

# Sinteza i karakterizacija nanočestica različitih morfologija

---

**Gotić, Karla**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:217:472138>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-22**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Gotić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOČESTICA RAZLIČITH  
MORFOLOGIJA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Električko nabijanje međupovršina na granici čvrsta faza/vodena otopina elektrolita, voditelj prof. dr. sc. T. Begović (IP-2014-09-6972).



## Zahvale

*Dragom mentoru i poštovanom profesoru Davoru Kovačeviću velika hvala za svu pomoć tijekom izrade ovog rada kao i za svu pomoć i mentorstvo tijekom diplomskog studija. Hvala za strpljivost, ideje, ukazano povjerenje i darovano vrijeme.*

*Hvala svim zaposlenicima fizikalnog zavoda na ugodnom radnom okruženju. Posebna zahvala Tinu Klačiću, Danijelu Namjesniku, Katarini Jerin, Antunu Barišiću te profesorici Tajani Begović na pomoći i savjetima tijekom izvedbe eksperimenata. Hvala Jasmini Jukić za mentorstvo tijekom višeg praktikuma te ukazanom povjerenju i slobodi u radu. Hvala i tehničarkama Đurđici, Mirjani i Valentini na često pruženoj pomoći i uvijek dobroj atmosferi.*

*Posebna zahvala Goranu Dražiću s Kemijskog Inštituta u Ljubljani za TEM snimke, Branki Njegić Džakula s Instituta Ruđer Bošković na provedenim BET analizama, te Atiđi Selmani (također IRB) za sintezu nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  te pomoći s potenciometrijskim titracijama. Hvala i Mariju Špadini te docentu Klemenu Bohincu na ukazanom povjerenju uključivanjem u svoje istraživanje. Hvala i profesorici Marijani Đaković na pomoći sa snimanjem difraktograma.*

*Hvala svim prijateljima, na vašem društvu, vremenu, dijeljenju briga i svemu dobrom. Hvala curama „sa save“, one koje su tamo bile, koje još jesu ili su barem bile dio puta do „brda“: Lidiji, Martini, sekama Valentini i Martini i Gabici. Hvala svima onima koju su uljepšavali vrijeme „na brdu“: Ključku, Ozani, Ines, M.C., Ana-Mariji, Mariji B., Marku i Tomislavu. A posebna zahvala prijateljima koji nisu imali toliko veze „s brdom“: Klari, Vedrani, Mariji G., Petru, mojim Palmašima i Čestertonijancima, koji su mi svi uljepšavali zagrebačke dane.*

*Veliko hvala mojem Ivanu na potpori i ljubavi.*

*Velika zahvala mojoj obitelji, mojim dragim susjedima na njihovoj brizi. Hvala mojoj braći Marku, Filipu i Ivanu kao i njihovim obiteljima na svojoj pomoći i podršci te dragoj majci Božici veliko hvala na svojoj požrtvornosti, strpljivosti i brizi.*

*I na kraju, najveća zahvala onom bez kojeg ništa od ovog ne bi bilo moguće, dragom Gospodinu, na svim milostima i darovima tijekom ovog puta.*

Karla



# Sadržaj

|   |           |
|---|-----------|
| <b>SAŽETAK.....</b>   | <b>IX</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>XI</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Nanomaterijali.....</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1.1. <i>Sinteza.....</i>  | <i>4</i>  |
| <b>2.2. Koloidni sustavi.....</b>   | <b>10</b> |
| 2.2.1. <i>Svojstva koloidnih sustava .....</i>                              | <i>10</i> |
| 2.2.2. <i>Električni međupovršinski sloj .....</i>                          | <i>12</i> |
| 2.2.3. <i>Elektrokinetičke pojave.....</i>                                  | <i>15</i> |
| <b>2.3. Metalni oksidi .....</b>  | <b>18</b> |
| 2.3.1. <i>Cerijev(IV) oksid.....</i>  | <i>18</i> |
| 2.3.2. <i>Titanijev(IV) oksid.....</i>                                      | <i>20</i> |
| <b>2.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>2.5. Elektronska mikroskopija .....</b>                                  | <b>24</b> |
| 2.5.1. <i>Transmisijska elektronska mikroskopija.....</i>                   | <i>25</i> |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>                                       | <b>28</b> |
| <b>3.1. Materijali .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>3.2. Metode.....</b>   | <b>28</b> |
| 3.2.1. <i>Sinteza nanočestica cerijeva oksida.....</i>                      | <i>28</i> |
| 3.2.2. <i>Određivanje izoelektrične točke.....</i>                          | <i>29</i> |
| 3.2.3. <i>Difrakcija u polikristalnom uzorku .....</i>                      | <i>30</i> |
| 3.2.4. <i>Određivanje specifične površine BET analizom .....</i>            | <i>31</i> |
| 3.2.5. <i>Transmisijska elektronska mikroskopija.....</i>                   | <i>31</i> |
| 3.2.6. <i>Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije suspenzija .....</i> | <i>32</i> |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                      | <b>33</b> |
| <b>4.1. Sinteza nanočestica CeO<sub>2</sub> .....</b>                       | <b>33</b> |
| 4.1.1. <i>Sinteza nanosfera CeO<sub>2</sub>.....</i>                        | <i>33</i> |
| 4.1.2. <i>Sinteza većih nanokockica CeO<sub>2</sub>.....</i>                | <i>34</i> |
| 4.1.3. <i>Sinteza manjih nanokockica CeO<sub>2</sub>.....</i>               | <i>35</i> |
| <b>4.2. Karakterizacija nanočestica CeO<sub>2</sub>.....</b>                | <b>36</b> |
| 4.2.1. <i>Karakterizacija nanosfera CeO<sub>2</sub>.....</i>                | <i>36</i> |



---

|  |               |
|--|---------------|
| 4.2.2. Karakterizacija većih nanokockica $CeO_2$ .....                         | 43            |
| 4.2.3. Karakterizacija manjih nanokockica $CeO_2$ .....                        | 49            |
| <b>4.3. Karakterizacija <math>TiO_2</math> .....</b>                           | <b>54</b>     |
| 4.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku .....           | 54            |
| 4.3.2. TEM istraživanje morfologije nanocjevčica $TiO_2$ .....                 | 55            |
| 4.3.3. Određivanje specifične površine BET analizom. ....                      | 56            |
| 4.3.4. Izoelektrična točka .....   | 57            |
| 4.3.5. Potenciometrijske titracije .....                                       | 58            |
| <b>4.4. Usporedba nanočestica <math>CeO_2</math> i <math>TiO_2</math>.....</b> | <b>60</b>     |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>  | <b>62</b>     |
| <b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>  | <b>64</b>     |
| <b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>  | <b>LXVIII</b> |



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA RAZLIČITIH MORFOLOGIJA

Karla Gotić

U sklopu ovog rada istraženo je nekoliko morfološki različitih nanočestica kako bi se pronašao potencijalan materijal za izolaciju jednog od najopasnijih radioaktivnijih kationa cezija iz nuklearnog otpada. Sintetizirana su tri različita tipa čestica cerijeva(IV) oksida – nanosfere te nanokockice dviju različitih veličina. Uz njih su dodatno okarakterizirane nanocjevčice titanijeva(IV) oksida. Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku potvrđen je sastav te je procijenjena veličina čestica dok je transmisijском elektrоnskom mikroskopijom određena veličina te opisana morfologija čestica. BET analizom je određena specifična površina svih čestica, a metodom elektroforeze je praćena pokretljivost čestica u vodenim suspenzijama. Određen je i utjecaj dva alkaljska kationa  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cs}^+$  na pokretljivost te na izoelektričnu točku svih tipova čestica. Konačno su svi rezultati uspoređeni te su se nanocjevčice  $\text{TiO}_2$  pokazale kao potencijalno povoljan materijal za opis adsorpcije cezijevog kationa.

(67 stranica, 50 slika, 8 tablica, 65 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: cerijev(IV) oksid, cezij, elektroforetsko raspršenje svjetlosti, izoelektrična točka, nanočestice, TEM, titanijev(IV) oksid

Mentor: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
  2. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Branimir Bertoša

Datum diplomskog ispita: 13. prosinca 2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NANOPARTICLES OF DIFFERENT MORPHOLOGIES.

Karla Gotić

In this diploma thesis several morphologically different types of nanoparticles were investigated to find a potential material for isolation of one of the most dangerous radioactive cations caesium from nuclear waste. Three different types of cerium(IV) oxide nanoparticles were synthesized and characterised - nanospheres and nanocubes in two different sizes. Additionally, nanotubes of titanium(IV) oxide were characterised. Using X-ray powder diffraction method composition was determined and the size of the particles was estimated. The size and morphology of the nanoparticles was confirmed using TEM; while BET analysis was used to determine specific nanoparticle surface. Mobility was monitored using electrophoresis in water suspensions. Additionally, the effect of two alkali cations ( $\text{Na}^+$  and  $\text{Cs}^+$ ) on mobility and on the isoelectric point has been studied. Finally, all of the results were compared, and it was established that  $\text{TiO}_2$  nanotubes are the best material for the assessment of caesium cation adsorption.

(67 pages, 50 figures, 8 tables, 65 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: cerium(IV) oxide, caesium, electrophoretic light scattering, isoelectric point, TEM, titanium(IV) oxide.

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Professor

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Professor
  2. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Branimir Bertoša, Associate Professor

Date of exam: December 13, 2019

Karla Gotić

*Diplomski rad*



## § 1. UVOD

U suvremenom je svijetu česta upotreba materijala nanometarskih dimenzija. Iako su od antike poznati neki fenomeni povezani s nano-veličinama, pravi razvitak se pojavio početkom prošlog stoljeća nakon što su razvijene metode poput elektronskog mikroskopa, kojima je moguće detaljnije istraživati submikroskopske veličine.

Svojtvo nanočestica koje ih razlikuje naspram istih materijala u većim dimenzijama je velika razlika u omjeru volumena i površine. Drugim riječima, što su čestice manje, raste im specifična površina. Premda je već poznato učestalo korištenje takvih materijala, oni i dalje pokazuju veliki potencijal za raznoliku primjenu te su time uvijek aktualna tema istraživanja. Malom promjenom veličine čestica, ili nastajanjem njihovih agregata, moguća je značajna promjena u fizikalnim karakteristikama zbog čega je bitno dobro opisati pojedine sustave. Sama primjena ovisi o materijalu. U ovom su istraživanju korištena dva metalna oksida: cerijev(IV) oksid i titanijev(IV) oksid.

Poznata je raznolika primjena nanočestice cerijeva(IV) oksida. Najčešće se koristi u SOFC (engl. *solid oxide fuel cells*) ćelijama<sup>1</sup>. Također se smatraju i dobrim katalizatorima, primjerice za potpunije izgaranje dizelskih goriva.<sup>2,3</sup> Zbog svojih sposobnosti reverzibilnog prijelaza iz  $Ce^{3+}$  u  $Ce^{4+}$  i obratno, istražuju se kao materijal koji bi uklonio brojne reaktivne oksidne i nitridne vrste (engl. *reactive oxidative species*, ROS i *reactive nitrogen species*, RNS). Biološka primjena se još smatra relativno kontroverznom jer postoje istraživanja koja pokazuju toksičnost za organizme<sup>4</sup> kao i one koje niječu toksičnost čestica na zdrave stanice.<sup>5,6</sup> Jedan pozitivan primjer primjene u biološkim sustavima su hitinom obložene nanočestice  $CeO_2$  za koje je dokazan njihov povoljan utjecaj na zarastanje otvorenih rana.<sup>7</sup> Radi se o primjeru čestica presvučenih polimerima koji stvaraju stabilniji koloid, a također smanjuju ili uklanjaju toksična svojstva.

