeO₂, CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY.



Slika D4. Rezultati termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije za sve sintetizirane visokoentropijske okside.



Slika D5. Izoterme fizisorpcije argona (a-e) te dušika (f-g); uvećane izoterme (b i g). Diferencijalna (c) i kumulativna distribucija veličine pora (d-e) teorija nelokalne funkcije gustoće (NLDFT) otkriva široku distribuciju veličina pora

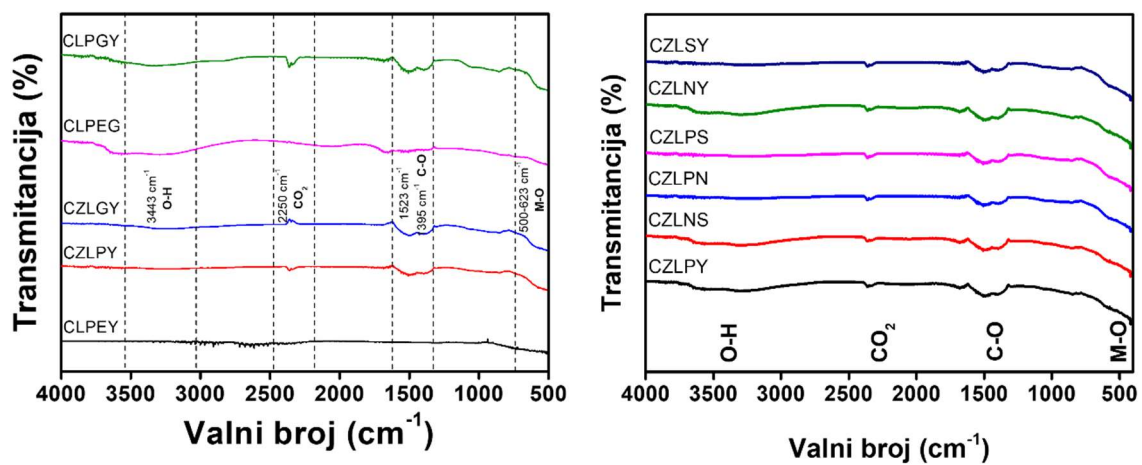
Tablica D2. *Elementarni sastav sintetiziranih visokoentropijskih oksida, ljubičasto su označeni spojevi za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila te cijepanje vode (normalizirano s vrijednosti kisika) te narančasto spojevi za fotokatalitičku hidrogenaciju CO₂ (bez normaliziranja s vrijednosti kisika).*

Maseni udio elemenata (wt.%)										
Spoj	Ce	La	Pr	Eu	Y	Zr	Gd	Nd	Sm	O
CLPEY	12.7	12.4	12.4	13.6	12.8	–	–	–	–	36.2
CZLPY	15.6	16.9	15.9	–	16.1	6.1	–	–	–	29.4
CZLGY	18.8	18.1	–	–	13.4	5.9	19.6	–	–	24.1
CLPEG	10.4	10.8	11.7	13.5	–	–	13.6	–	–	39.9
CLPGY	10.5	11.9	10.4	–	11.5	–	12.5	–	–	43.1
CZLPY	25.2	27.3	23.9	–	13.4	10.11	–	–	–	–
CZLNS	23.2	23.4	–	–	–	8.6	–	22.7	22.2	–
CZLPN	23.3	27.4	21.4	–	–	8.9	–	18.9	–	–
CZLPS	24.6	26.9	21.6	–	–	9.9	–	–	16.9	–
CZLNY	28.2	21.8	–	–	13.6	10.1	–	26.2	–	–
CZLSY	24.7	28.4	–	–	12.4	9.6	–	–	24.8	–

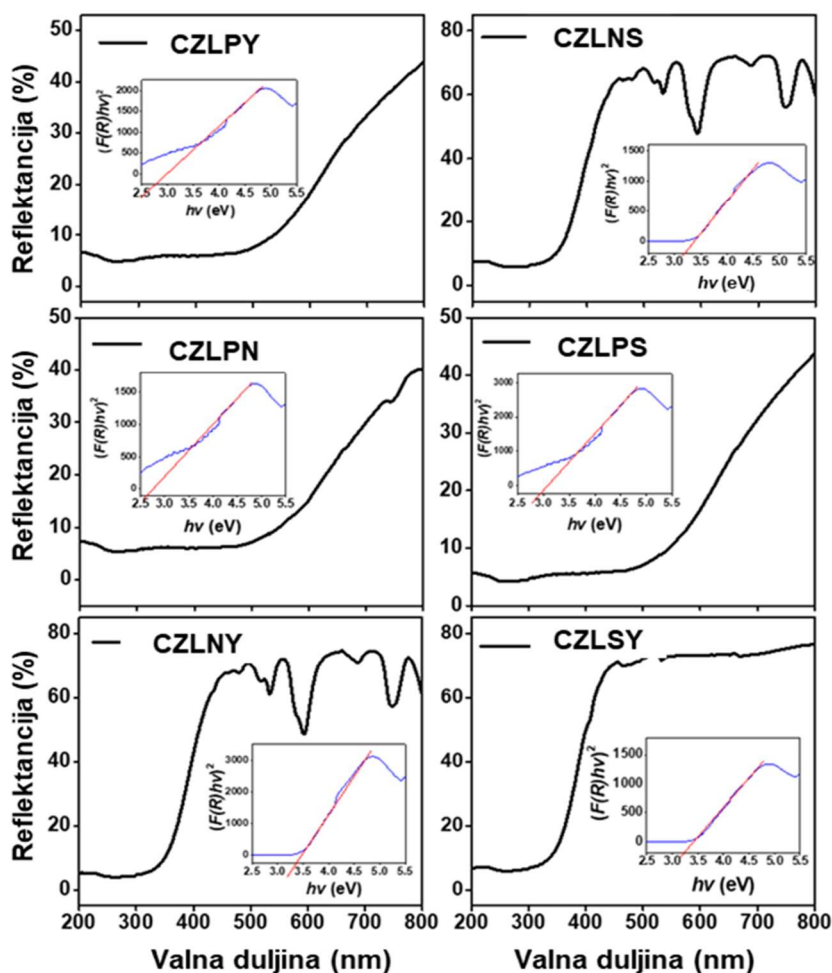
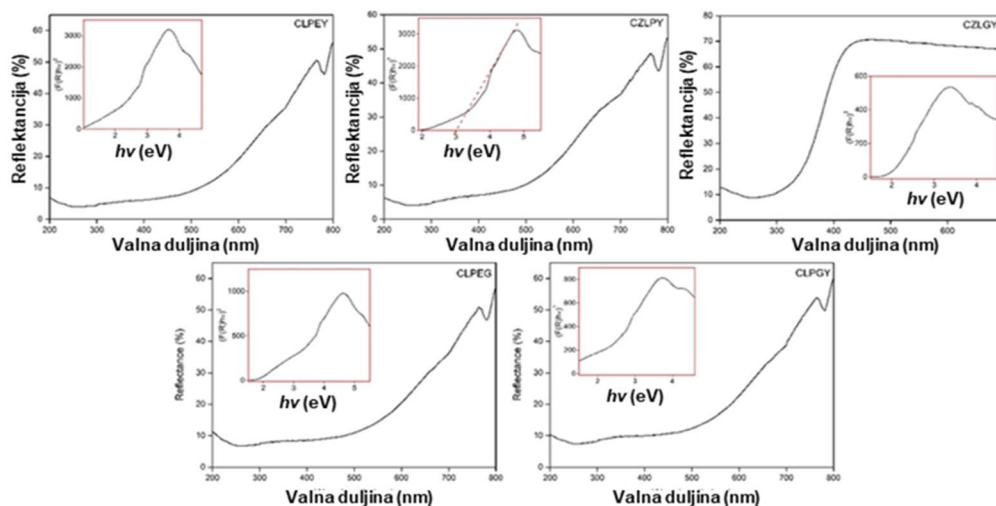
Tablica D3. Rezultati ICP-MS analize.

Spoj	Element	w (teorijski) (%)	w (mjereni) ^a (%)
CLPEY	Ce	18.17	15.82
	La	18.18	19.26
	Pr	18.61	18.60
	Eu	19.71	19.74
	Y	11.52	11.15
CZLPY	Ce	18.43	15.43
	Zr	12.00	11.73
	La	18.28	18.81
	Pr	18.54	19.22
	Y	11.70	11.69
CZLGY	Ce	17.74	20.03
	Zr	11.56	11.08
	La	18.28	18.67
	Gd	19.26	20.87
	Y	11.92	11.68
CLPEG	Ce	17.91	20.21
	La	17.41	18.62
	Pr	18.26	19.96
	Eu	19.20	17.98
	Gd	18.98	21.62
CLPGY	Ce	18.23	20.16
	La	18.01	18.39
	Pr	18.49	19.08
	Gd	19.06	19.48
	Y	11.62	11.42

^a Relativna standardna devijacija: 10-30%



Slika D6. IR spektri sintetiziranih spojeva.



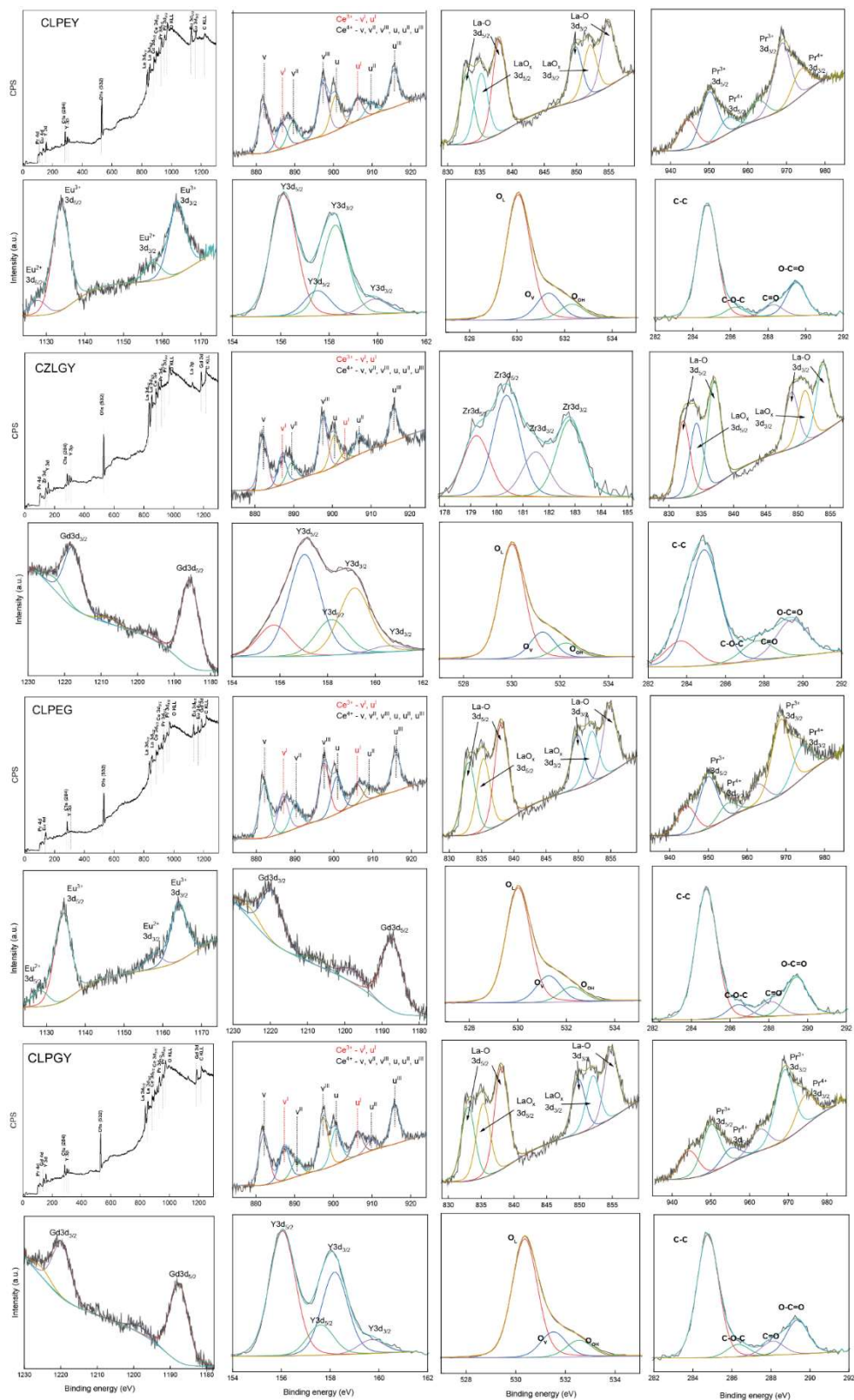
Slika D7. UV-VIS reflektancijski spektri za sintetizirane spojeve korištene u svrhu fotokatalitičke razgradnje organskih bojila i proizvodnju vodika (gore) te u svrhu fotokatalitičke hidrogenacije CO_2 .

Tablica D4. Procjenjene vrijednosti optičkog energijskog procijepa za spojeve (ljubičasto označeni spojevi korišteni za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila te proizvodnju vodika, a narančasto fotokatalitičku hidrogenaciju CO₂).

Spoj	Energijski procijep (eV)
CLPEY	1.95
CZLPY	3.0
CZLGY	1.91
CLPEG	2.61
CLPGY	1.92
CeO ₂	3.74
CZLPY	2.73
CZLNS	3.32
CZLPN	2.65
CZLPS	2.93
CZLNY	3.37

Tablica D5. Bieksponecijalno prilagođeni parametri za izračun prosječnog životnog vijeka.

Spoj	T ₁	T ₂	T ₃	B1	B2	B3	χ^2	A	T _{avg}
CZLPY	0.18	0.57	2.31	52.58	14.27	1.9	0.48	0.39	0.27
CLPEY	0.78	34.7	35.3	239.15	101.5	-998.3	0.71	2.66	0.83
CZLGY	0.29	1.44	17.59	223.13	25.18	3.8	0.36	-0.1	0.56
CLPEG	0.64	29.82	31.13	191.38	176.68	-168.4	0.55	0.79	0.60
CLPGY	0.69	40.79	52.62	160	39	-35.55	0.49	2.16	0.53



Slika D8. Pregledni i dekonvolurani XPS spektri za sintetizirane spojeve CLPEY, CLPGY, CZLGY, CLPEG.