Titanijev(IV) oksid također pokazuje povoljna fizikalno-kemijska<sup>8,9</sup> i strukturna svojstva.<sup>10</sup> Tu se posebno ističe jedan oblik – nanocjevčice  $TiO_2$ . Za njih je također poznat velik broj primjena,<sup>11</sup> uključujući katalizu,<sup>12,13</sup> fotokatalizu,<sup>14,15</sup> pohranu vodika,<sup>16,17</sup> litijeve baterije<sup>18,19</sup> i solarne ćelije.<sup>20,21</sup> Otvorena, mezoprozna morfologija, povoljna za izmjene iona<sup>22,23</sup> i poluvodičke karakteristike ga čine potencijalnim materijalom za mnoge primjene.

Sve većim korištenjem nuklearne energije, kao i potencijalnim nesrećama poput nedavne katastrofa u Fukushimi, konstantno se povećava potreba za pročišćavanjem nuklearnog otpada, tj. uklanjanjem radioaktivnih vrsta iz otpada. Među radionuklidima,  $^{137}\text{Cs}$  se smatra jedim od najučestalijih opasnih elementa zbog svoje prisutnosti u mnogim otpadima te relativno dugačkom polu-životu od 30 godina. Do sad su provedena istraživanja na nekim materijalima te njihovom potencijalu vezanja navedenog iona ionskom izmjenom, primjerice zeolitima, natrijevim titanatima, silikotitanatima i heksacijanoferatima.<sup>24-27</sup>

U ovom je radu je istražno mogu li se nanočestice cezijevog okida različitih morfologija te nanocjevčice titanijeva(IV) oksida iskoristiti u tu svrhu. Pritom je istražena mogućnost kvantifikacije vezanog cezija tj. je li moguće teorijski modelirati navedene sustave. Sintetizirane su nanočestice  $\text{CeO}_2$  različitih morfologija. Sve nanočestice su okarakterizirane rendgenskom difrakcijom na prahu iz koje im je procijenjena veličina. Točna veličina određena je transmisijskom elektronskom mikroskopijom, kao i morfologija nanočestica te vidljivost adsorbiranih iona cezija. Zatim je istražen elektrokinetički potencijal, tj. pokretljivost metodom elektroforeze. Pokretljivost i izoelektrična točka su određeni u prisutnosti natrijevih i cezijevih iona kako bi se istražio utjecaj pojedine vrste kationa na nano-materijale. Konačno, određena je površinska gustoća naboja nanočestica potenciometrijskim kiselinsko-baznim titracijama na materijalu za koji su rezultati karakterizacije bili najpovoljniji.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nanomaterijali

Nanomaterijali se mogu klasificirati kao oni materijali koji imaju barem jednu dimenziju nanometarske veličine koja mu omogućava značajne razlike u svojstvima u usporedbi s mikrokristalnim materijalima istog sastava.<sup>28</sup> Napredak tehnologije omogućio je bolje opisivanje materijala sve manjih dimenzija te sve veću i opću primjenu takvih sustava. Zajednički naziv za discipline koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava nanometarskih veličina je nanotehnologija.

Od davnina je poznat fenomen promjene boje nekih materijala ukoliko se usitne. Jedan od najpoznatijih primjera je rimska Likorova čaša. Staklo te čaše sadrži nanočestice zlata i srebra, dok čaša mjenja boju ovisno o smjeru snopa svjetlosti kojom se obasja – u zelenu ili crvenu.



Slika 2.1. Primjeri antičkih nanomaterijala: rimska Likorova čaša s nanočesticama zlata i srebra (lijevo), uvećani prikaz antičkog damašćanskog čelika (desno).<sup>29</sup>

Još jedan poznati primjer su mačevi od damašćanskog čelika. Od davnina poznati po velikoj čvrstoći, plastičnosti tj. otpornosti na pucanje te mogućnosti kovanja do vrlo oštrog i otpornog ruba. Dodatnu privlačnost im daje i izgled; prošaran metal koji nalikuje vodi koja teče, a može imati i uzorak ljestva ili kapljica. Istraživanja su pokazala da sadrže nanožice i ugljikove nanocjevčice.<sup>30</sup> Vjerojatno su nastali miješanjem metala s pepelom, ali pravi postupak nije poznat.

Nanomaterijale je moguće podijeliti u skupine s obzirom na broj dimenzija koje su u nanometarskom području. Predstavnicima s jednom nanometarskom dimenzijom se nazivaju 2D nanomaterijali, a radi se o jednoslojnim kristalima ili filmovima. Primjer materijala s



jednom ili dvije nanometarske dimenzije su nanožice (engl. *nanowires*) čiji opseg je moguće smanjiti na promjer jednog atoma<sup>31</sup>. Materijali sa svim nanometarskim dimenzijama su nanočestice, a to mogu biti neke veće molekule poput fulerena ili manje čestice djelomičnog ili potpunog metalnog sastava. Navedene čestice koje sadrže metal mogu biti od čistog metala, od smjese metala ili od nekih spojeva metala, npr. oksida. Također, mogu poprimiti jednostavnije ili složenije oblike – sfere, kocke, štapići, cjevčice... Takve vrste nanočestica tema su i ovog rada.

Nanočestice se mogu koristiti u izvornom obliku ili mogu biti modificirane. Najčešće se modificiraju presvlakom (engl. *coatingom*) bilo drugog metala, spoja metala, malih organskih molekula (kasnije, *self-assembly*) ili makromolekula (npr. polielektrolita); čime dobivaju poboljšana ili potpuno nova svojstva.

### 2.1.1. Sinteza

Za dobivanje raznih vrsta nanočestica razvijen je velik broj sinteza. Najučestalija podjela sinteza je prema veličini materijala od kojeg se nanočestice sintetiziraju. Čestice se mogu pripremiti usitnjavanjem nekog većeg materijala metodom „odozgo“, engl. *top-down* ili, ako se kreće od atoma (iona) ili molekula, radi se o metodi „odozdo“ ili engl. *bottom-up*. Neke od metoda iz tablice 2.1. bit će predstavljene u nastavku poglavlja.

Tablica 2.1. Metode sinteze nanočestica.<sup>32</sup>

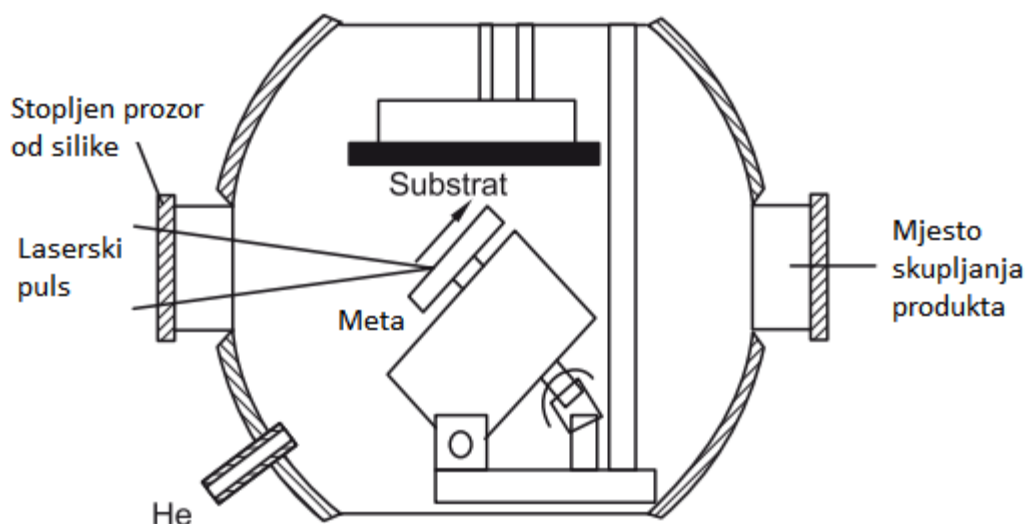
| <i>top-down metode</i> |                          | <i>bottom-up metode</i>  |                          |
|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| metode                 | podvrste                 | metode                   | podvrste                 |
| mehaničko mljevenje    | mljevenje kuglom         | metode u čvrstoj fazi    | fizička depozicija para  |
|                        | mehanokemijsko mljevenje |                          | kemijska depozicija para |
| ablacija laserom       |                          | metode u tekućoj fazi    | sol gel metode           |
| ionsko raspršivanje    |                          |                          | kemijska redukcija       |
|                        |                          |                          | hidrotermalna metoda     |
|                        |                          | metode u plinovitoj fazi | solvotermalna metoda     |
|                        |                          |                          | piroliza prskanjem       |
|                        |                          | biološke metode          | ablacija laserom         |
|                        |                          |                          | plamena piroliza         |
|                        |                          |                          | bakterije                |
|                        |                          |                          | gljivice                 |
|                        |                          | ostale metode            | kvasci                   |
|                        |                          |                          | alge                     |
|                        |                          |                          | biljni ekstrakti         |
|                        |                          |                          | elektrodepozicija        |
|                        |                          |                          | mikrovalna tehnika       |
|                        |                          |                          | proces taloženja         |
|                        |                          |                          | superkritičnog fluida    |
|                        |                          |                          | tehnika ultrazvukom      |

### 2.1.1.1. „Bottom-up“ metode

Sinteza nanočestica koja koristi „bottom-up“ pristup se bazira na stvaranju nanočestica od manjih struktura poput nekoliko atoma, molekula ili malih čestica. U ovoj se metodi koriste nanostrukture koje se u prvom koraku formiraju u manju strukturu da bi se u drugom koraku te manje strukture sastavile u veću i proizvele konačni produkt – željenu nanočesticu. Metode se razlikuju s obzirom na fazu: metode u čvrstoj fazi, metode u tekućoj fazi, metode u plinovitoj fazi te biološke metode i druge metode.

#### 2.1.1.1.1. Metode u čvrstoj fazi

Metoda u čvrstoj fazi su: metoda fizičke depozicije para i kemijska depozicija para. Fizička depozicija para (engl. *physical vapor deposition*, PVD) je svestrana metoda sinteze koja omogućava pripremu tankih filmova s kontrolom na nanometarskoj skali. Metode započinju generacijom plinske faze na neki od načina: isparavanjem, raspršivanjem, laserskom ablacijom ili korištenjem ionske zrake. Kod isparavanja se atomi uklanjaju s izvora zagrijavanjem iznad tališta; kod raspršivanja dolazi do izbacivanja atoma sa željene površine na način da ih se gađa ionima visoke energije; dok kod laserske ablacije intenzivan laserski puls djeluje na željenu metu, isparavajući atome i veće skupine (klastere) s materijala.



Slika 2.2. Shema sustava za PVD lasersku ablaciju.<sup>28</sup>

U kombinaciji s metodom ionskih para, ablacija laserom je pristupačan način sinteze velike količine multikomponentnih nanokristalnih materijala. U konačnici, sve metode kondenziraju atome i veće skupine u fine nanokristalne nakupine.<sup>33</sup> Postoji još jedna neobična metoda kao i njeno ime: eksplozija žice. Konceptualna je slična laserskoj ablaciji. Fina metalna žica se

podvrgne visokom naponu koji uzrokuje njeno prsnuće generirajući atomarni plin koji se kondenzira u nanočestice. Ovom se tehnikom mogu sintetizirati osim nanočestica metala, ali i raznih oksida, nitrita itd. korištenjem drugačijih uvijeta u komori.<sup>34</sup>

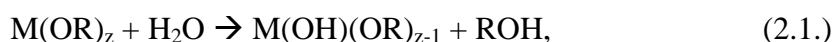
Kemijska depozicija para (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) je proces s jednom ili više adsorpcijskih vrsta u plinskoj fazi koje reagiraju ili se razlažu na užarenoj površini gdje formiraju stabilan čvrsti produkt. Glavni koraci postupka su:

- 1) Prijenos plinovitih reaktivnih vrsta na površinu
- 2) Adsorpcija tih vrsta na površinu
- 3) Heterogena površinska reakcija katalizirana samom površinom
- 4) Površinska difuzija novih vrsta na mjestima rasta
- 5) Nukleacija i rast filma
- 6) Desorpcija plinskih reaktivnih produkata i prijenos produkata s površine.

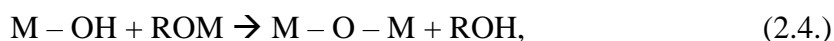
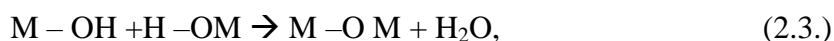
Kemijska depozicija je kompleksnija, no ima mnogo prednosti pred fizikalnom poput mogućnosti stvaranja vrlo čistih i gustih filmova ili sitnih čestica, relativno velikom brzinom, kao i stvaranja presvlaka kompleksnijih oblika. Ovisno o izvoru aktivacije kemijske reakcije, procesi kemijske depozicije se mogu svrstati u tri kategorije: termički aktivirani, aktivirani pomoću lasera te aktivirani plazmom. Konvencionalna je metoda termičke aktivacije gdje se zagrijavaju otporni zidovi reaktora čime se reaktantima daje dovoljno energije za disocijaciju u plinovite vrste. To dovodi do zagrijavanja čitavog supstrata na visoke temperature prije nego se postigne željena reakcija. U nekim postavama se koristi i volframski/ov filament za zagrijavanje plinova u blizini supstrata. Na taj su način uspješno sintetizirani SiC nanoštapići vrlo velikog Youngovog modula ( $\approx 600$  GPa).<sup>35</sup> Plazmom aktivirani procesi imaju prednost pred termalnim zbog niže temperature depozicije. Plazma je generirana iz raznih izvora: istosmjernje struje, mikrovalova, ciklotrona... te ovisno o izvoru daje razne mogućnosti sinteze. Jedan primjer, na ovaj način sintetiziranih čestica, su jednodimenzionalne karbonske nanocijevi sintetizirane pri niskim temperaturama kod  $600$  °C.<sup>36</sup> Laserska CVD je povezana s depozicijom kemijskim parama koristeći lasersku zraku iz izvora poput CO<sub>2</sub> i Nd:YAG. Postupak daje produkte dobre kvalitete i pri nižim temperaturama s boljom kontrolom sastava. Primjerice, film silicijeva nitrida može biti deponiran pri  $200$  °C, dok je za plazmu potrebno  $450$  °C, a termički aktiviranoj CVD čak  $850$  °C.<sup>28</sup>

## 2.1.1.1.2. Metode u tekućoj fazi

Metode u tekućoj fazi se mogu podijeliti u dvije podskupine, sol-gel te otopinsku sintezu. Metoda sol-gel se godinama koristi u proizvodnji metalnih oksida i keramičkih prahova visoke čistoće i homogenosti. Omogućava kontrolu sastava i strukture na molekularnoj razini. Proces uključuje stvaranje koloidne suspenzije („sol“) koji se potom pretvara u viskozan gel i čvrsti materijal. U ovom se procesu inicijalno hidrolizira reaktivni metalni prekursor, nakon čega dolazi do kondenzacijskih i polimerizacijskih reakcija. Prvi korak hidrolize je zamjena OR alkoksilne skupine s hidroksi grupom liganada.



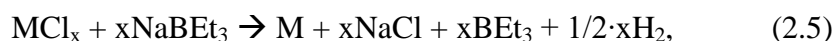
pri čemu je R alkilna skupina,  $C_nH_{2n+1}$ . Na reakciju hidrolize utječe nekoliko parametara poput prirode alkilne skupine i otapala, koncentracije svih prisutnih vrsta, temperatura, omjer vode i alkoksida te prisutnost kiselog ili bazičnog katalizatora. Sljedeći korak kondenzacije eliminira ili vodu ili alkohol stvarajući metalni oksid ili hidroksidne veze jednom od triju reakcija:



Poznate su brojne primjene ove vrste sinteze, od koji se najčešće koristi za sintezu silikagela, aluminijskog gela, aerogela  $ZrO_2$ , borata i drugih keramika.<sup>37-39</sup>

Otopinske sinteze uključuju taloženje iz prezasićenih otopina (hidrotermalna i solvotermalna sinteza), redukcije u homogenoj tekućoj fazi i razaranje kemijskih prekursora ultrazvukom (koja se zbog dodatnog vanjskog elementa svrstava i u preostale tehnike). Atraktivnost ovih procesa leži u jednostavnosti, raznovrsnosti te povoljnosti. Anorganske soli koje se koriste u ovom postupku mnogo su jeftinije od alkoksida potrebnih za sol-gel postupke. Tipičan primjer sinteze iz prezasićene otopine je stvaranje nanokristala titanija hidrolizom  $TiCl_4$  pri niskim temperaturama pri čemu dolazi do homogene ili heterogene nukleacije. Kod heterogene nukleacije u otopinu se dodaju nukleacijski centri (engl. *seeds*) koji potiču kristalizaciju nanočestica. Redukcija soli je najčešća metoda za pripremu metalnih koloidnih čestica. Proces uključuje otapanje metalnih soli u vodenom ili ne-vodenom

okruženju te je praćen redukcijom metalnih kationa u nulto oksidacijsko stanje. Reducirajući agens ovisi o vrsti metala, primjerice za metale d-bloka kao što su metalni kloridi 6. skupine:  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_3$  i  $\text{WCl}_4$ ; reduciraju se  $\text{NaBEt}_3$  u otopini toluena pri sobnoj temperaturi. Tipična reakcija:



Pri čemu je  $x = 3$  za  $\text{M} = \text{Cr}$  i  $\text{Mo}$ , a  $x = 4$  za  $\text{W}$ .

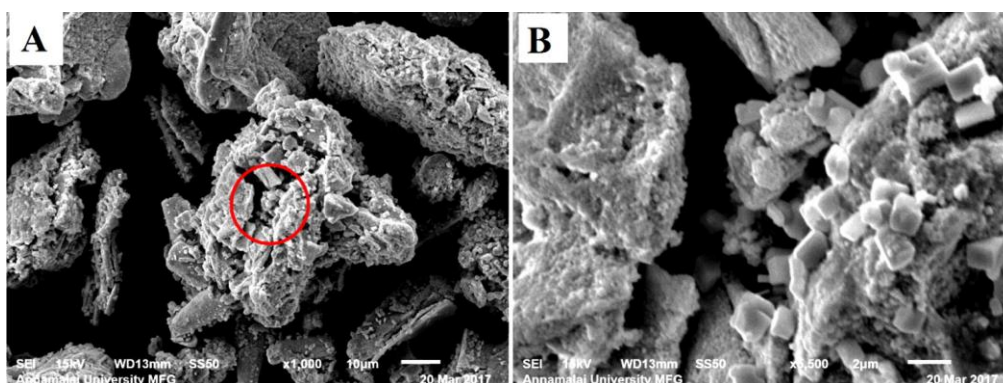
### 2.1.1.1.3. Biološke metode

Priprava nanočestica korištenjem metoda zelene sinteze je rastući trend u nanotehnologiji. Takvim sintezama pripadaju i biološke metode sinteze, pojavile su se kao rješenje raznih reakcijskih problema, visoke cijene i sigurnosnih problema konvencionalnih metoda. Pokazuju brojne prednosti pred fizikalnim i kemijskim tehnikama primjerice utrošak energije i materijala: ne uključuje visoke tlakove, temperaturu i toksične kemikalije (čime su pogodnije i za okoliš), a također ih je lakše skalirati za masovnu proizvodnju. Kod bioloških metode koriste se različiti mikroorganizmi i njihovi enzimi; kao i biljni produkti te ekstrakti. Sinteza biogenih metalnih nanočestica može se podijeliti u dvije kategorije:

1. Bioredukcija: u ovoj metodi, metalni su ioni kemijski reducirani u biološki stabilniji oblik koristeći mikroorganizme i njihove enzime. Stvorene metalne nanostrukture su stabilne i inertne u prirodi te mogu biti sigurno odvojene iz kontaminiranih uzoraka

2. Biosorpcija: jedinstvena metoda sinteze u kojoj se metalni kationi iz vodenog medija vežu za stanicu organizma, tj. staničnu stjenku. Takvi produkti se dalje vežu i međusobno stvaraju aglomerate kao posljedicu interakcije stanične stjenke s peptidima.

Jedan primjer biološke sinteze su nanokockice srebra sintetizirane iz alge *Trichodesmium erythraeum*.<sup>40</sup>



Slika 2.3. TEM nanokockica srebra sintetiziranih iz alge *Trichodesmium erythraeum*.<sup>40</sup>

### 2.1.1.2. „Top – down“ metode

Kod „top-down“ metoda veća količina materijala usitnjava se u sitnije čestice. Iako su metode jednostavne za upotrebu, nisu uvijek prigodne za pripremu željenih oblika te čestica vrlo malih dimenzija. Učestali problem ove metode je promjena površinske kemiji te fizičko-kemijskih svojstava nanočestica. Od „top-down“ metoda najčešće su: mehaničko mljevenje, jedna podvrsta ablacije laserom te ionsko raspršivanje.

Mehaničko mljevenje je moguće podijeliti na dvije vrste: klasično mljevenje te mehanokemijsko mljevenje. Kod klasičnog mljevenja koristi se neka vrsta kugle, te je s obzirom na nju moguće detaljnije podijeliti ovu metodu i dobiti različite rezultate. Osnovni princip je dodatak praha većih čestica u posudu s nekoliko teških kugla koje potom djeluju na prah velikom mehaničkom energijom, usitnjavajući ga. Ovo mljevenje se koristi kod sinteze čestica elementarnog aluminija i beta-silikon karbida ( $\beta$ -SiC). Za razliku od mljevenja, mehanokemijska sinteza nema gotov produkt koji usitnjava već kreće od reaktanata koji na granici dviju tvari reagiraju i time stvaraju novi spoj. Na ovaj su način uspješno sintetizirane nanočestice  $\text{CuFeS}_2$ <sup>41</sup> i  $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_3$  (cinkovog ferita)<sup>42</sup>. Velika atraktivnost ove metode je njena „zelen“ strana, jer je produkta često malo ili bez nusprodukata te se ne koriste štetna otapala.