Tablica D6. Rezultati XPS analize za spoj CZLPY korištenog za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila te proizvodnju vodika.

Element	Pozicija (eV)	Površina	Elektronsko stanje	Asignacija i omjer	
Ce	881.0	11080.8	3d _{5/2}	Ce 3+	19.3
	884.6	5803.3	3d _{5/2}		
	887.8	4739.9	3d _{5/2}		
	896.5	9050.4	3d _{5/2}		
	899.7	7045.0	3d _{3/2}		
	903.8	4096.1	3d _{3/2}		
	907.1	2730.7	3d _{3/2}		
	914.9	6715.6	3d _{3/2}		
Zr	181.05	489.7	3d _{5/2}	OH	
	182.01	782.35	3d _{5/2}	ZrO ₂	
	183.37	297.03	3d _{3/2}	OH	
	184.36	581	3d _{3/2}	ZrO ₂	
La	833.01	4197.31	3d _{5/2}	La-O	
	835.25	6200.01	3d _{5/2}	La-O _x	
	838.09	6939.81	3d _{5/2}	La-O	
	849.86	3143.22	3d _{3/2}	La-O	
	852.09	4189.21	3d _{3/2}	La-O _x	
	854.91	4640.21	3d _{3/2}	La-O	
Pr	948.0	10042.3		3d 5/2	84.7
	953.7	17390.0	3+		
	958.42	3150.3	4+		
	966.6	5631.2		3d 3/2	
	972.8	13721.4	3+		
	977.48	7626.3	4+		
Y	155.96	5685.1	3d _{5/2}	Y 3+	
	157.88	38.4	3d _{5/2}		
	158.61	1190.41	3d _{3/2}		
	160.01	1054.65	3d _{3/2}		
O	529.48	34565.66	O _L	O _V +O _H	0.404
	530.89	16482.92	O _V		
	532.03	6914.16	O _H		

Tablica D7. Rezultati XPS analize za spojeve korištene za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila te proizvodnju vodika za elemente (a) Ce, (b) Pr, (c) O.

(a)

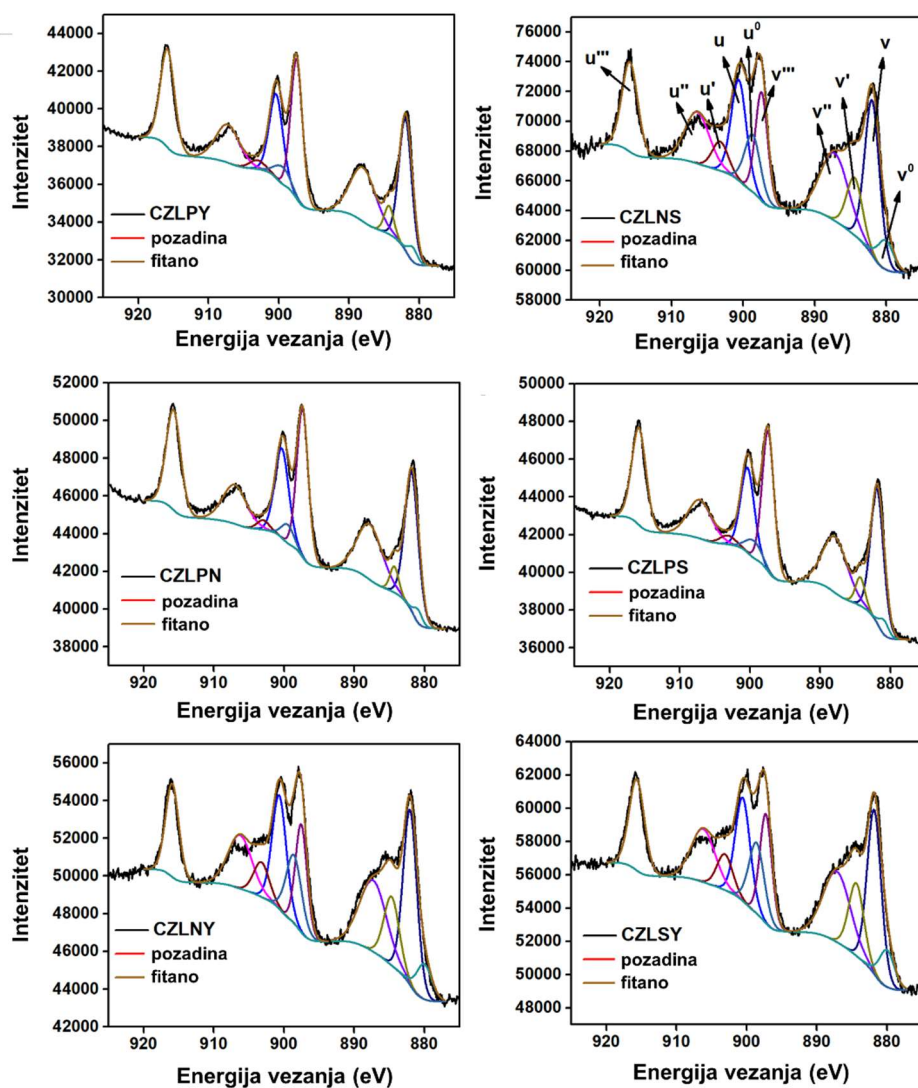
Spoj	Ce	Pozicija (eV)	Površina	Elektronsko stanje	Asignacija i omjer	
CLPEY	v	882	9579.4	4+ 3d _{5/2}	u/v	0.71
	v ^I	886.7	4825	3+ 3d _{5/2}	u ^I /v ^I	0.15
	v ^{II}	889.5	4591.5	4+ 3d _{5/2}	u ^{II} /v ^{II}	0.51
	v ^{III}	897.3	10188.4	4+ 3d _{5/2}	u ^{III} /v ^{III}	0.71
	u	900.6	6792.3	4+ 3d _{3/2}	[Ce3+]	11.90%
	u ^I	906.1	713.2	3+ 3d _{3/2}		
	u ^{II}	909.6	2322.4	4+ 3d _{3/2}		
CZLPY	v	881	11080.8	4+ 3d _{5/2}	u/v	0.64
	v ^I	884.6	5803.3	3+ 3d _{5/2}	u ^I /v ^I	0.71
	v ^{II}	887.8	4739.9	4+ 3d _{5/2}	u ^{II} /v ^{II}	0.58
	v ^{III}	896.5	9050.4	4+ 3d _{5/2}	u ^{III} /v ^{III}	0.74
	u	899.7	7045	4+ 3d _{3/2}	[Ce3+]	19.30%
	u ^I	903.8	4096.1	3+ 3d _{3/2}		
	u ^{II}	907.1	2730.7	4+ 3d _{3/2}		
CZLGY	v	882.1	4721.5	4+ 3d _{5/2}	u/v	0.58
	v ^I	887	2500	3+ 3d _{5/2}	u ^I /v ^I	0.29
	v ^{II}	889.4	1666.7	4+ 3d _{5/2}	u ^{II} /v ^{II}	1.09
	v ^{III}	897.6	4587.7	4+ 3d _{5/2}	u ^{III} /v ^{III}	0.61
	u	900.5	2719.1	4+ 3d _{3/2}	[Ce3+]	14.90%
	u ^I	903.8	713.2	3+ 3d _{3/2}		
	u ^{II}	906.9	1812.7	4+ 3d _{3/2}		
CLPEG	v	882.1	9855.7	4+ 3d _{5/2}	u/v	0.67
	v ^I	886.9	6570.5	3+ 3d _{5/2}	u ^I /v ^I	0.54
	v ^{II}	890.1	4360.8	4+ 3d _{5/2}	u ^{II} /v ^{II}	0.55
	v ^{III}	897.5	9916.1	4+ 3d _{5/2}	u ^{III} /v ^{III}	0.66
	u	899.8	6610.7	4+ 3d _{3/2}	[Ce3+]	20.40%
	u ^I	905.9	3566.7	3+ 3d _{3/2}		
	u ^{II}	909	2377.8	4+ 3d _{3/2}		
CLPGY	v	882.1	8359.9	4+ 3d _{5/2}	u/v	0.7
	v ^I	887.3	5573.3	3+ 3d _{5/2}	u ^I /v ^I	0.7
	v ^{II}	890.5	2673.9	4+ 3d _{5/2}	u ^{II} /v ^{II}	0.67
	v ^{III}	897.4	8387.5	4+ 3d _{5/2}	u ^{III} /v ^{III}	0.73
	u	900.7	5878.6	4+ 3d _{3/2}	[Ce3+]	22.20%
	u ^I	906.2	3919.1	3+ 3d _{3/2}		
	u ^{II}	909.7	1782.6	4+ 3d _{3/2}		
	u ^{III}	915.9	6141.9	4+ 3d _{3/2}		

(b)

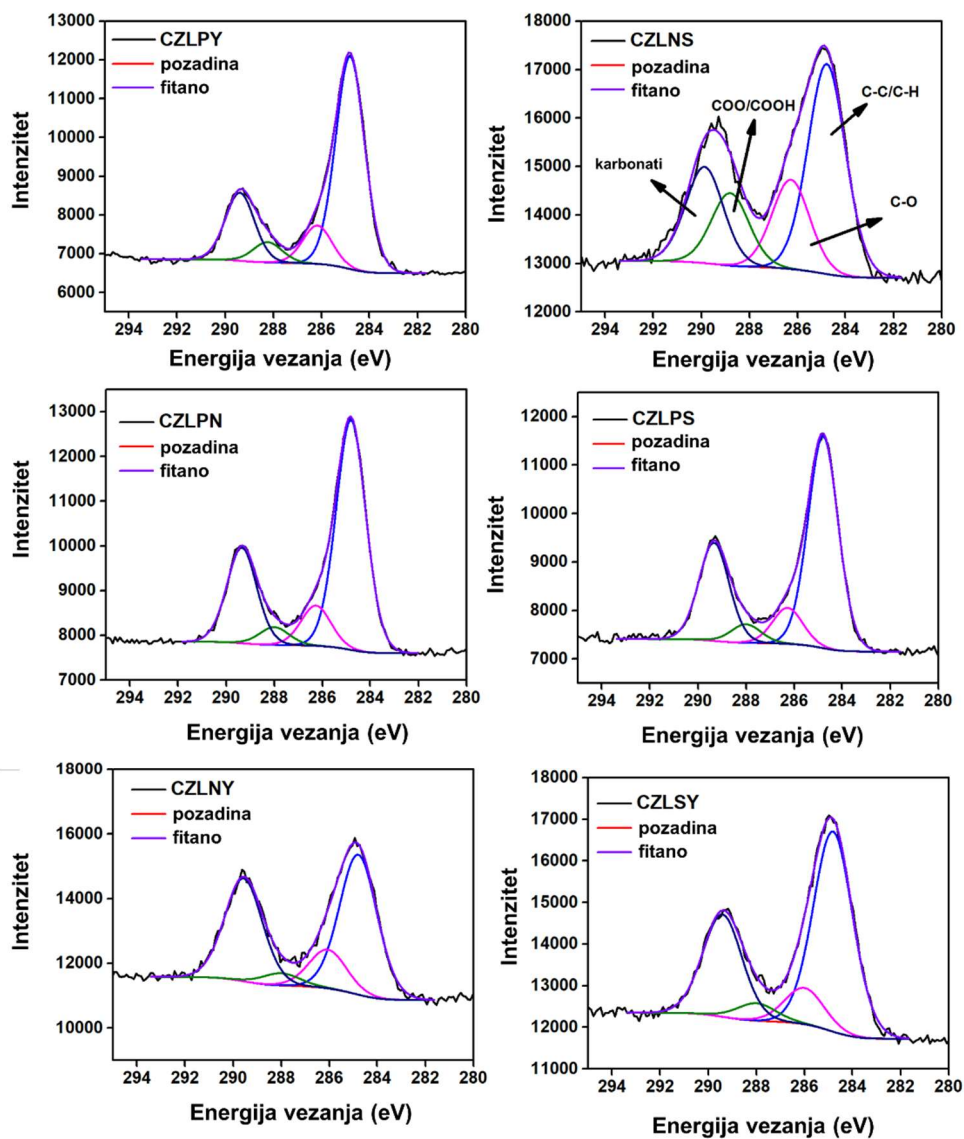
Spoj	Pr	Pozicija (eV)	Površina	Elektronsko stanje	Pr 3+ (%)
CLPEY	1	948.05	6599.6		76.3
	2	953.64	11428	3+ 3d _{5/2}	
	3	958.36	3547	4+ 3d _{5/2}	
	4	966.34	4206.8		
	5	972.47	14725	3+ 3d _{3/2}	
	6	977.35	5904.4	4+ 3d _{3/2}	
CZLPY	1	947.95	10042		84.7
	2	953.73	17390	3+ 3d _{5/2}	
	3	958.42	3150.3	4+ 3d _{5/2}	
	4	966.59	5631.2		
	5	972.78	13721	3+ 3d _{3/2}	
	6	977.48	7626.3	4+ 3d _{3/2}	
CLPEG	1	948.12	3954.7		77.3
	2	953.74	7195.9	3+ 3d _{5/2}	
	3	958.71	2103.9	4+ 3d _{5/2}	
	4	966.38	2921.7		
	5	972.46	10435	3+ 3d _{3/2}	
	6	977.91	4520.3	4+ 3d _{3/2}	
CLPGY	1	947.86	6519.1		76.3
	2	953.51	11390	3+ 3d _{5/2}	
	3	958.53	3529.7	4+ 3d _{5/2}	
	4	966.11	5140		
	5	972.48	16718	3+ 3d _{3/2}	
	6	977.84	7234.5	4+ 3d _{3/2}	

(c)