Ablacija laserom kao „top-down“ metode se odvija u staklenoj posudi napunjenoj vodom u koju je položen neki materijal. Dubina apsorpcije energije, a time i količina materijala koja je uklonjena s površine tijekom jednog pulsa ovisi o optičkim svojstvima materijala, valnoj duljini lasera te duljini pulsa (milisekunde do femtosekunde). Tom su metodom uspješno sintetizirane Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Au}$ <sup>43</sup> nanočestice u vodi te čestice srebra u raznim otapalima.<sup>44</sup>

Posljednja „top-down“ metoda je metoda ionskog raspršivanje koje koristi magnetron. Osnovni princip djelovanja je da se pozitivno nabiju atomi plemenitog plina te u vakumiranoj cijevi dolaze na površinu negativno nabijenog metala. Međudjelovanjem dolazi do neutralizacije te se neutraliziran atom (ili više njih u skupini) odvajaju od negativno nabijene površine koju zadržava magnetsko polje te se ti slobodni atomi ili čestice deponiraju na drugoj strani vakumirane cijevi u kojoj se nalazi supstrat. Ova se metoda uglavnom koristi za stvaranje presvlaka tankih filmova, no zabilježen je primjer iste metode i za sintezu nanočestica, primjerice nanočestica zlata, bakra te bimetalnih čestica zlata i bakra.<sup>45</sup>

## 2.2. Koloidni sustavi

### 2.2.1. Svojstva koloidnih sustava

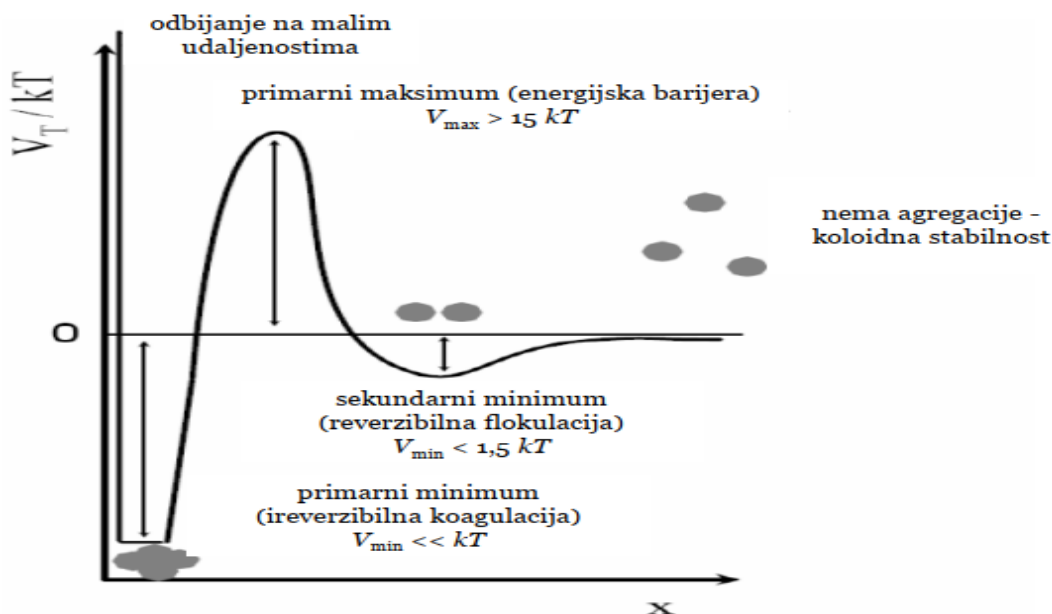
Koloid je sustav u kojem je jedna faza disperzirana u drugoj fazi, najčešće u obliku vrlo malih čestica. Ovisno o vrsti faze koja je disperzirana, i fazi u kojoj je disperzirana, razlikuju se pojedini koloidni sustavi (tablica 2.2.).

Tablica 2.2. Vrste koloidnih sustava<sup>46</sup>

| medij / faza       |              | disperzijska faza |                  |                                   |
|--------------------|--------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
|                    |              | plin (g)          | tekućina (l)     | krutina (s)                       |
| disperzijski medij | plin (g)     | /                 | (tekući) aerosol | (čvrsti) aerosol                  |
|                    | tekućina (l) | pjena             | emulzija         | koloidna otopina, sol, suspenzija |
|                    | krutina (s)  | čvrsta pjena      | čvrsta emulzija  | čvrsti sol                        |

Veličine disperziranih čestica mogu biti od nanometra do nekoliko mikrometara. Ukoliko su te čestice ravnomjerno raspoređene u drugoj fazi, govori se o stabilnom koloidnom sustavu. Ukoliko dolazi do sedimentacije čestica i time do odvajanja dviju faza, sustav je nestabilan. Jedan od ciljeva koloidne kemije je dublje razumijevanje opisanih interakcija kako bi se omogućila jednostavnija manipulacija i sinteza sustava željenih svojstava.

Na stabilnost koloidnog sustava utječe više parametara: disperzijske sile, elektrostatske sile, odbijanje na malim udaljenostima te entropijsko odbijanje. Disperzijske sile su opisane modelima analognim Van der Waalsovima interakcijama (dipol-dipol, inducirani dipol – dipol, Londonove sile) koje opisuju privlačenje nenabijenih vrsta. Elektrostatske sile (ion-ion, ion – dipol, ion – inducirani dipol) su opisane Coulombovim zakonom te imaju najveći utjecaj od svih navedenih interakcija. Odbijanje na najmanjim interakcijama opisano je Bornovom repulzijom te opisuje odbijanje elektronskih oblaka (radi se zapravo o jednom od članova u Born – Landéovoj jednadžbi kojom se može izračunati energija rešetke kristalnog ionskog spoja). I posljednje, entropijsko odbijanje koje se odnosi na sve preostale utjecaje, a najčešće se odnosi na čestice s adsorbiranim velikim skupinama. Suma svih interakcija može opisati koloidni sustav, a time i njegovu stabilnost. Na slici 2.4. prikazan je potencijal u ovisnosti o udaljenosti između dviju čestica nekog koloidnog sustava.

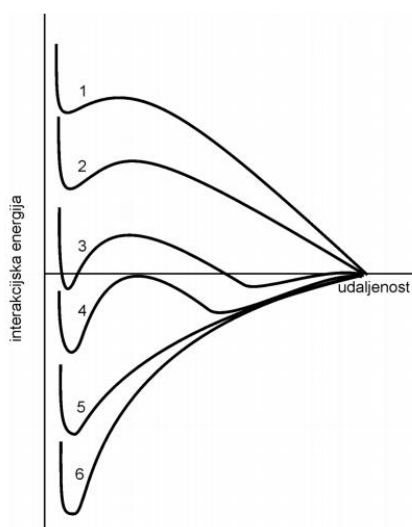


Slika 2.4. Ukupna interakcijska energija kao suma doprinosa elektrostatske odbojnosti, Van der Waals-Londonove privlačnosti i odbojnosti na najmanjem razmaku.<sup>46</sup>

Smanjenjem udaljenosti između čestica, sustav može biti u sekundarnom energetskom minimumu gdje dolazi do reverzibilne koagulacije čestica. Većim približavanjem, čestice mogu doći u primarni maksimuma koji opisuje energetska barijeru, tj. energiju koju je potrebno uložiti da bi sustav dviju čestica došao do prvog minimuma, a time i ireverzibilne koagulacije. Konačno, na najmanjim udaljenostima, javljaju se odbijanja na malim udaljenostima uzrokovana odbijanjem samih elektronskih oblaka.

Različite promjene u sustavu mogu promijeniti oblik ove krivulje, primjerice promjena ionske jakosti može krivulju pomicati po y osi. Jedan takav primjer je na slici 2.5. gdje se povećanjem dodatka  $\text{NaNO}_3$  krivulja pomiče „prema dolje“. U praktičnom smislu, povećanjem ionske jakosti veća je vjerojatnost koagulacije koloidnog sustava kao posljedice sve jače zasjenjenja naboja na pojedinim nabijenim česticama.





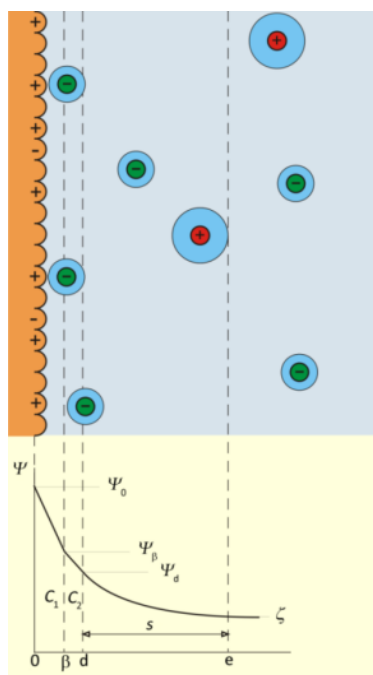
Slika 2.5. Ovisnost totalne interakcijske energije negativno nabijenih AgI čestica o koncentraciji  $\text{NaNO}_3$ . Što je redni broj krivulje veći to je veća koncentracija  $\text{NaNO}_3$ .<sup>46</sup>

### 2.2.2. Električni međupovršinski sloj

Od velike važnosti za razumijevanje koloidnih sustava je električni međupovršinski sloj. Nastaje na granici dviju faza pri čemu može doći do reakcija između tih faza. Ukoliko se radi o granici čvrsto/tekuće, kao što je slučaj za sustave opisivane u ovom radu, dolazi do reakcija protonacija i deprotonacija. Nastajanjem naboja na površini, dolazi do preraspodjele naboja oko površine. Posljedica je elektrokinetički potencijal između površine koloidne čestice i bilo koje točke u otopini.

Kroz povijest je razvijeno više modela električnog međupovršinskog sloja. Prvi i najjednostavniji model je 1879. predložio H. Helmholtz. Model je poznat kao „molekulski kondenzator“ zato što je konačan rezultat analogan jednadžbi kapaciteta pločastog kondenzatora. Nakon tog modela, razvijen je model difuznog dvosloja ili Gouy-Chapmanov dvosloj koji dobro opisuje sustave s nižim površinskim potencijalima i nižim koncentracijama elektrolita (manje od  $c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nešto kasnije je isti model proširen u Gouy-Chapman-Sternov model koji proširuje prethodni model te omogućava opis električnog međupovršinskog sloja pri višim površinskim potencijalima i višim ionskim jakostima.

Najbolji prikaz električnog međupovršinskog sloja, posebno za metalne okside daje opći model električnog međupovršinskog sloja (engl. *General Model of Electrical Interfacial Layer*, GM-EIL). Sastoji se od tri sloja (zbog čega je poznat i kao međupovršinski trosloj) koja odvajaju četiri plohe, svaka sa svojim pripadnim potencijalom.



Slika 2.6. Opći model električnog međupovršinskog sloja.<sup>47</sup>

Prva ploha je 0-ploha na površini krute faze s površinskim potencijalom  $\psi_0$  kao i površinskom gustoćom naboja  $\sigma_0$ . 0-plohu čine nabijene površinske skupine nastale u interakcijama s otapalom i ostalim prisutnim ionima tj. sa svim ionima koji određuju potencijal. U slučaju metalnih oksida potencijal odredbeni ioni su najčešće  $H^+$  i  $OH^-$  ioni. Asocirani protuioni na površinu krute faze tvore  $\beta$ -plohu koja prolazi središtem tih iona. Definirana je potencijalom  $\psi_\beta$  te površinskom gustoćom naboja  $\sigma_\beta$ . Sloj između 0-plohe i  $\beta$ -plohe se naziva unutrašnji Helmholtzov sloj; unutar njega se potencijal linearno mijenja s udaljenošću između dviju ploha. Razliku potencijala između ploha određuje površinska gustoća naboja 0-plohe te električni kapacitet po površini  $C_1$ :

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}. \quad (2.6.)$$

Iduća ploha opisuje granicu između difuznog sloja i unutrašnjosti otopine. Naziva se  $\delta$ -ploha te je opisana potencijalom  $\psi_\delta$  te površinskom gustoćom naboja  $\sigma_\delta$ . Sloj između  $\beta$ -plohe i  $\delta$ -plohe se naziva vanjski Helmholtzov sloj. Ovdje je bitno spomenuti dodatan pojam, elektroneutralnost međupovršine koja je definirana za slučaj u kojem je ukupna gustoća naboja jednaka nuli. Kod ovog modela to je zadovoljeno za:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_\delta = 0 \quad (2.7.)$$

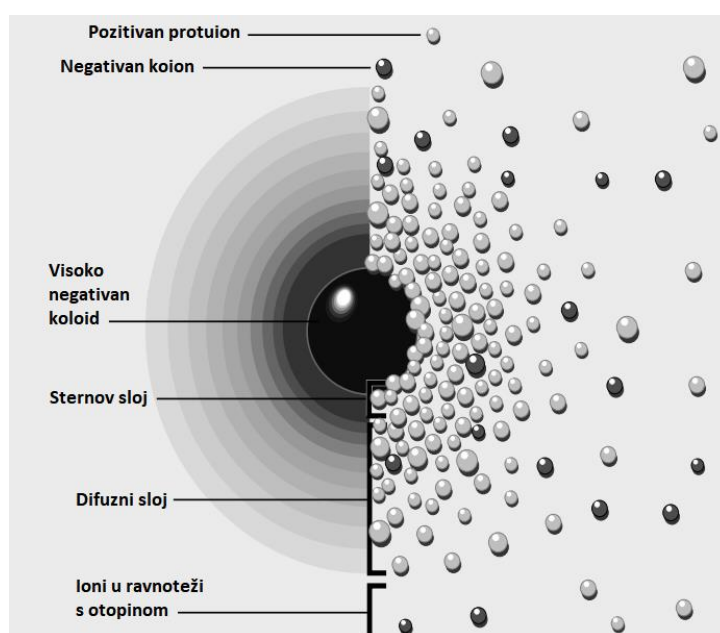
Iz prethodne jednadžbe 2.2., može se definirati ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu  $\sigma_s$ , koja je suprotnog predznaka, ali po iznosu jednaka površinskoj gustoći naboja u difuznom sloju:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta = -\sigma_d = \sigma_s. \quad (2.8.)$$

Potencijal unutar tog sloja se linearno mijenja od  $\beta$ -plohe prema d-plohi. Analogno prvom sloju, razlika potencijala između  $\beta$ -plohe i d-plohe određena je ukupnoj gustoći naboja vezanog uz površinu,  $\sigma_s$  te električnom kapacitet po površini  $C_2$  prema jednadžbi:

$$\psi_\beta - \psi_d = \frac{\sigma_s}{C_2}. \quad (2.9.)$$

Posljednja, e-ploha (elektrokinetička ili klizna ploha) opisuje granicu između difuznog sloja i iona koji se slobodno gibaju u suspenziji. Određena je  $\zeta$ -potencijalom ili elektrokinetičkim potencijalom. Taj potencijal predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva uz površinu i karakterističan je za pojedini sustav, te ga je moguće mjeriti zahvaljujući elektrokinetičkim pojavama.<sup>35</sup> Ukoliko je taj potencijal nula, sustav se nalazi u točki koja se naziva izoelektričnom točkom. Ako se radi o sustavu u kojem su potencijal-odredbeni (engl. *potential determining ions*, pdi) ioni  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$ , tu točku možemo definirati pH vrijednošću. U tom je slučaju moguće je definirati  $\text{pH}_{\text{iep}}$ , tj. pH pri kojoj je sustav u izoelektričnoj točki.



Slika 2.7. Dvije ilustracije međupovršine – lijeva prikazuje promjenu u gustoći naboja, dok desna prikazuje distribuciju pozitivnih i negativnih iona oko nabijene koloidne čestice.<sup>48</sup>

2.2.3. *Elektrokinetičke pojave*

Elektrokinetičke pojave su posljedica djelovanja električnog polja ili ubrzavanja koloidnih čestica. Navedene su u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Elektrokinetičke pojave s obzirom na uvjete, pri čemu je  $E$  je električno polje kojim se djeluje na čestice, a  $v$  brzina čestica u sustavu.

| elektrokinetički potencijal |            | čestice                    |                      |
|-----------------------------|------------|----------------------------|----------------------|
|                             |            | $v \neq 0$                 | $v = 0$              |
| vanjsko polje               | $E \neq 0$ | elektroforeza              | elektroosmoza        |
|                             | $E = 0$    | sedimentacijski potencijal | potencijal strujanja |
| ultrazvuk                   |            | akustoforeza               |                      |

Za svaki od elektrokinetičkih fenomena postoji metoda kojom ga je moguće mjeriti. Najčešće se koristi elektroforeza. U kojoj se djelovanjem vanjskog promjenjivog električnog polja na suspenziju uzrokuje kretanje nabijenih čestica čiji potencijal je moguće mjeriti. Elektroda uronjena u suspenziju generira izmjenično električno polje koje pokreće nabijene čestice u otopini. Pokretljivost se prati pomoću lasera poznate frekvencije koji se raspršuje na česticama. Koristeći Dopplerov efekt i razliku upadne i raspršene zrake, moguće je odrediti pokretljivost čestica u uzorku. Razlika tih frekvencija je proporcionalna brzini čestica,  $v$ . Elektroforetsku pokretljivost čestica,  $\mu_e$ , se računa iz poznate jakosti primijenjenog električnog polja,  $E$ , te izmjerene brzine čestica,  $v$ ,

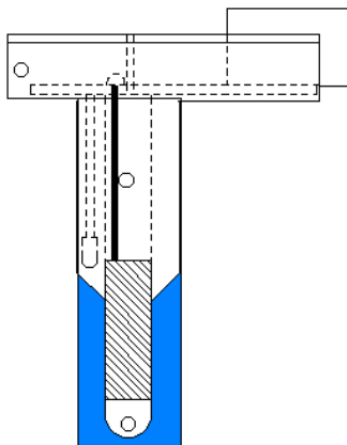
$$\mu_e = \frac{v}{E}. \quad (2.10.)$$

Za male, sferne čestice u otopini male ionske jakosti, može se primijeniti aproksimacija Smoluchowskog, te izračunati  $\zeta$ -potencijal čestica.

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (2.11.)$$

Gdje je  $\varepsilon$  permitivnost, a  $\eta$  viskoznost medija. Aproksimacija Smoluchowskog temelji se na pretpostavci sfernog oblika nanočestica, te je nije moguće koristiti za druge oblike. Iz tog je

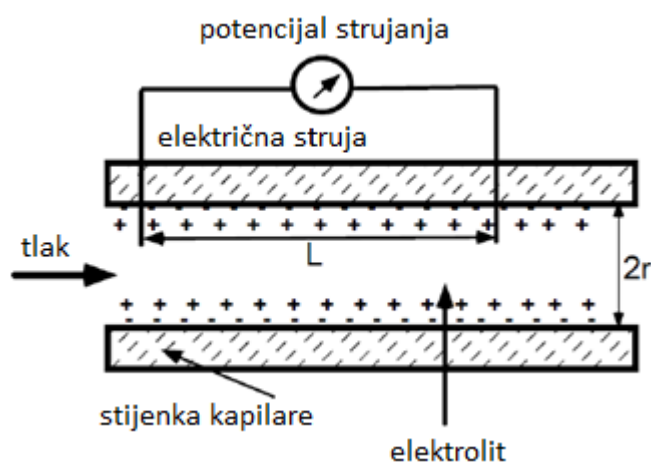
razloga korištena veličina analogna elektrokinetičkom potencijalu – pokretljivost. Pokretljivost ima pozitivan predznak ukoliko se koloidna čestica kreće prema negativnoj elektrodi, a negativan ako je taj pomak usmjeren prema pozitivnoj elektrodi.



Slika 2.8. Shema ćelije s elektrodama za mjerenje elektroforetske pokretljivosti čestica prema ref. 49.

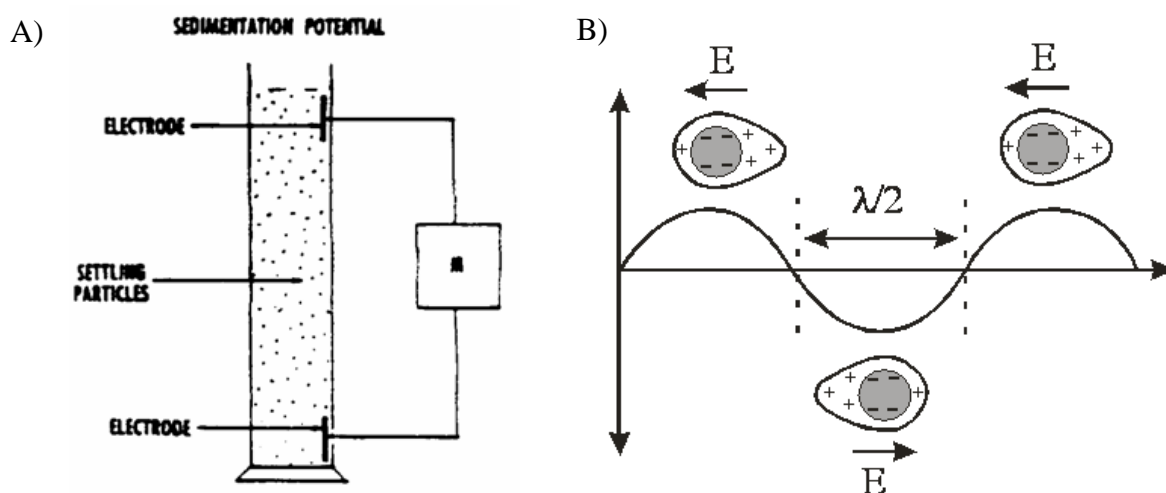
Poznata su još četiri elektrokinetičke pojave. Elektroosmoza mjeri elektrokinetički potencijal na način komplementaran elektroforezi. U ovom slučaju potiče se gibanje tekućine u električnom polju kroz porozan materijal, kapilaru ili membranu. Kretanjem tekućine kroz nabijen materijal podiže se tlak koji se naziva elektroosmotski tlak koji je posljedica asimetrične raspodjele naboja na međupovršini tekuće i krute faze te ovisi o veličini površinskog potencijala.

Potencijal strujanja koristi električno polje koje se javlja kao posljedica toka neke suspenzije uz nabijenu površinu. Radi se o sustavu suprotnom elektroosmozi.



Slika 2.9. Shema uređaja za mjerenje potencijala strujanja.<sup>50</sup>

Sedimentacijski potencijal nastaje uslijed sedimentacije nabijenih čestica iz suspenzije pod utjecajem gravitacije ili prilikom centrifugiranja. Ovdje je tekućina nepomična, a čestice se gibaju što ovu metoda čini metodom suprotnoj potencijalu strujanja. Definiira se kao razlika potencijala između dvije jednake elektrode na različitim položajima. Ako se radi o centrifugiranju, promatraju se dvije udaljenosti od centra rotacije.



Slika 2.10. A) shema mjernog uređaja za sedimentacijski potencijal, B) shema djelovanja akustoforeze na koloidne čestice.<sup>51</sup>

Posljednji fenomen koristi metoda akustoforeze koja djeluje na čestice ultrazvučnim valovima pri čemu dolazi do pomicanja atmosfere iona oko pojedinih čestica, što je moguće opaziti te izmjeriti elektrokinetički potencijal.<sup>52</sup>

### 2.3. Metalni oksidi

Metalni oksidi se sastoje od atoma jednog ili više metala te kisika. U kontaktu metalnog oksida s nekom otopinom dolazi do površinskih reakcija. Ukoliko se radi o vodenoj otopini, na površini se javljaju metalne hidroksilne skupine (-MOH). Navedene skupine na površini metalnog oksida u otopini mogu primati ili otpuštati protone, ovisno o sastavu oksida te pH otopine prema jednadžbama:



Posljedica tih reakcija su nabijene skupine na površini koje čitavom oksidu daju novo svojstvo – točku nul naboja (engl. *point of zero charge*, pzc) koja se definira kao točka u kojoj se na površini nalazi najveći broj neutralnih skupina (-MOH) te jednak broj negativnih (-MO<sup>-</sup>) i pozitivnih (-MOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) skupina. H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> ioni određuju naboj, tj. oni su potencijal odredbeni ioni.