Spoj	O1s	Pozicija (eV)	Površina	Asignacija	OV+OH
CLPEY	1	530.05	62196.3	O _L	0.248
	2	531.33	13099.1	O _V	
	3	532.31	7443.3	O _H	
CZLPY	1	529.48	34566	O _L	0.404
	2	530.89	16483	O _V	
	3	532.03	6914.2	O _H	
CZLGY	1	530.37	61841.8	O _L	0.262
	2	531.52	13259.2	O _V	
	3	532.55	8714.3	O _H	
CLPEG	1	530.01	61337.6	O _L	0.266
	2	531.27	14184.5	O _V	
	3	532.23	8048.7	O _H	
CLPGY	1	530.01	61337.6	O _L	0.291
	2	531.31	17174.5	O _V	
	3	532.23	8048.7	O _H	



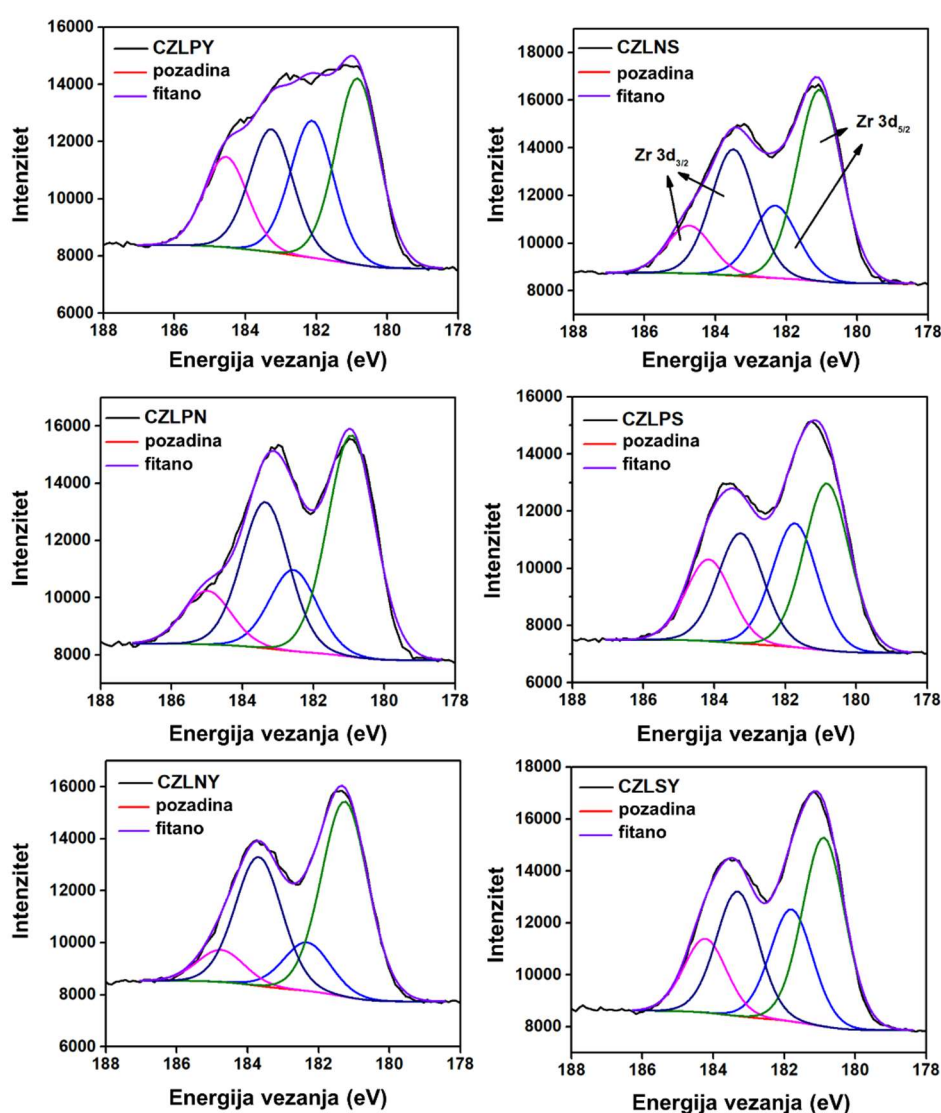
Slika D9. Visokorezolcijski Ce 3d spektri spojeva CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY i CZLSY.



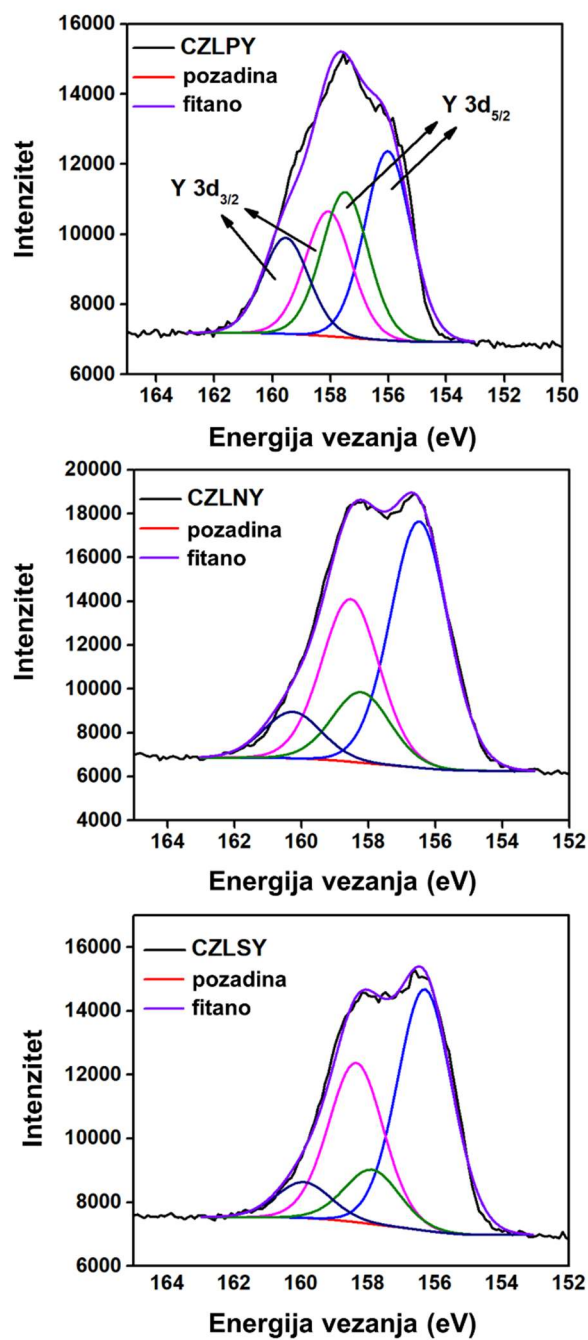
Slika D10. Visokorezolucijski $C\ 1s$ spektri za spojeve CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY i CZLSY

Tablica D8. Izračunati relativni % Ce^{3+} , Pr^{3+} i O_{ads} u odnosu na ukupnu površinu za spojeve korištene za redukciju CO_2 .

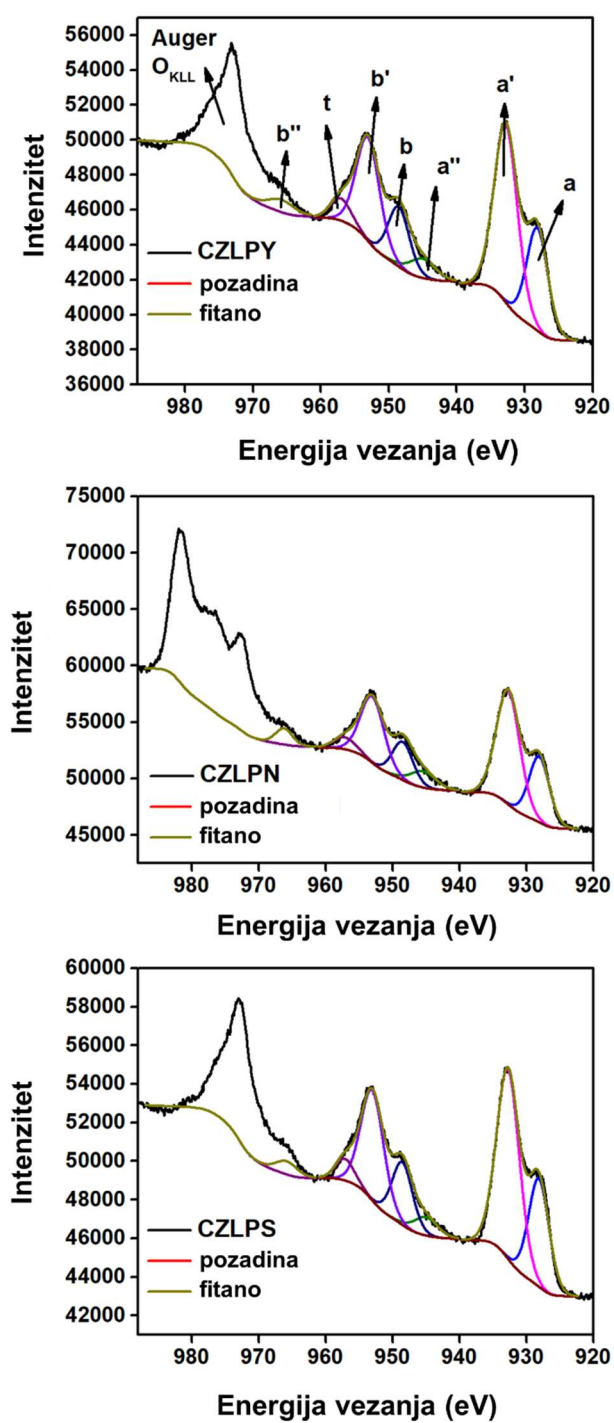
Spoj	Rel. % Ce^{3+}	Rel. % Pr^{3+}	Rel. % O_{ads}
CZLPY	7,5	0,6	33,1
CZLNS	21,1	-	37
CZLPN	6,1	0,4	41,6
CZLPS	7,4	0,6	30,1
CZLNY	18,3	-	26,9
CZLSY	20,6	-	31,5



Slika D11. Visokorezolucijski Zr 3d spektri za spojeve CZLPY, CZLNS, CZLPN, CZLPS, CZLNY te CZLSY.



Slika D12. Visokorezolucijski Y 3d spektri za spojeve CZLPY, CZLNY i CZLSY.



Slika D13. Visokorezolucijski Pr 3d spektri za spojeve CZLPY, CZLPN i CZLPS.

Tablica D9. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Uvjeti reakcije: 1 mmol benzaldehida, 2 mL acetonitrila, 0,5 mmol DPPA, 5 % katalizatora CZLPY, temperatura refluksa 24 h.

Spoj	Aditiv	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
—	—	—	—
CZLPY	—	11	30
—	DPPA	10	20
CZLPY	DPPA	80	49

Tablica D10. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Provjera reakcijske temperature.

Temperatura reakcije (°C)	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
10	15	16
20	35	15
30	55	20
Refluks	80	49

Tablica D11. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Provjera primijenjenog otapala.

Otapalo	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
1,2-diklorometan	80	49
DMSO	12	40
DMF	—	—
Acetonitril	75	52
Heptan	—	—
EtOAc	4	60
EtOH	1	70
EtOAc : EtOH 3:1	15	100

Tablica D12. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Provjera reakcijske temperature (u acetonitrilu).

Temperatura reakcije (°C)	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
25	20	15
40	35	18
55	59	19
Refluks	75	52

Tablica D13. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Provjera udjela katalizatora.

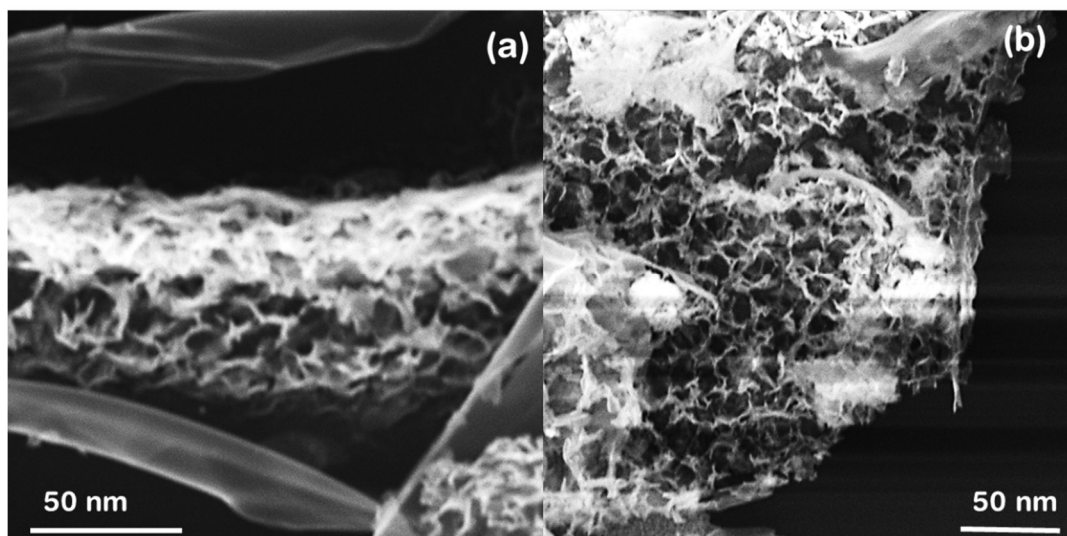
Udio katalizatora (mo l%)	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
1.25	30	91
2.5	50	88
5	90	90
10	93	61

Tablica D14. Izravna konverzija benzaldehida u benzil. Pregled primijenjenih katalizatora.

Katalizator	Pretvorba benzaldehida (%)	Selektivnost prema benzilu (%)
CZLPY	90	90
CZEYG	60	87
CZLPG	40	88
CZLEY	25	84
CeO ₂	23	85
La ₂ O ₃	20	86
ZrO ₂	41	95
Eu ₂ O ₃	—	—
Y ₂ O ₃	—	—
CeO ₂ :La ₂ O ₃ 1:1	24	84
CeO ₂ :ZrO ₂ 1:1	48	86
ZrO ₂ :La ₂ O ₃ 1:1	43	88
CeO ₂ :La ₂ O ₃ :ZrO ₂ 1:1:1	45	89

Tablica D15. *Reakcije oksidativnog spajanja različitih aldehida koje potiče katalizator CZLPY.*

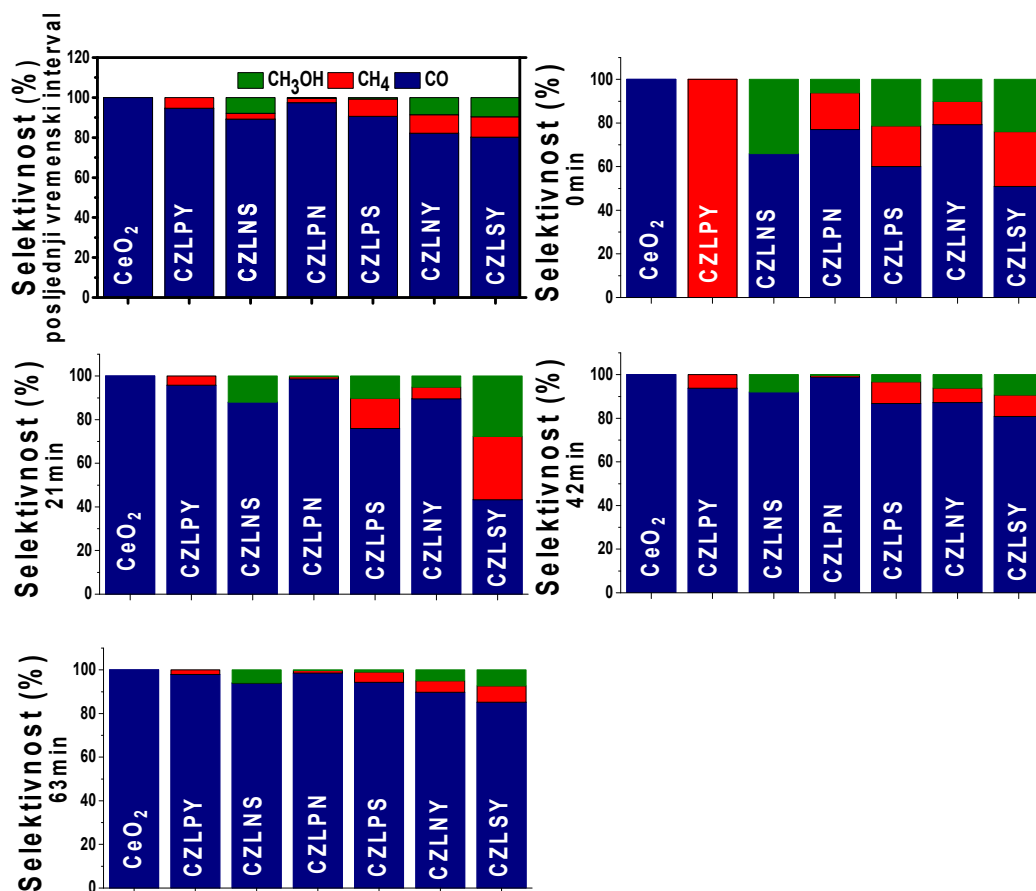
Aldehidi	Produkt	Pretvorba aldehida (mol%)	Iskorištenje reakcije (mol%)
Acetaldehid	Diacetil	80	70
Propionaldehid	3,4-Heksandion	76	68
Butiraldehid	4,5-oktandion	71	61
Benzaldehid	Benzil	90	81
Furfural	Furil	73	66
Vanilin	1,2-Bis-Benzo(1,3)diioksol-5-il-etan-1,2-dion	67	60



Slika D14. SEM snimka uzorka CZLPY nakon (a) razgradnje metilenskog modrila i (b) 2 sata proizvodnje vodika.

Tablica D16. Ukupni rezultati fotokatalitičke hidrogenacije CO_2 korištenjem visokoentropijskih oksida kao katalizatora.

Spoj	Pretvorba (%)	Selektivnost (%)		
		CO	CH ₄	CH ₃ OH
CeO ₂	6.6	100	0	0
CZLPY	7.4	94.6	5.4	0
CZLNS	29.7	91.6	0.3	8.1
CZLPN	7.9	97.4	2.2	0.4
CZLPS	9.2	90.6	8.8	0.6
CZLNY	19.3	82.1	9.3	8.6
CZLSY	20.3	80.2	10.2	9.6



Slika D15. Selektivnost visokoentropijskih oksida prema produktima u različitim vremenskim intervalima.

Tablica D17. *Ukupni rezultati fotokatalitičke hidrogenacije CO₂ primjenom oksida uz postupno uvođenje entropije kao katalizatora.*

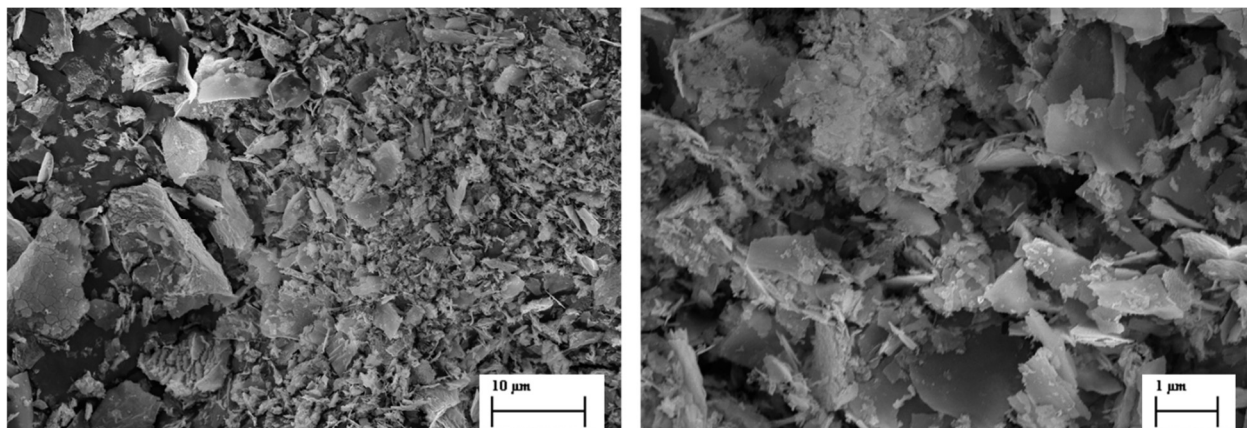
Spoj	Pretvorba (%)	Selektivnost (%)		
		CO	CH ₄	CH ₃ OH
CeO ₂	6.6	100	0	0
O ₂	29.7	91.6	0.3	8.1
Ce _{0.25} Zr _{0.25} La _{0.25} Nd _{0.25} O _{2-δ}	18.2	99.83	0.15	0.02
Ce _{0.25} Zr _{0.25} La _{0.25} Sm _{0.25} O _{2-δ}	17.2	99.68	0.17	0.15
Ce _{0.2} Zr _{0.2} La _{0.2} Nd _{0.4} O _{2-δ}	21.7	88.59	8.69	2.72
Ce _{0.2} Zr _{0.2} La _{0.2} Sm _{0.4} O _{2-δ}	21.7	86.53	7.72	5.75

Tablica D18. *Izračunato prostorno-vremensko iskorištenje (STY) katalitičke reakcije hidrogenacije CO₂.*

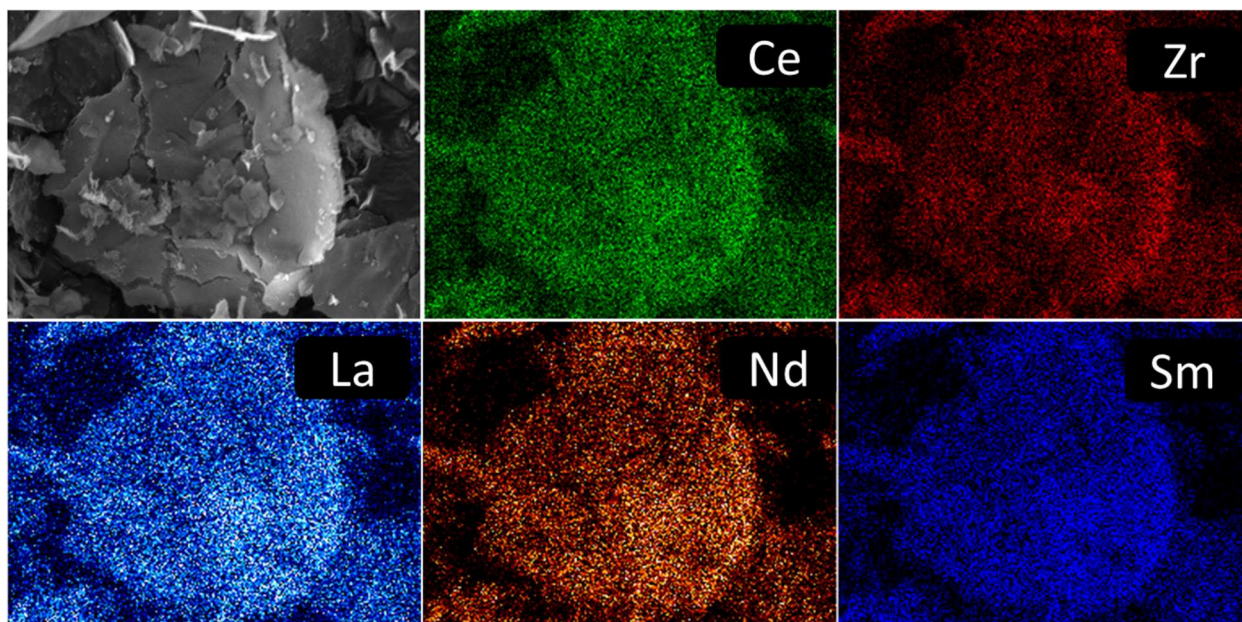
<i>i</i> (moli/kg _{cath})	CO	CH ₄	CH ₃ OH
Spoj			
CeO ₂	2.65	0	0
CZLPY	2.81	0.16	0
CZLNS	10.93	0.04	0.97
CZLPN	3.09	0.07	0.13
CZLPS	3.35	0.32	0.02
CZLNY	6.37	0.72	0.67
CZLSY	6.54	0.83	0.78
Ce _{0.25} Zr _{0.25} La _{0.25} Nd _{0.25} O _{2-δ}	7.30	0.01	0
Ce _{0.25} Zr _{0.25} La _{0.25} Sm _{0.25} O _{2-δ}	6.89	0.01	0.01
Ce _{0.2} Zr _{0.2} La _{0.2} Nd _{0.4} O _{2-δ}	7.54	0.67	0.5
Ce _{0.2} Zr _{0.2} La _{0.2} Sm _{0.4} O _{2-δ}	7.72	0.76	0.24

Tablica D19. *Kristalografski podaci dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem za uzorak O2 nakon katalitičke reakcije, u usporedbi sa sintetiziranim CZLNS.*

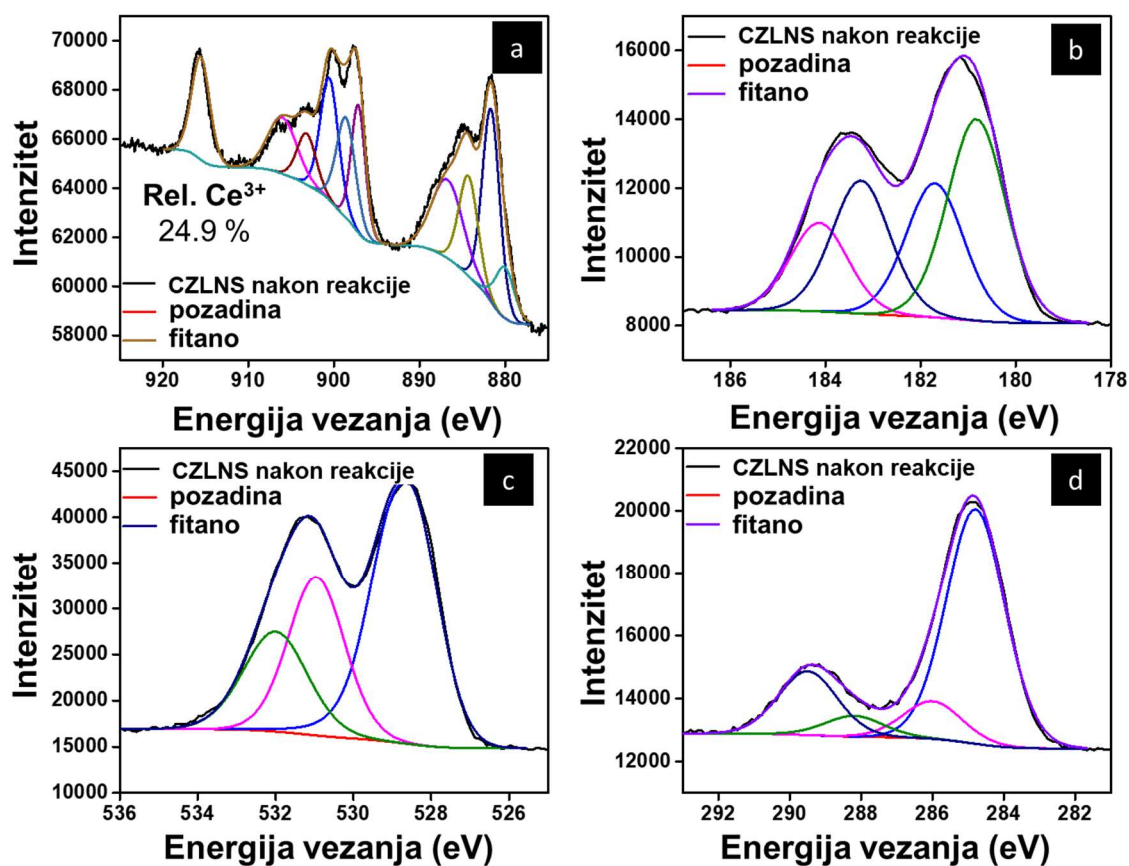
Spoj	CZLNS	CZLNS nakon reakcije
Prostorna grupa	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
Kristalni sustav	Cubic	Cubic
Raspon prikupljenih podataka	20 – 100°	20 – 100°
Fazni sastav (wt %)	100	100
<i>Z</i>	8	8
Parametri kristalne rešetke <i>a</i> (Å)	5.5234 (2)	5.5006 (2)
Volumen jedinične ćelije (Å ³)	168.5 (6)	166.4 (6)
Računata gustoća (g/cm ³)	6.508	6.589
Broj utočnjenih parametara	14	14
Prosječna veličina kristalita (nm)	4 (1)	9 (1)
Prosječna mikrodeformacija (%)	0.9338 (4)	0.3890 (1)
<i>R_B</i> (%)	1.57	4.21
<i>R_p</i> ; <i>R_{wp}</i> ; <i>R_c</i> (%)	13.7, 10.7, 10.5	18.0, 11.7, 9.93
<i>GoF</i>	1.01	1.18



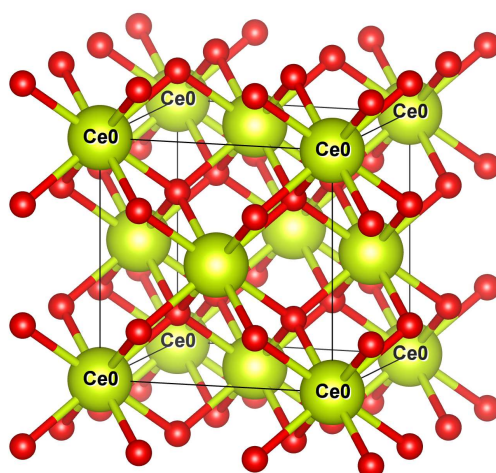
Slika D16. SEM slike uzorka CZLNS nakon katalitičke reakcije hidrogenacije CO_2 pri različitim povećanjima.