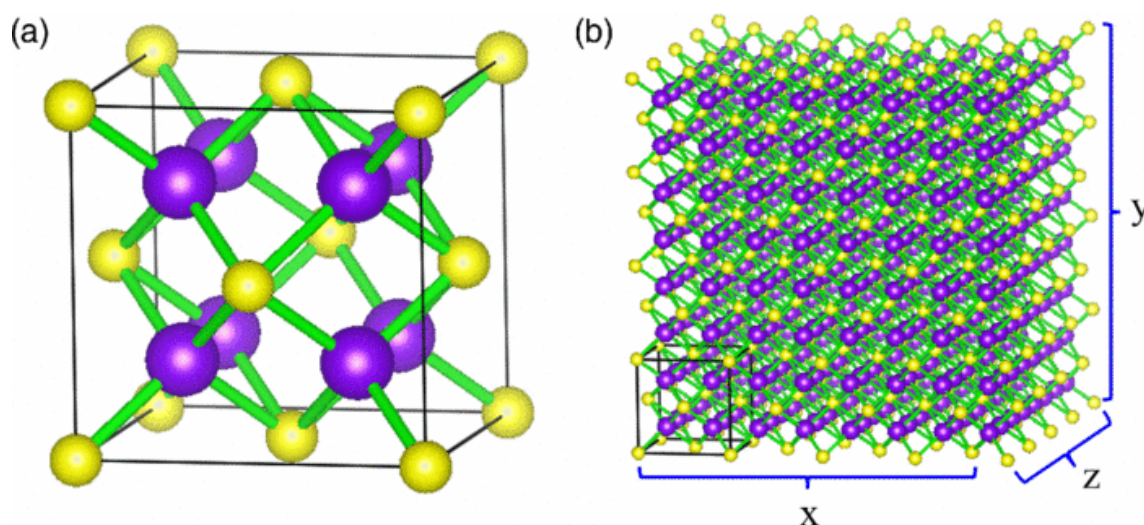
Ovisno o metalu od kojeg se oksid sastoji i čistoće oksida, površina može izgledati vrlo različito te je nije moguće opisati Nernstovom jednadžbom za sustav ionski kristal/elektrolit. Kod tog modela je korištena aproksimacija da je aktivitet površinskih potencijal-odredbenih iona nezavisan o površinskom naboju što nije slučaj za metalne okside gdje površinski naboj varira u ovisnosti o koncentraciji prisutnog elektrolita. Površinski naboj oksida moguće je eksperimentalno odrediti pomoću nekoliko metoda, primjerice potenciometrijskim kiselinsko-baznim titracijama ili potenciometrijskim masenim titracijama<sup>53-54</sup> pri čemu se koncentracija H<sup>+</sup> iona prati staklenom i referentnom elektrodom.<sup>55</sup>

#### 2.3.1. Cerijev(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid je oksid metala f-bloka, tj. skupine poznate kao metali rijetkih zemalja. Naziv potječe iz pogrešne povijesne pretpostavke o njihovoj slaboj zastupljenosti u zemljinoj kori. Cerij je zapravo vrlo učestali element te se smatra da ga ima dvostruko manje od klora te pet puta više od olova<sup>3</sup>. Osim velike zastupljenosti, postupak izoliranja iz minerala (monacita i bastnasita) je jednostavan te se pretpostavlja da nije toksičan za ljudski organizam čime cerij pronalazi učestalu primjenu, primjerice koristi se kao dopant za najčešće korišten fosfor - YAG fosfor (engl. *yttrium aluminum garnet*) s plavim LED diodama za dobivanje bijele svjetlosti.

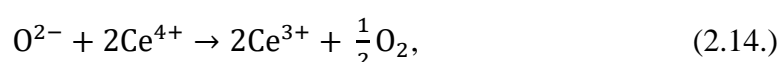
Drugi je po reaktivnosti u seriji lantanida. Elektropozitivan je po prirodi te postoji u dva oksidacijska stanja,  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ . Smatra se da je  $\text{Ce}^{4+}$  stanje stabilnije zbog veće sličnosti elektronskoj strukturi najbližeg plemenitog plina, ksenona.

Poznata su dva oksida cerija, stabilniji cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ , te nešto manje stabilna cerijev(III) oksid,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Zbog veće stabilnosti, češće korišten spoj je  $\text{CeO}_2$ . Fluoritne je strukture (prostorna grupa:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) pri čemu su cerijevi  $\text{Ce}^{4+}$  ioni oktaedarski koordinirani s 8 iona kisika, dok su  $\text{O}^{2-}$  ioni koordinirani s 4 iona cerija kao što je vidljivo sa slike 2.11.



Slika 2.11. (a) Jedinična ćelija  $\text{CeO}_2$  s kubičnom strukturom fluorita, ljubičasto su istaknuti ioni kisika, a žuto ioni cerija (b) shematska ilustracija kristala dobivenog ponavljanjem jedinične ćelije.<sup>56</sup>

Kod cerijeva(IV) oksida postoje i intrinzični i ekstrinzični defekti. Intrinzične mogu uzrokovati termička neuređenost u kristalu koja je posljedica redoks reakcije između čvrste faze i atmosfere koja je okružuje. I Frankelovi i Schottkyevi defekti su mogući kao intrinzični defekti, dok se ekstrinzični javljaju dodatkom dopanta ili drugih nečistoća. Najdominantniji i stabilniji defekt je povezan s nastankom kisikovih vakancija pri raznim uvjetima. Navedeno može biti posljedica prelaska  $\text{Ce}^{4+}$  u  $\text{Ce}^{3+}$ . Proces je moguće opisati reakcijom:



Stvaranjem neutralne vrste ( $\text{O}_2(\text{g})$ ) čime dolazi do manjka kisikovih iona. Dva preostala elektrona su „zarobljena“ na mjestima cerija. Zahvaljujući tom svojstvu, spoj nalazi veliku

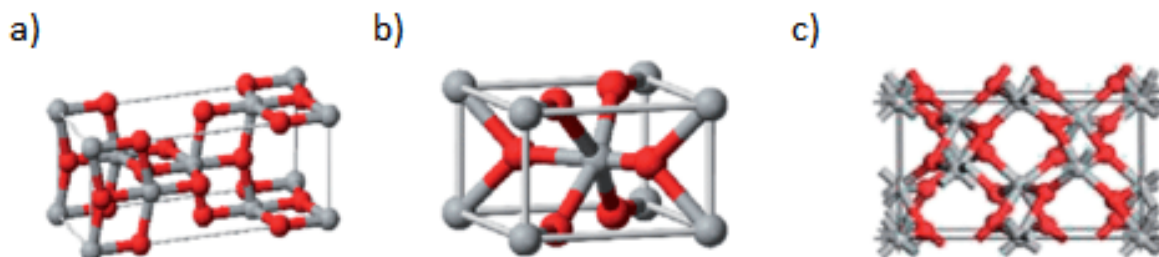


primjenu posebice u katalitičkim reakcijama. Kako je u tom slučaju bitna veličina površine, povećanje katalitičkih svojstava raste smanjenjem veličine čestica. Iz tog se razloga nanočestice cerijeva(IV) oksida često koriste za katalizu.

### 2.3.2. Titanijev(IV) oksid

Titanij je prvi metal d-bloka elemenata poznat po maloj masi i velikoj čvrstoći (sličnoj čeliku) otkud dolazi i porijeklo imena – prema snažnim titanima iz grčke mitologije. U elementarnom stanju je crn ili siv metalni prah ili masivan metal. Ukoliko dođe do onečišćenja, smanjuje mu se čvrstoća. Nije reaktivan, što ga čini postojanim pri različitim uvjetima temperature, vlage ili zraka. Otapa se u fluoridnoj ili vrućoj klorovodičnoj kiselini. Koristi se za proizvodnju titanijevog karbida, TiC, te kao dodatak prilikom izrade materijala velike čvrstoće. Materijal titanata koji se najviše proizvodi je legura željeza s 15 – 40 % titanija. Idući po proizvodnji je titanijev(IV) oksid u formi rutila i anatasa. Oksid se najčešće dobiva iz minerala ilmenita, rutila i anatasa.

Pri sobnim uvjetima se radi o bijeloj krutini, netopljivoj u vodi. Prisutan je u više forma od kojih je najstabilnija rutil (istoimena mineralu u kojem je prisutan u vrlo visokom udjelu), dok su anatas, brukit i osam drugi poznatih forma manje stabilne.



Slika 2.12. Učestale forme  $\text{TiO}_2$ , a) anatas, b) rutil i c) brukit.

Dok se sam metal koristi u većim (makroskopskim) oblicima, titanijev oksid najveću primjenu pokazuje u svojem sitnijem obliku. Tako se koriste ili vrlo fine čestice ili tanki filmovi. Poznat je širok spektar primjena, od pigmenta za boju, u kremama za zaštitu od sunčevog zračenja te kao bojilo za hranu. Kao tanak film ima izvrsna reflektivna optička svojstva zbog čega se koristi kao dielektrično zrcalo.

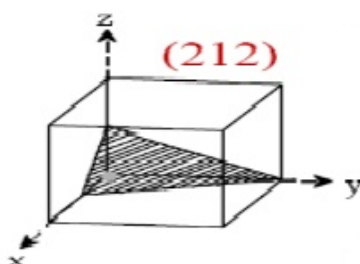
## 2.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Metode difrakcije rendgenskog zračenja daju informaciju o fizikalnoj i elektronskoj strukturi kristalne ili ne-kristalne tvari. Radi se o moćnoj i zahtjevnoj tehnici koja zahtjeva malu količinu kao i relativno jednostavnu pripremu uzorka; te nije destruktivna. Također je bitno za spomenuti da generalno zahtjeva pristup snimci ili izračunatom referentnom uzorku. Ipak, u praksi se pokazala najboljem prilikom karakterizacije homogenih i monokristalnih materijala. Koristi se za karakterizacije kristalnih materijala, određivanje veličine jedinične ćelije te određivanje čistoće uzorka.

Rendgenska difrakcija je elastično raspršenje fotona na periodično raspoređenim atomima. Rendgenske su zrake relativno malih valnih duljina te visoke energije. Zahvaljujući svojoj valnoj prirodi, zrake raspršene na uzorku mogu međusobno interferirati na način da je distribucija intenziteta određena valnom duljinom i kutom upadnog zračenja kao i atomskim rasporedom u materijalu. Konačni vidljiv rezultat raspršenog zračenja je difrakcijski uzorak koji odgovara strukturi materijala na atomskoj razini.

Ono što omogućava karakterizaciju kristalnih struktura raspršenjem rendgenskog zračenja je već spomenuta uređena i periodična struktura. Najmanja repetitivna struktura koja sadrži svu informaciju o kristalu i čijim je ponavljanjem moguće dobiti čitav kristal se naziva jedinična ćelija. Moguće ju je definirati pomoću 6 parametra, 3 duljine stranica ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), te trima kutevima između tih stranica. Ovisno o tim parametrima, ćelije se mogu razlikovati po razini simetrije te ih je moguće podijeliti u 7 kristalnih sustava.

Jedan od čestih načina opisivanja kristalnih struktura, točnije ploha kristala i ravnina jedinične ćelije su Millerovi indeksi. Oni su proporcionalni inverzu presijecanja ravnine s jediničnom ćelijom. Označavaju se trima slovima u zagradi ( $hkl$ ) te odgovaraju recipročnim vrijednostima u kojima su presječene pojedine osi jedinične ćelije. Primjerice, ako ravnina sječe  $x$  os u  $\frac{1}{2}$ ,  $y$  os u  $1$ , te  $z$  os u  $\frac{1}{2}$ , Millerovi indeksi će biti te recipročne vrijednosti:  $(212)$ .



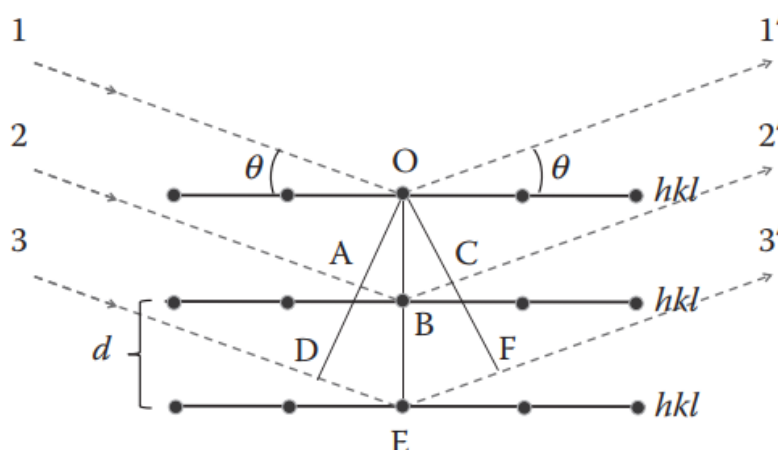
Slika 2.13. Primjer određivanja Millerovih indeksa.<sup>57</sup>

Iz Millerovih indeksa je moguće odrediti udaljenost između dvije ravnine. Za kubične sustave tako vrijedi jednadžba:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (2.14.)$$

Gdje su  $h$ ,  $k$  i  $l$  prethodno spomenuti Millerovi indeksi, dok je  $a$  konstanta rešetke za kubičnu jediničnu ćeliju.