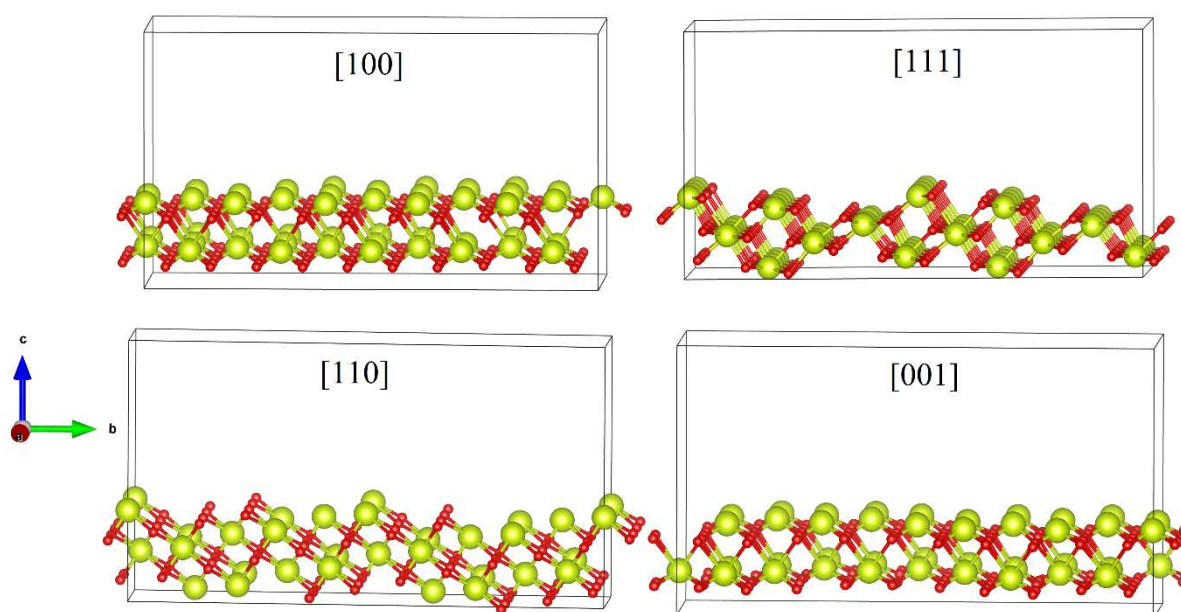
Slika D17. EDX mapiranje nakon katalitičke reakcije hidrogenacije CO_2 .



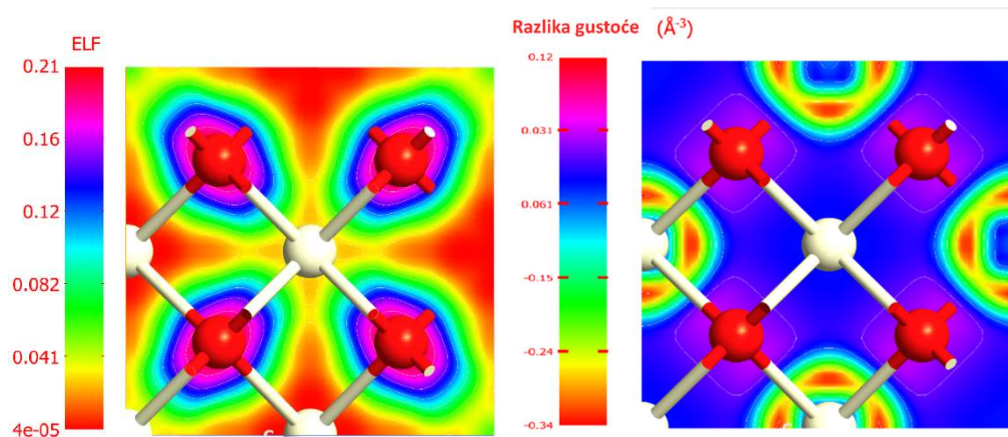
Slika D18. Dekonvoluirani visokorezolucijski spektri za spoj CZLNS nakon katalitičke reakcije hidrogenacije CO₂.



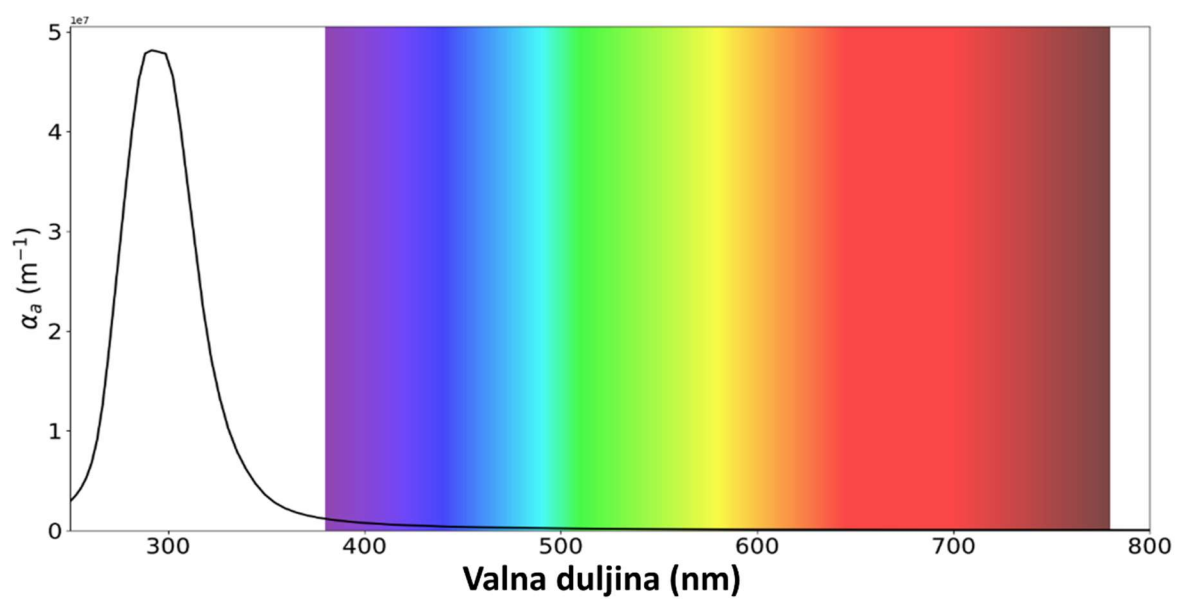
Slika D19. Jedinična ćelija CeO_2 .



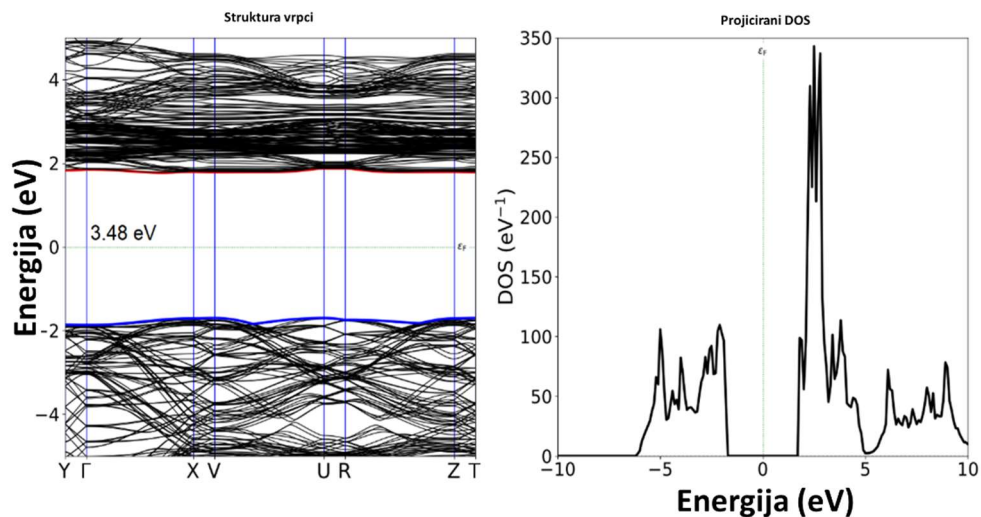
Slika D20. Optimizirane ploče od $1 \times 5 \times 1$ CeO_2 duž smjera $[100]$, $[111]$, $[110]$ i duž $[001]$. Žuti obojeni su atomi Ce, a crveni O.



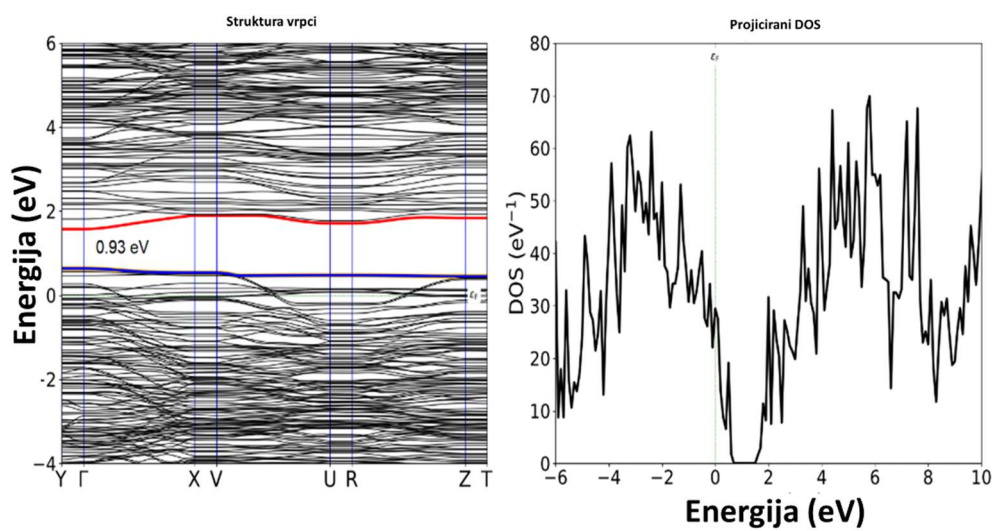
Slika D21. Funkcija lokalizacije elektrona i mapa gustoće razlike elektrona jedinične ćelije CeO_2 .



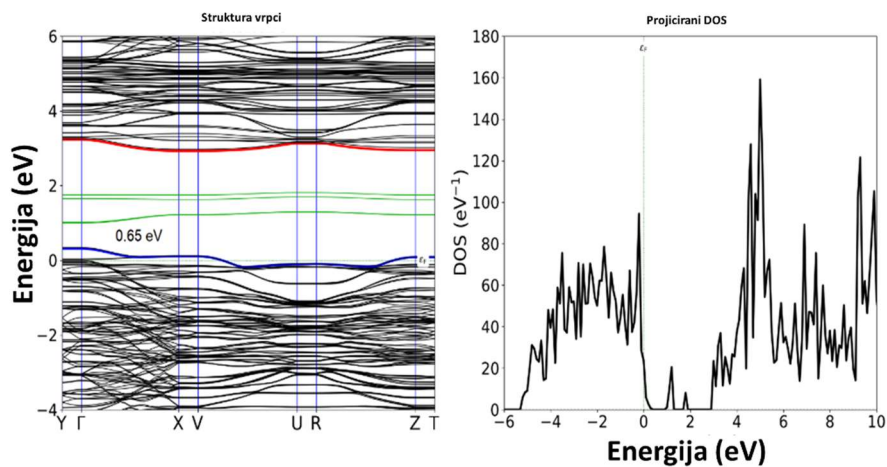
Slika D22. Simulirani UV-vis spektar jedinične ćelije CeO_2 .