Najvažniji fizikalni zakon za rendgensku difrakciju je Braggov zakon. Raspršenje koje dovodi do difrakcije je moguće vizualizirati kao zrake koje se reflektiraju s imaginarnih ravnina definiranim Millerovim indeksima. Drugim riječima, zrake međudjeluju sa setom atomskih ravnina, s indeksima  $hkl$ , pod kutem  $\theta$ . Udaljenost između ravnina je  $d_{hkl}$ .



Slika 2.14. Difrakcija rendgenskog zračenja na paralelnim ravninama u kristalu. Pune crte koje spajaju točke odgovaraju ravninama stvorenim atomima (točke).<sup>58</sup>

Način na koji zračenje međudjeluje s kristalnom rešetkom opisan je u sljedećem primjeru. Sa slike 2.14. moguće je uočiti da zraka 2 putuje više od zrake 1 i ta dodana duljina je dana s  $AB + BC$ . Ako su zrake 1 i 2 u fazi, dodatna  $AB+BC$  duljina bi mogla uzrokovati zraku 2 da izađe iz faze sa zrakom 1 nakon refleksije. Stupanj pomaka je jednak toj duljini ( $AB+BC$ ). Uzastopna interferencija se događa u slučaju kad je  $AB + BC$  jednaka cjelobrojnom umnošku valne duljine zrake:

$$n\lambda = AB + BC, \quad (2.15.)$$

Pri čemu je  $n$  cijeli broj. Udaljenost ( $AB + BC$ ) je moguće izmjeriti u terminu kuta  $\theta$  uzimajući u obzir trokut  $\Delta ABO$  i  $d \sin \theta = AB$ , ili  $2d \sin \theta = AB + BC$ . Iz toga slijedi uvjet za difrakciju:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.16.)$$

koji se naziva Braggovim zakonom i omogućava povezivanje udaljenosti između dviju ravnina u kristalu s difrakcijskim kutom  $\theta$  i valnom duljinom zračenja. Kad je poznata valna duljina,  $\lambda$ , i kut,  $\theta$ , je izmjeren, moguće je izračunati međuatomska udaljenost  $d_{hkl}$  za pojedinu ćeliju.

Prah je, prema definiciji, krutina koja sadrži male čestice. To mogu biti pojedini kristali, polikristali ili amorfne krutine, pri čemu samo pojedini kristali daju difrakcijski uzorak. Samo kristaliti koji imaju  $(h, k, l)$  ravnine paralelne površini uzorka će pridonijeti reflektiranom zračenju. Prilikom korištenja ove metode bitno je ravnomjerno i homogeno rasporediti praškasti uzorak da bi svaka posebna refleksija s danog seta  $h, k, l$  ravnina imala jednak broj kristalita koji pridonose raspršenju.

Dobiven difraktogram praha najčešće se uspoređuje s izračunatim difraktogramom iz poznate strukture. Moguće ga je izračunati na sljedeći način: iz jednadžbe 2.14 i 2.16. za  $n = 1$ , moguće je izvesti poveznicu:

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{4a^2}{\lambda^2}\right) \sin^2 \theta. \quad (2.17.)$$

Uzmemo li u obzir da su sve vrijednosti  $h, k$  i  $l$  cjelobrojne; zbroj njihovih kvadrata mora biti pozitivan cijeli broj. Za monokromatsko zračenje ( $\lambda$  je konstantan) i kubičnu kristalnu strukturu, mogu se primijeniti iduća pravila da bi se eksperimentalno odredili difrakcijski maksimumi:

- 1) Izračunati  $\sin^2 \theta$  za svaki difrakcijski maksimum
- 2) Normirati  $\sin^2 \theta$  vrijednost s vrijednošću prvog difrakcijskog maksimuma
- 3) Pomnožiti normirane vrijednosti istom vrijednošću da ih se pretvori u cijele brojeve. Ti su cijeli brojevi jednaki zbroju kvadrata Millerovih indeksa:  $h^2 + k^2 + l^2$ .
- 4) Moguće je predvidjeti pojedine  $h, k$  i  $l$  vrijednosti na način da je suma kvadrata predviđenih vrijednosti jednaka cjelobrojnoj vrijednosti iz 3) koraka
- 5) Provjeriti da je  $\left(\frac{4a^2}{\lambda^2}\right)$  (ili njegova recipročna vrijednost, jednaka za svaku predviđenu  $h, k$  i  $l$  vrijednost.

Usporedbom dobivenog difraktograma snimanjem uzorak i izračunatog moguće je provjeriti radi li se o istom uzorku.<sup>58</sup>

## 2.5. Elektronska mikroskopija

Uobičajeni svjetlosni mikroskopi koji koriste elektromagnetskog zračenje vidljivog dijela spektra kao probu i staklenu leću za povećanje nisu prikladni za analizu uzoraka koji zahtijevaju bolju rezoluciju i veće povećanje. Dvadesetih godina prošlog stoljeća primijećeno je da elektroni koji se kreću u vakuumu imaju valna svojstva slična svjetlosti. Također je uočeno da je primjenom magnetnog i električnog polja moguće kontrolirati tok elektronskih valova te ga fokusirati na način koji to čini staklene leće s vidljivom svjetlosti. Dobiven je analog optičke leće – elektromagnetska leća s većim povećanjem. Slično, elektroni mogu djelovati kao proba s puno kraćom valnom duljimo od valne duljine vidljive svjetlosti čime postižu mnogo veću rezoluciju. Ernst Ruska je koristio te principe i združio navedena dva svojstva da bi doveo do izuma prvog elektronskog mikroskopa 1931. godine. 55 godina kasnije za isti dobio Nobelovu nagradu (1986.)

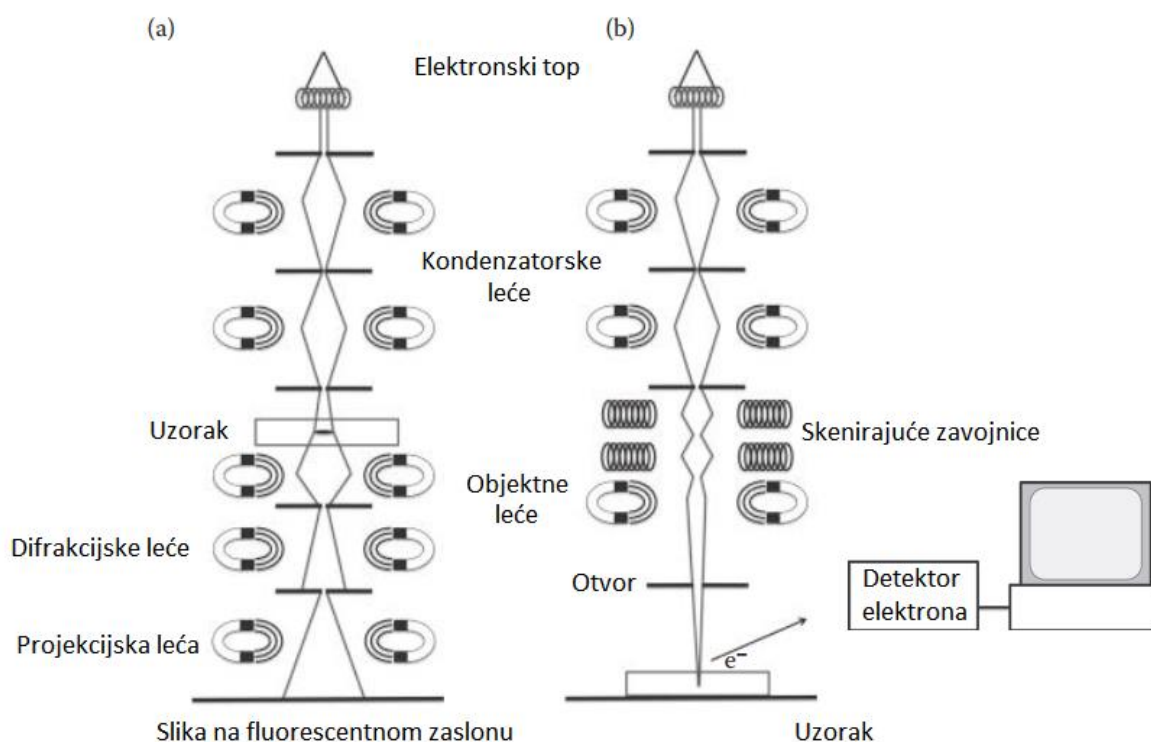
Elektroni ubrzani primjenom velikog napona imaju značajno manje valne duljine. Primjerice, ubrzanjem sa 100 kV,  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ . Te postignute kraće valne duljine omogućile su povećanje rezolucije u usporedbi s optičkim mikroskopima. Iako su valne duljene elektrona oko 100000 puta manje od vidljive svjetlosti, rezolucija elektronskih mikroskopa je 1000 puta bolja zbog devijacija objašnjenih teorijskom optikom kod leća poznatim kao aberacija leća. Nakon interakcije elektrona s uzorkom, nekoliko je mogućih posljedica. Neki elektroni su raspršeni uzorkom pod malim kutom koji ovisi o strukturnim svojstvima uzorka i stvaraju fazni kontrast. To raspršenje je specifično usmjereno za kristalne uzorke i ovisi o kristalnoj strukturi koja uzrokuje difrakcijski kontrast. U elektronskoj mikroskopiji slike uzoraka su rezultat elektronskog raspršenja na uzorcima. Također, može doći do transmisije elektrona kroz uzorak te je količina energije koja se izgubi prolaskom kroz uzorak može pridonijeti tijekom analize uzorka što se koristi prilikom rendgenske ...

Osnovne komponente skenirajućeg elektronskog mikroskopa (engl. *scanning electron microscope*, SEM) i transmisijskog elektronskog mikroskopa (engl. *transmission electron microscope*, TEM) su prikazane na slici 2.15. Najvažnija komponenta elektronskog mikroskopa je elektronski top (engl. *electron gun*). Napravljen je od filameta (najčešće volframskog) i anode. Kad se primjeni razlika potencijala između anode i filameta, elektroni se ubrzaju iz filameta prema anodi, te se stvorena zraka elektrona usmjerava kroz elektromagnetnu leću. Postoje tri vrste leća u EM-ovima. Oba instrumenta sadrže kondenzatorske leće kojima se kontrolira intenzitet osvjetljenja, te objektivne leće kojima se

povećava uzorak. Dodatne projekcijske leće stvaraju sliku na zaslonu ili kameri (CCD kamera; engl. *charge – coupled device camera*).

Kao što je prije spomenuto, unutar EM-ova, tok elektrona bi trebao biti unutar vakuuma radi kontroliranog fokusiranja zrake. Dodatno, kad se proces ne odvija u vakuumu, dolazi do raznih sudara elektrona čime se raspršuju prije dolaska do uzorka.

Jedna od najvažnijih odlika TEM-a je njegova rezolucija, na koju utječe napon primijenjenih elektrona, koji određuje valnu duljinu probe. Kako bi se osigurao stabilan napon i struja, ne bi smjelo doći do nikakvih devijacija u procesu i to je moguće ostvariti samo kompleksnim elektroničkim sustavom.