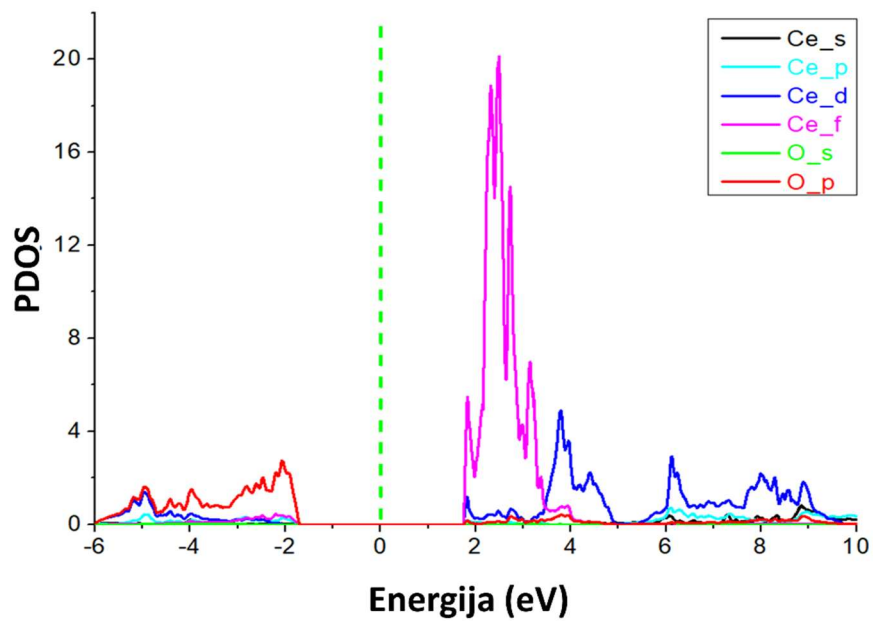
Slika D23. Simulirana vrpčasta struktura zajedno s PDOS dijagramom $1 \times 5 \times 1$ CeO_2 .



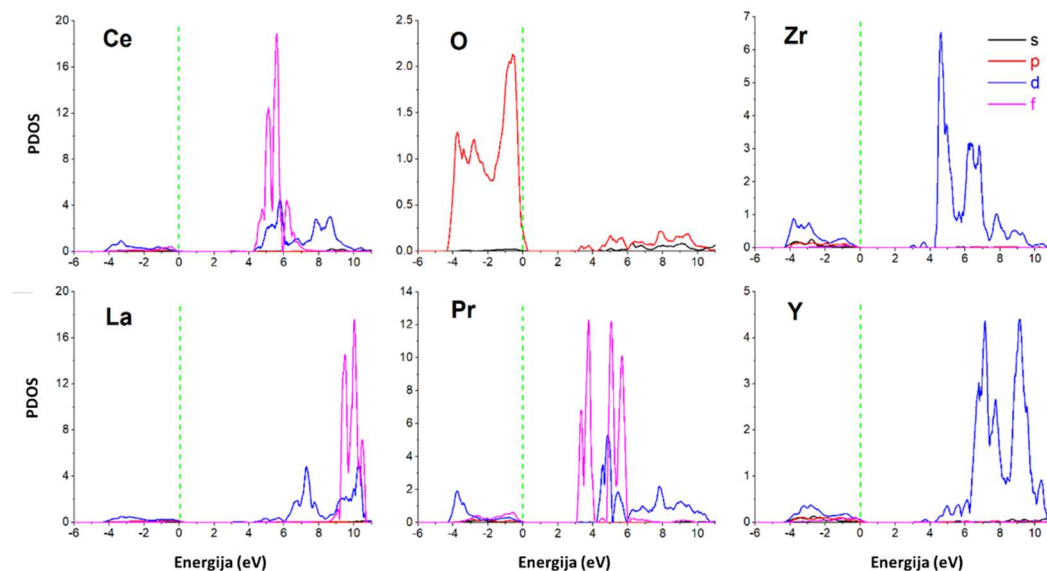
Slika D24. Simulirana vrpčasta struktura zajedno s PDOS dijagramom Modela 1.



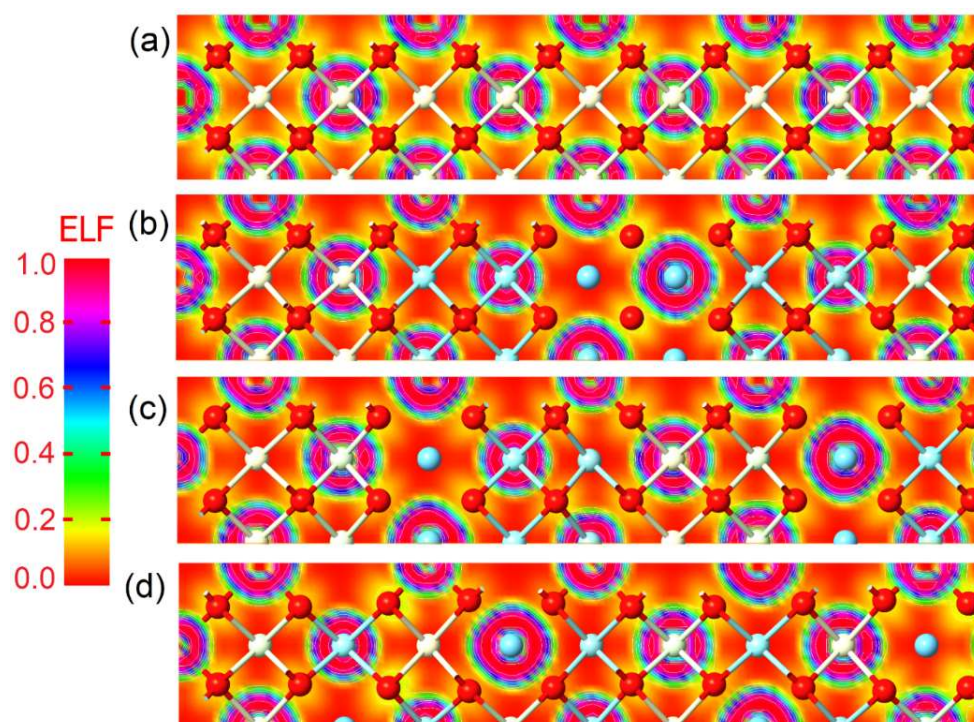
Slika D25. Simulirana vrpčasta struktura zajedno s PDOS dijagramom Modela 2.



Slika D26. PDOS Ce i O u $1 \times 5 \times 1 \text{CeO}_2$, gdje je Fermijeva energija (zelena isprekidana linija) postavljena na nulu.



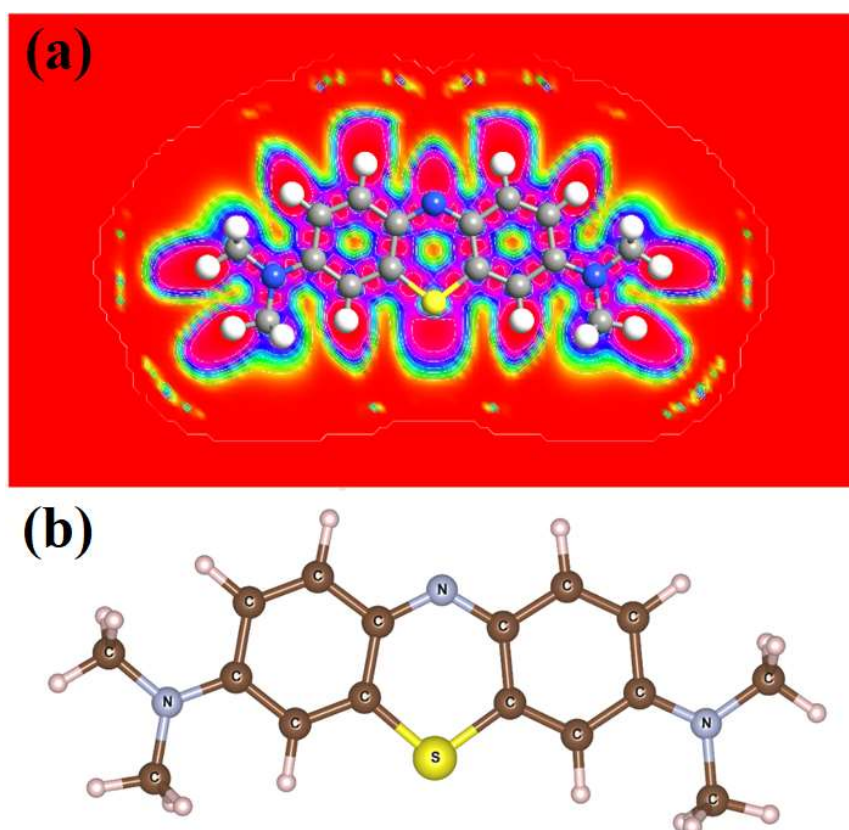
Slika D27. Orbitalni doprinos Ce, O, Zr, La, Pr i Y stvaranju PDOS za CZLPY. Fermijeva energija (zelena isprekidana linija) postavljena je na nulu.



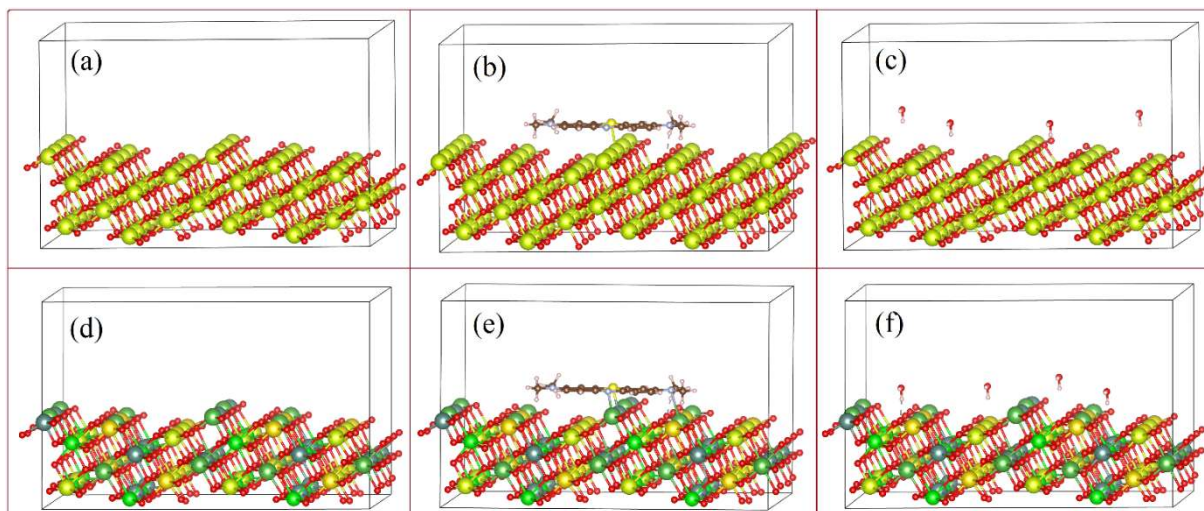
Slika D28. Mapa funkcije lokalizacije elektrona $1 \times 5 \times 1$ CeO_2 (a), model 1 (b), model 2 (c) i model 3 CZLPY (d).

Tablica D20. DFT ukupna energija CeO₂ površina duž smjera [001], [110], [100] i [111].

Ploča	Broj atoma	Ukupna relativna energija (eV)
CeO ₂ (001)	120	77148.66853
CeO ₂ (110)	120	77182.79248
CeO ₂ (100)	120	77147.98710
CeO ₂ (111)	120	77191.13745



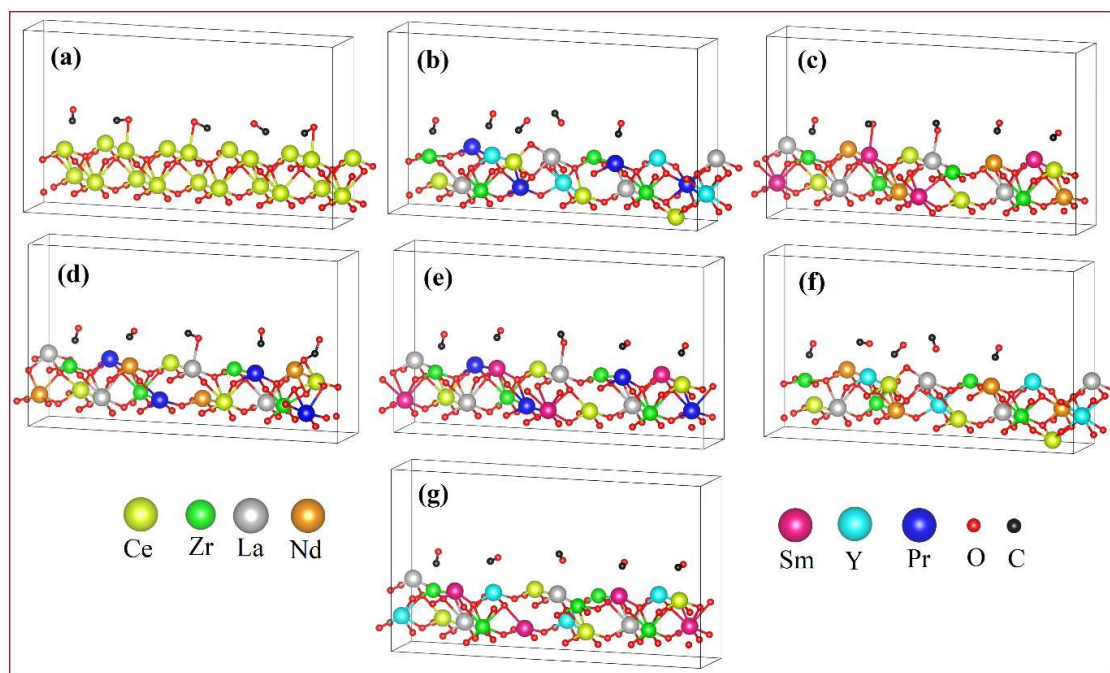
Slika D29. ELF i optimizirana geometrijska molekularna struktura MB boje.



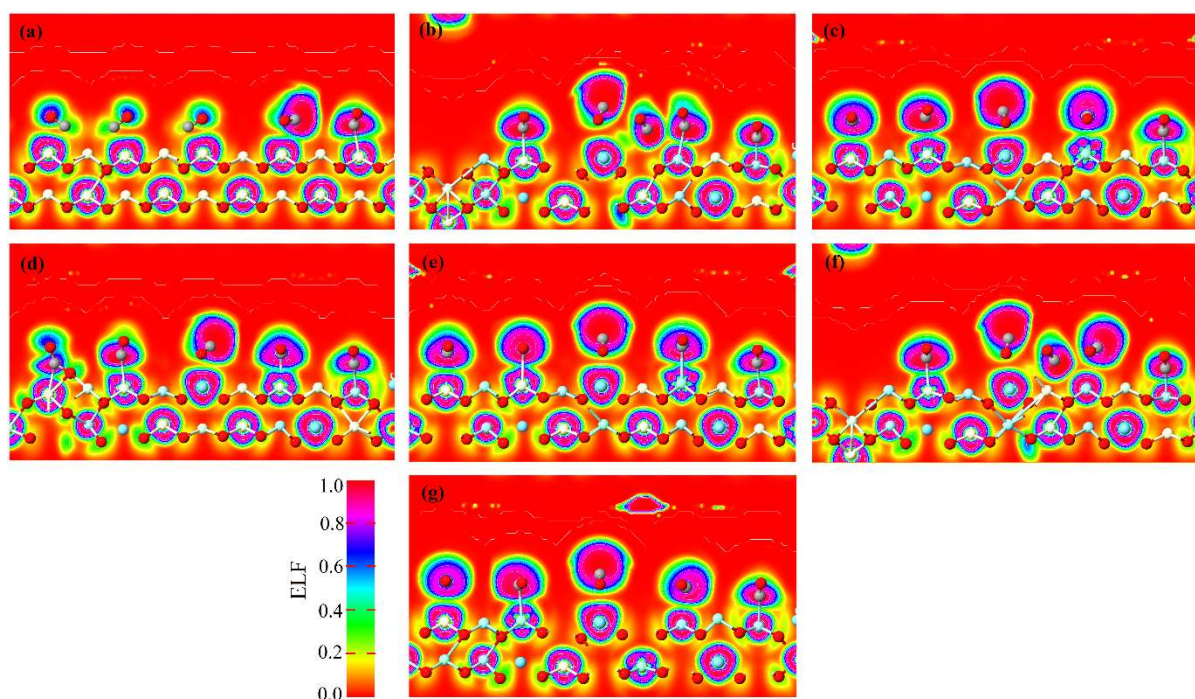
Slika D30. Relaksirana geometrija (a) $1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$, (b) $1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$ @MB, (c) $1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$ @ H_2O , (d) $1 \times 5 \times 1$ CZLPY(111), (e) $1 \times 5 \times 1$ CZLPY(111) @MB, i (f) $1 \times 5 \times 1$ CZLPY(111)@ H_2O .

Tablica D21. Energija adsorpcije (eV) po vodi i po molekuli MB preko netaknutih $1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$ i $1 \times 5 \times 1$ CZLPY (111)

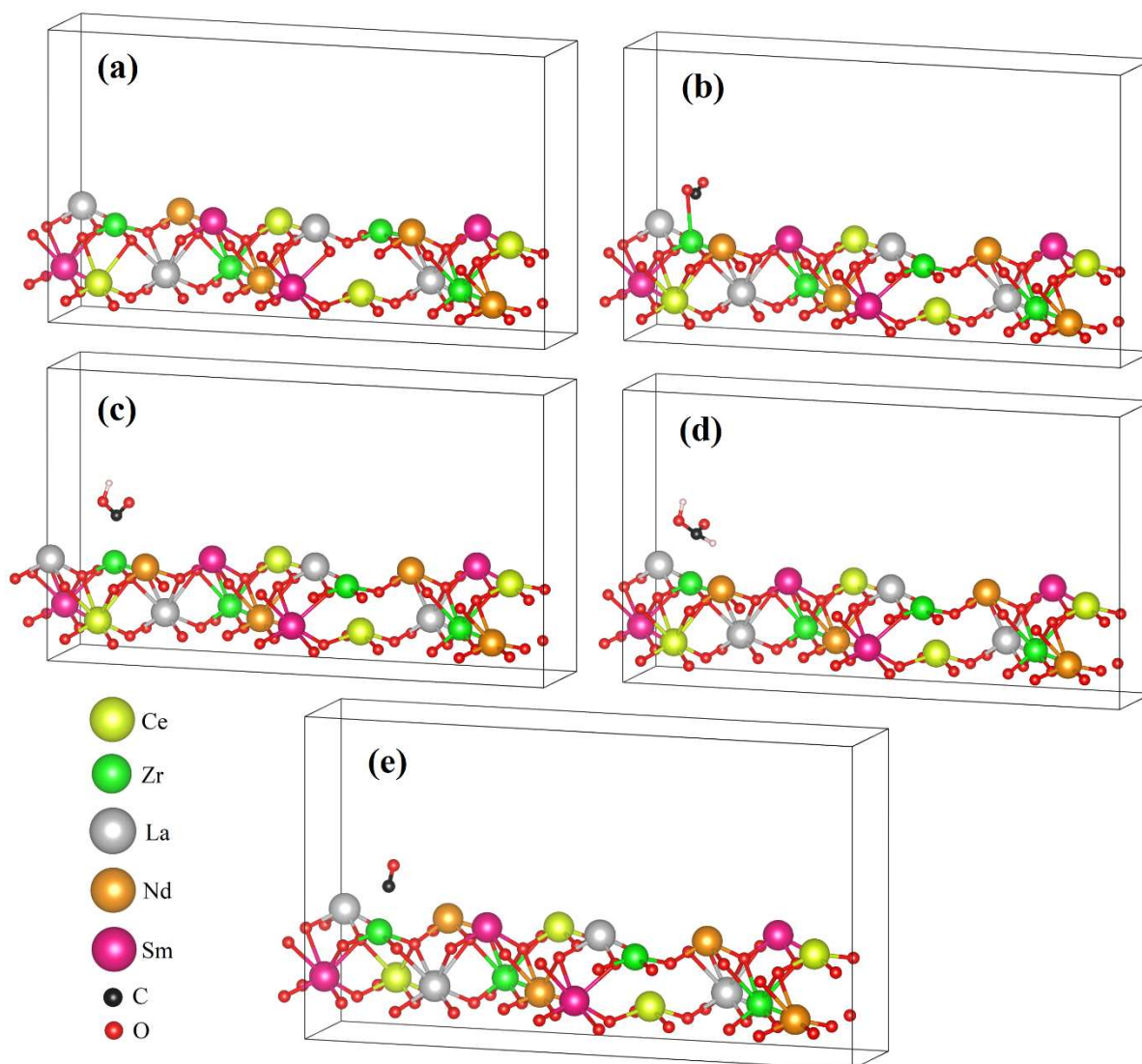
Vrsta	E_{ad} (eV)
$1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$ @MB	-1.13
$1 \times 5 \times 1$ $\text{CeO}_2(111)$ @ H_2O	-0.67
$1 \times 5 \times 1$ CZLPY (111) @MB	-2.31
$1 \times 5 \times 1$ CZLPY (111) @ H_2O	-1.32



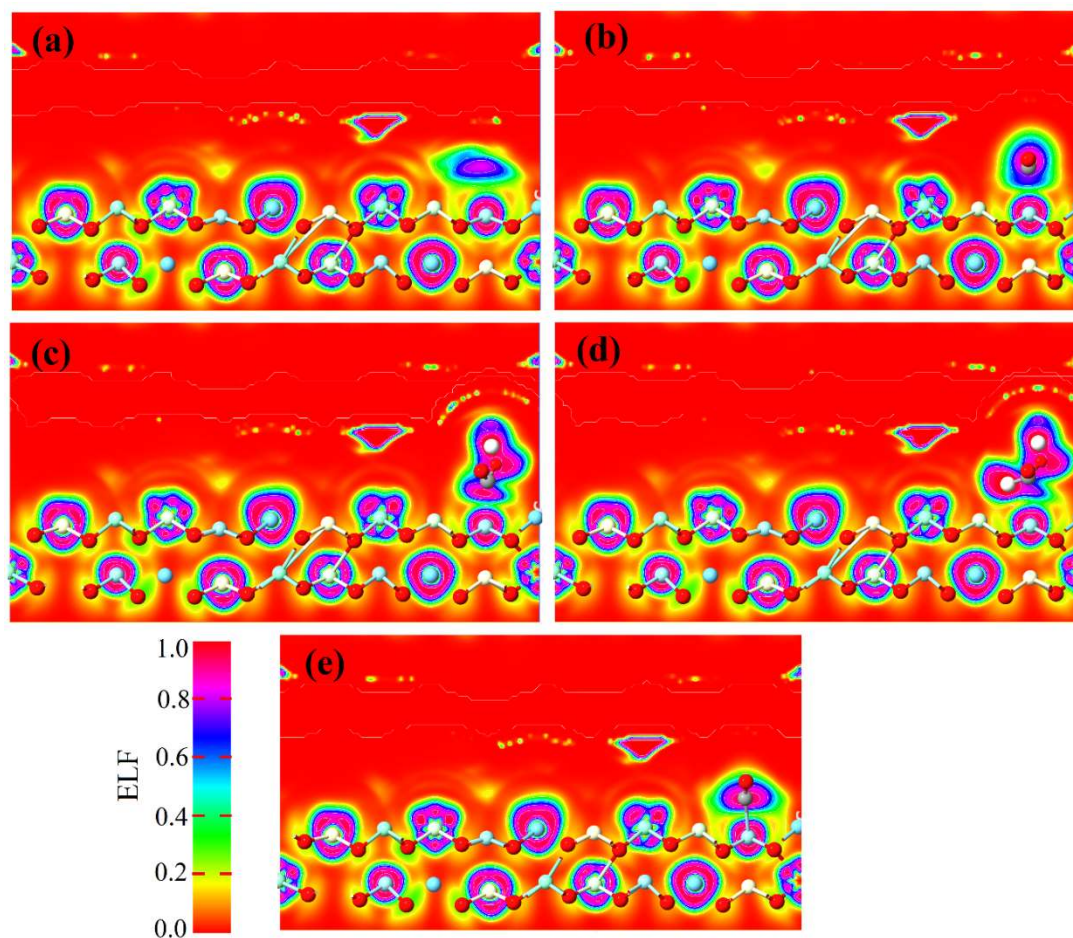
Slika D31. Optimizirane geometrijske strukture $CeO_2@CO$ (a), $CZLPY@CO$ (b), $CZLNS@CO$ (c) $CZLPN@CO$ (d), $CZLPS@CO$ (e), $CZLNY@CO$ (f) i $CZLSY@CO$ (g).



Slika D32. ELF od $CeO_2@CO$ (a), $CZLPY@CO$ (b), $CZLNS@CO$ (c) $CZLPN@CO$ (d), $CZLPS@CO$ (e), $CZLNY@CO$ (f) i $CZLSY@CO$ (g).



Slika D33. Optimizirane geometrijske strukture CZLNS (a), CZLNS@CO₂ (b), CZLNS@COOH (c), CZLNS@HCOOH (d) i CZLNS@CO (e).



Slika D34. Funkcije lokalizacije elektrona za CZLNS (a), CZLNS@CO₂ (b), CZLNS@COOH (c), CZLNS@HCOOH (d) i CZLNS@CO (e).

Tablica D22. DFT calculated adsorption energies of CO₂RR intermediates.

Vrsta	Energija adsorpcije (eV)
CO ₂	-1.74
COOH	-2.34
HCOOH	-1.6
CO	-0.76

§ 9. ŽIVOTOPIS

Dalibor Tatar rođen je 4. veljače 1994. u Osijeku. Sveučilišni preddiplomski i diplomski studij kemije završio je na Odjelu za kemiju Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, preddiplomski 2017., a diplomski studij 2019. godine. Tijekom studija aktivno je sudjelovao u studentskim aktivnostima. Diplomirao je 18.listopada 2019. izradivši diplomski rad uz mentorstvo prof. dr. sc. Berislava Markovića. U sklopu izrade diplomskog rada stjecao je dodatna znanja o kemiji materijala te iskustvo u radu s instrumentalnim metodama analize. Poslijediplomski doktorski studij kemije na Sveučilištu u Zagrebu upisao je akademske godine 2019/2020, a 01. veljače 2020. godine zaposlio se kao asistent na Odjelu za kemiju Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ “, pod mentorstvom prof. dr. sc. Igor Đerđa, ujedno i voditelja projekta. Osim rada na znanstvenim istraživanjima, u svojstvu asistenta održavao je seminarsku nastavu iz kolegija Opća Fizika 1, Opća Fizika 2, Kemija atmosfere te praktikumsku nastavu iz kolegija Praktikum fizikalne kemije 2. U sklopu dokorskog studija te u sklopu radnog mjesta asistenta na Odjelu za kemiju Sveučilišta u Osijeku stječe dodatna znanja u području kemije materijala te aktivno sudjeluje na znanstvenim usavršavanjima u inozemstvu gdje stječe kompetencije i znanja u području heterogene katalize. Autor je na 9 objavljenih znanstvenih radova indeksiranih u bazama podataka Scopus i Web of Science. Aktivno i pasivno je sudjelovao na 32 domaćih i međunarodnih konferencija te kao neposredni voditelj sudjelovao je u izradi 3 završna te 2 diplomska rada.

Objavljeni znanstveni radovi (CC časopisi):

1. **Tatar, Dalibor**; Ullah, Habib; Yadav, Mohit; Kojčinović, Jelena; Šarić, Stjepan; Szenti, Imre; Skalar, Tina; Finšgar, Matjaž; Tian, Mi; Kukovecz, Ákos; Kónya, Zoltán; Sági, András; Djerdj, Igor. *High-Entropy Oxides: A New Frontier in Photocatalytic CO_2 Hydrogenation*, ACS Applied Materials & Interfaces, **16** (2024), 29946-29962, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c00478>.
2. Strelec, Ivica; Peranović, Katarina; Ostojčić, Marta; Aladić, Krunoslav; Pavlović, Hrvoje; Đerđ, Igor; **Tatar, Dalibor**; Maravić, Nikola; Skoko, Željko; Budžaki, Sandra.

Eggshell waste transformation to calcium chloride anhydride as food-grade additive and eggshell membranes as enzyme immobilization carrier, Green Processing and Synthesis, **13** (2024), 20230254,

doi: <https://doi.org/10.1515/gps-2023-0254>.

3. Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Šarić, Stjepan; Bartus Pravda, Cora; Mavrič, Andraž; Arčon, Iztok; Jagličić, Zvonko; Mellin, Maximilian; Einert, Marcus; Altomare, Angela; Caliandro, Rocco; Kukovecz, Akos; Hoffmann, Jan Philipp; Djerdj, Igor. *Resolving a structural issue in cerium-nickel-based oxide: a single compound or a two-phase system?*, Dalton transactions, **53** (2024), 2082-2097, doi: <https://doi.org/10.1039/D3DT03280A>.
4. Vrdoljak, Ivan; Brdarić, Jelena; Rupčić, Slavko; Marković, Berislav; Miličević, Ivana; Mandrić, Vanja; Varevac, Damir; **Tatar, Dalibor**; Filipović, Nikolina; Szenti, Imre; Kukovecz, Akos. *The Effect of Different Nanomaterials Additions in Clay-Based Composites on Electromagnetic Transmission*, Materials, **15** (2022), 1799119, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15155115>.
5. Nundy, Srijita; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra; Mallick, Tapas K.; Meinus, Rafael; Smarsly, Bernd M.; Tahir, Asif Ali; Djerdj, Igor. *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, **6** (2022), 2200067, doi: <https://doi.org/10.1002/adsu.202200067>.
6. Kojčinović, Jelena; Sahu, Manisha; Hajra, Sugato; **Tatar, Dalibor**; Klaser, Teodoro; Skoko, Željko; Jagličić, Zvonko; Sadrollahi, Elaheh; Litterst, Fred Jochen; Kim, Hoe Joon; Djerdj, Igor. *Nanocrystalline triple perovskite compounds $A_3Fe_2BO_9$ ($A = Sr, Ba$; $B = W, Te$) with ferromagnetic and dielectric properties for triboelectric energy harvesting*, Materials Chemistry Frontiers, **6** (2022), 1116-1128, doi: <https://doi.org/10.1039/d1qm01565f>.
7. **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Marković, Berislav; Széchenyi, Aleksandar; Miletić, Aleksandar; Nagy, Sándor; Ziegenheim, Szilveszter; Szenti, Imre; Sapi, Andras; Kukovecz, Ákos; Dinjar, Kristijan; Tang, Yushu; Stenzel, David; Varga, Gabor; Djerdj, Igor. *Sol-Gel Synthesis of Ceria-Zirconia-Based High - Entropy Oxides*

as High-Promotion Catalysts for the Synthesis of 1,2-Diketones from Aldehyde, *Molecules*, **26** (2021), 6115,

doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26206115>.

8. Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Sahu, Manisha; Jagličić, Zvonko; Djerdj, Igor. *Size-Reduction Induced Properties Modifications of Antiferromagnetic Dielectric Nanocrystalline Ba₂NiMO₆ (M = W, Te) Double Perovskites*, *Oxford Open Materials Science*, **1** (2021), itaa003, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itaa003>.
9. Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Hajra, Sugato; Sahu, Manisha; Kim, Sang Jae; Jagličić, Zvonko; Djerdj, Igor. *Nanocrystalline Antiferromagnetic High-κ Dielectric Sr₂NiMO₆ (M = Te, W) with Double Perovskite Structure Type*, *Molecules*, **25** (2020), 3996, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25173996>.

Sudjelovanje na znanstvenim skupovima:

1. Ćorić, Ivan; Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Šrajter Gajdošik, Martina; Kovač-Andrić, Elvira. Sonochemical synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles // 28HSKIKI - Book of Abstracts / Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera (HDKI), 2023. 66-66 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
2. **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Šarić, Stjepan; Yadav, Mohit; Szenti, Imre; Đerđ, Igor. Photocatalytic CO₂ hydrogenation using ceria-based high entropy oxides photocatalysts // 7th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2023, 126-126 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
3. Šarić, Stjepan; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Deak, Cora; Sapi, Andras; Szenti, Imre; Đerđ, Igor. Synthesis and characterization of the rare-earth zirconate pyrochlores, RE₂Zr₂O₇ and the κ-RE₂Zr₂O₈ phases (RE=La, Y, Gd, Pr, Ce and Zr) // 7th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2023, 123-123 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
4. Kojčinović, Jelena; Basara, Roberto; **Tatar, Dalibor**; Ibrahim, Maya; Kaper, Helena; Đerđ, Igor. Photocatalytic activity of nanocrystalline CeNiO₃ perovskite and its entropy-stabilized derivatives towards Azo dyes degradation // ACS Spring 2023, Indianapolis, Sjedinjene Američke Države, 2023 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

5. **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Nundy, Srijita; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra; Tahir, Asif A.; Meinus, Rafael; Smarsly, Bernd M.; Djerdj, Igor. Experimental Validation of Novel Fluorite-Type Rare Earth High-Entropy Oxides for Photocatalytic Water Splitting Applications. // 4th Croatian Microscopy Congress, Poreč, Hrvatska, 2022, 99-100. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
6. Derdj, Igor; **Tatar Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Miletić, Aleksandar; Varga, Gabor. Sol-gel Synthesis of Ceria-Zirconia-Based High-Entropy Oxides as High-Promotion Catalysts for the Synthesis of 1,2-Diketones from Aldehyde. // MRS Spring meeting, Honolulu, Sjedinjene Američke Države, 2022 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
7. Skalar, Tina; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Djerdj, Igor; Marinšek, Marjan. Phase development during calcination process of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ high entropy oxide prepared by citrate-nitrate method. // EPDiC17, Šibenik, Hrvatska, 2022, 139-139 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
8. Brdarić, Jelena; Vrdoljak, Ivan; **Tatar, Dalibor**; Marković, Berislav; Varevac, Damir; Miličević, Ivana; Rupčić, Slavko. Nanomaterial Additives in Clay-Based Composites for the Non-ionizing Radiation Absorption. // 4th International Congress of Chemists and Chemical Engineers of BiH, Sarajevo, Faculty of Science, Sarajevo, 2022, 62-62 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
9. Đerđ, Igor; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Nundy, Srijita; Tahir, Asif A.; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra. Band Gap Engineering in Novel Fluorite-Type Rare Earth High-Entropy Oxides (RE-HEOs) with Computational and Experimental Validation for Photocatalytic Water Splitting Applications. // 10th Annual International Conference on Chemistry, Athens Institute for Education and Research (ATINER), 2022, 27-27 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
10. Đerđ, Igor; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Nundy, Srijita; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra; Mallick, Tapas K.; Tahir, Asif Ali; Meinus, Rafael; Smarsly, Bernd M. Band gap engineering in novel fluorite-type rare earth high-entropy oxides with computational and experimental validation for photocatalytic water splitting applications. // YUCOMAT 2022, Beograd, MRS Serbia, 2022, 125-125 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

11. Basara, Roberto; Ivanković, Ana; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Đerđ, Igor. Azo Dye Degradation Activity of Perovskite-Type Materials. // 19th Ružička Days “Today Science – Tomorrow Industry”, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022, 24-24 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
12. Ćorić, Ivan; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Kovač-Andrić, Elvira. Optimization of Sonochemical Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles. // 19th Ružička Days “Today Science – Tomorrow Industry”, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022, 25-25 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
13. Šilješ, Tomislav; Goman, Sara; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Nundy, Srijita; Đerđ, Igor. Preparation of Nanocrystalline Lanthanide-Based Metal-Organic Frameworks and their Derivatives. // 19th Ružička Days “Today Science – Tomorrow Industry”, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022, 53-53 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
14. Djerđ, Igor; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Nundy, Srijita; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra; Ali Tahir, Asif; Smarsly, Bernd. Band gap engineering in novel fluorite-type rare earth high-entropy oxides (RE-HEOs) with computational and experimental validation for photocatalytic water splitting applications. // RAD 2022 Conference, Niš: RAD Centre, 2022, 44-44 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
15. Basara, Roberto; Ivanković, Ana; Goman, Sara; Šilješ, Tomislav; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Djerđ, Igor. Synthesis of cerium-based high-entropy perovskites and their application in the degradation of organic dyes. // ISC GREEN 2022, Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2022, 96-96 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
16. Đerđ, Igor; **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Nundy, Srijita; Ullah, Habib; Ghosh, Aritra; Mallick, Tapas K.; Tahir, Asif Ali; Meinus, Rafael; Smarsly, Bernd M. Band gap engineering in novel fluorite-type rare earth high-entropy oxides with computational and experimental validation for photocatalytic water splitting applications. // SWECHEM 2022, Linköping, Švedska, 2022 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

17. Milišić, Laura; **Tatar, Dalibor**; Đerđ, Igor. Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti (ne)dopiranog CeO₂. // 7. simpozij studenata kemičara (SISK7), Zagreb: Studentska sekcija Hrvatskog kemijskog društva (SSHKD), 2022, 51-51 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
18. Šilješ, Tomislav; Goman, Sara; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Nundy, Srijita; Đerđ, Igor. Solvotermalna sinteza i optička svojstva kompleksnih spojeva na bazi lantanoida i njihovih derivata. // 7. simpozij studenata kemičara (SISK7), Zagreb: Studentska sekcija Hrvatskog kemijskog društva (SSHKD), 2022, 52-52 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
19. **Tatar, Dalibor**; Kojčinović, Jelena; Stenzel, David; Tang, Yushu; Szenti, Imre; Ziegenheim, Szilveszter; Balasz Nagy, Sandor; Varga, Gabor; Djerdj, Igor. Application of Ceria-Zirconia-Based High-Entropy Oxides as Catalysts in Conversion of Organic Molecules. // 2nd International Conference on Advanced Production and Processing (ICAPP), Novi Sad: University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, 2022, 127-127 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
20. Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Szenti, Imre; Balasz Nagy, Sandor; Ziegenheim, Szilvester; Tang, Yushu; Stenzel, David; Varga, Gabor; Djerdj, Igor. Ceria-zirconia-based high entropy oxides as catalysts for pinacol-type reactions. // 4th Croatian Microscopy Congress, Zagreb: Hrvatsko mikroskopijsko društvo i Institut Ruđer Bošković, 2022, 97-98 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
21. Djerdj, Igor; Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Hajra, Sugato; Sahu, Manisha; Jagličić, Zvonko. Rational Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic and Dielectric Properties Study of Selected Nanocrystalline Double and Triple Perovskites. // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2021), Kijev: LLC "Computer Publishing Center, 2021, 523-524 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
22. Đerđ, Igor; Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Hajra, Sugato; Sahu, Manisha; Jagličić, Zvonko. Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic and Dielectric Properties Study of Selected Nanocrystalline Double and Triple Perovskites. // Slovenski kemijski dnevi 2021, Portorož, 2021 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
23. Marković, Berislav; **Tatar, Dalibor**; Miletić, Aleksandar; Kukovecz, Ákos; Đerđ, Igor. Synthesis of 1,2-diketones from aldehyde using novel ceria-zirconia high-entropy

- oxides as actual catalysts. 27HSIKI, Veli Lošinj, Hrvatska, 2021. str. 279-279. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
24. Terzić, Marija; Živković, Pavo; Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Korica, Milenko; Kovač-Andrić, Elvira. Ultrasound-assisted green synthesis and characterization of Ni/histidine MOF. // 27HSKIKI, Zagreb, 2021, 126-126 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
25. Terzić, Marija; Živković, Pavo; Kojčinović, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Korica, Milenko; Kovač- Andrić, Elvira, Uporaba anorganskih oksida u fotokatalizi. // 3rd Young Scientists' Day, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet, 2021, 15-15 (predavanje, recenziran, sažetak, znanstveni).
26. Bijelić, Jelena; **Tatar, Dalibor**; Milardović, Anna-Marija; Vicić, Antonia; Stanković, Anamarija; Cop, Pascal; Werner, Sebastian; Jagličić, Zvonko; Smarsly, Bernd; Đerđ, Igor. Advantage of solution methods towards synthesis of $Sr_3Fe_2WO_9$. // 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry", Osijek: Croatian Society of Chemical Engineers; Faculty of Food Technology of Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, 2020, 21-21 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
27. **Tatar, Dalibor**; Bijelić, Jelena; Ivanković, Ana; Cop, Pascal; Werner, Sebastian; Smarsly, Bernd; Đerđ, Igor. The effect of nanomaterial shape on formation of oxygen vacancies: non-doped and doped ceria. // 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry", Osijek: Croatian Society of Chemical Engineers ; Faculty of Food Technology of Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, 2020, 56-56 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
28. **Tatar, Dalibor**; Sun, Yu; Cop, Pascal; Khalid, Omeir; Weber, Tim; Li, Chenwei; Guo, Yanglong; Turke, Kevin; Werner, Sebastian; Sann, Joachim et al. Ceria-zirconia solid solutions as possible constituents for Three-way catalysts towards CO oxidation. // Materials, Methods & Technologies, Burgas: Bulgarian Academy of Sciences, 2020, 5-5 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
29. Filipović, Nikolina; Brdarić, Jelena; Marković, Berislav; **Tatar, Dalibor**; Pajičić, Milan; Varevac, Damir; Miličević, Ivana. Modifikacija i primjena građevinskih materijala za izgradnju zdravih zgrada. // 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry", Osijek: Croatian Society of Chemical Engineers ; Faculty of Food

Technology of Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, 2020, 28-28 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

30. Filipović, Nikolina; Brdarić, Jelena; Marković, Berislav, Šantić, Natalija; **Tatar, Dalibor**. Adsorption of poly(acrylic) acid onto aluminium oxide and silicon carbide. // 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI), Šibenik, Hrvatska, 2019, 137-137 (poster, sažetak, znanstveni).
31. Brdarić, Jelena; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav, Šantić, Natalija; **Tatar, Dalibor**; Popović, Zora. Priprava kompleksnih spojeva bakra i vanadija s hidroksipironima. // 5. simpozij studenata kemičara (SISK5), Zagreb, Hrvatska, 2018. str. 45-46 (poster, sažetak, ostalo).
32. Brdarić, Jelena; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav; Šantić, Natalija; **Tatar, Dalibor**. Adsorpcija hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama. // 17. Ružičkine dani "Danas znanost - sutra industrija", Vukovar, Hrvatska, 2018, 22-22 (poster, sažetak, znanstveni).