Slika 2.15. Komponente a) transmisijskog i b) skenirajućeg elektronskog mikroskopa (prema ref. 58.; prevedeno)

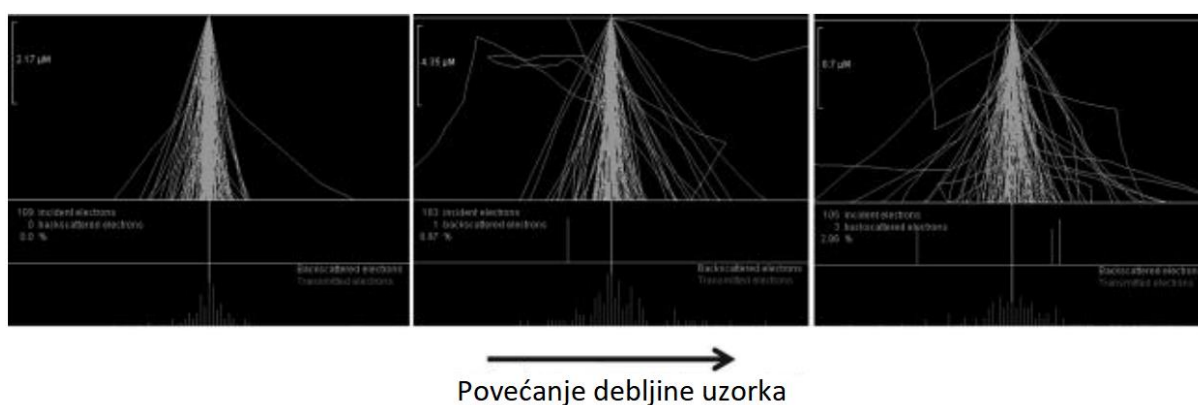
### 2.5.1. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop u usporedbi sa SEM-om omogućava bolje uvećanje i veću rezoluciju, što je čini prikladnim za istraživanje detalja nekog uzorka na razini atoma. Metoda je esencijalna u mnogim znanstvenim istraživanjima te za primjenu u nanotehnologiji, znanosti o materijalima, istraživanjima raznih bolesti kao i u mnogim drugim poljima.

Princip rada TEM-a je sličan onom optičkog mikroskopa. Svjetlost generirana iz svjetlosnog izvora je fokusirana u zraku pomoću kondenzatorskih leća te dolazi do objekta. Difraktirana svjetlost je tada fokusirana objektivnom lećom prvo na projekcijsku leću i konačno na zaslon kao povećana slika objekta. Kod TEM-a, izvor svjetlosti je elektronski top koji je izvor kratkovalnih elektrona; leće su elektromagnetske leće, a zaslon je fluorescentan zaslon ili CCD kamera. Cijeli put, iz elektronskog topa do ekrana je u vakuumu, da bi se izbjeglo neželjeno raspršenje visokoenergetskih elektrona. TEM sustav je vertikalno posložen s elektronskim topom na početku i fluorescentnim ekranom i kamerom na dnu.

Iako se u svim EM-ima elektroni generiraju pomoću elektronskog topa, u TEM-u se ubrzavaju visokim naponom. Bolja rezolucija TEM-a je rezultat visokog napona koji utječe na valnu duljinu elektrona i time na konačnu rezoluciju. Primjerice, 300 kV mogu dati rezoluciju do 0,05 nm.

Priprema uzoraka je nešto zahtjevnija nego kod SEM-a ili optičkog mikroskopa. Prvo, uzorak mora biti vrlo tanak, između 100 i 500 nm da bi se spriječilo višestruko raspršenje. Zahvaljujući novim preparativnim tehnikama, moguće je pripremiti vrlo tanak uzorak pri čemu se zadržavaju atomska struktura i makroskopska svojstva materijala. Važnost tankog uzorka je primarno zbog interakcija između uzorka i snopa elektrona na koji jako utječe gustoća uzorka kao i napon ubrzanja. Kako je prikazano na slici 2.68, kako se debljina uzorka povećava, količina povratno raspršenih elektrona (engl. *backscattered electrons*) se povećava, što smanjuje broj elektrona koji mogu prodrijeti kroz uzorak.

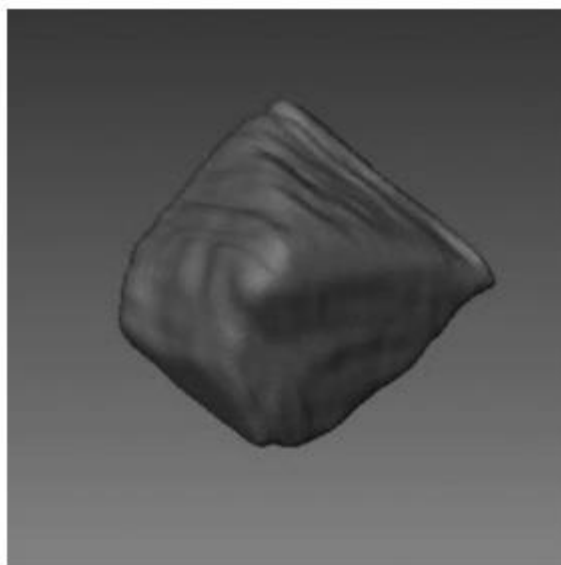


Slika 2.16. Pojava povratno raspršenih elektrona povećanjem debljine uzorka.<sup>58</sup>

Najčešće se uzorak priprema na rešetkastom disku promjera oko 3 mm iako postoje i mnogo manji. Napravljen je najčešće od bakra, ali mogu biti i presvučeni tankim karbonski ili polimernim filmom koji bolje zadržavaju uzorke manje od veličine rupa na rešetci.

Pripremljeni diskovi se stavljaju u držač koji se potom stavlja u mikroskop. Držač ima mogućnost i nagnjanja diska unutar mikroskopa što omogućava tomografsku analizu, tj. analizu po presjecima. Ta se metoda često koristi kod bioloških uzoraka koji se zatvaraju u neku vrstu smole i režu posebnim metodama nakon čega se uzorak stavlja na istu rešetku. Uzorke je također moguće pripremiti pod nekim posebnim uvjetima, kao što je vrlo niska temperatura, što ponovno daje velike mogućnosti, posebice za problematične uzorke poput biološke uzorke proteini čija se struktura razlikuje ovisno o okolini, te je na ovaj način moguće modificirati okolinu.

TEM ima mogućnost i stvaranja 3D slika elektronskom tomografijom. Uzorak se rotira duž osi u kutnim inkrementima. Pomoću računala, serija slika se skuplja i spaja da bi se formirala 3D tomografska rekonstrukcija uzorka.<sup>58</sup>



Slika 2.17. Trodimenzionalna rekonstrukcija nanočestice oktaedarskog magnetita krio elektronskom tomografijom.<sup>58</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Korištene su idući materijali, bez dodatnog pročišćavanja:

cerijev(III) nitrat heksahidrat,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *p.a.*  $\geq 99\%$ , Fluka

natrijev hidroksid, NaOH, Fluka

natrijev nitrat,  $\text{NaNO}_3$ , *p.a.*, Sigma Aldrich

cezijev hidroksid, CsOH, 50%

cezijev nitrat,  $\text{CsNO}_3$ , *p.a.*, Sigma Aldrich

dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , Sigma Aldrich

standardni pufer, pH = 2, Fluka

standardni pufer, pH = 4, Fluka

standardni pufer, pH = 6, Fluka

standardni pufer, pH = 9, Fluka

standardni pufer, pH = 10, Fluka

destilirana voda

deionizirana voda

### 3.2. Metode

#### 3.2.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida

##### 3.2.1.1. Sinteza nanosfera

Sfere cerijeva oksida (engl. *nanospheres*, NS) sintetizirane su bazičnom hidrolizom<sup>59</sup>. Pripremljena je otopina cerijeva nitrata heksahidrata ( $\gamma(\text{CeNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 2,5 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $V(\text{CeNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ L}$ ) s deioniziranom vodom; te joj je postupno dodavana otopina natrijeva hidroksida ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $V = 125 \text{ mL}$ ). Bezbojna otopina je promijenila boju u ljubičastu nakon dodatka NaOH, a s vremenom je postala žuta; miješana je 20h.

Dobiveni produkt ispran je prvo destiliranom, a zatim više puta deioniziranom vodom do konstantne provodnosti. Čestice su ispirane na način da im je dodana voda, koja je nakon taloženja čestica dekantirana te ponovno dodana svježa deionizirana voda. Prilikom svakog

ispiranja zabilježena je provodnost i pH supernatanta te su čestice ispirane do konstantne provodnosti, bliske provodnosti deionizirane vode. Konačno su osušene pri 80 °C.

### 3.2.1.2. Sinteza nanokockica

Obje veličine nanokockica cerijeva oksida (engl. *nanocubes*, NC) sintetizirane su hidrotermalnom sintezom.<sup>7</sup> Pripremljen je acetatni pufer otapanjem natrijevog acetata ( $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 10 \text{ g}$ ) s dodatkom koncentrirane octene kiseline ( $V(\text{CH}_3\text{COOH, konc}) = 10 \text{ mL}$ ) te je razrijeđen na volumen od 50 mL. U tom je puferu otopljen cerijev nitrat heksahidrat ( $n(\text{CeNO}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) za sintezu većih nanokockica (u kasnijem tekstu NCV), ili amonijev cerijev nitrat ( $n(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) za sintezu manjih nanokockica (u kasnijem tekstu NCM). Otopina je razrijeđena na 85 mL te je miješana magnetnom miješalicom 30 minuta radi potpunog otapanja soli. Većinski dio otopine je zatim stavljen u autoklav (do 85% popunjenosti) te zagrijavan na 220 °C, 24 sata.

Sintetizirane nanočestice su potom ispirane. Podijeljene su u četiri epruvete za centrifugiranje radi bržeg ispiranja. Otklonjen je supernatant, a preostalim česticama je dodana deionizirana voda. Zatim je suspenzija miješana radi resuspendiranja čestica te su centrifugirane i izdvojen je supernatant. Kako je suspenzija stabilna u pH području u kojem su čestice sintetizirane ( $\text{pH} \approx 4,5$ ), suspenziji je dodana natrijeva lužina čime je podignut pH suspenzije (idealni pH je onaj izoelektrične točke,  $\text{pH} \approx 6,5$ ). Nakon dodatka, čestice su istaložene centrifugiranjem, odvojen je supernatant te su nanočestice ponovno resuspendirane u čistoj deioniziranoj vodi. Navedeni je postupak ponavljan do konstantne provodnosti supernatanta, a praćen je i pH istog. Sva centrifugiranja su izvođena pri maksimalnoj brzini za tu veličinu epruveta, 5000 rpm, najčešće 20 minuta, a ukoliko je bilo potrebno, postupak je ponovljen u nešto kraćem vremenskom intervalu.

### 3.2.2. Određivanje izoelektrične točke

Izoelektrična točka je određena mjerenjem elektrokinetičkog potencijala u ovisnosti o pH. Elektrokinetički potencijal je praćen instrumentom *Zeta Potential Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation*. Elektroda se stavlja u kivetu s  $\approx 1,5 \text{ mL}$  suspenzije, te se zajedno stavlja u uređaj. Elektromotivnost, odnosno pH je praćen korištenjem kombinirane (*Metrohm*) elektrode baždarene s puferima sljedećih pH vrijednosti: 3, 6 i 10.

Suspenzije svih vrsta nanočestica pripremljene su na jednak način. Izvagana je masa nanočestica (najčešće  $m = 5 \text{ mg}$ ) za pripremu suspenzije  $\gamma(\text{čestica}) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ . Nanočestice

su izvagane, prebačene u odmjernu tikvicu volumena 50 mL, kao i sol,  $\text{NaNO}_3$  ili  $\text{CsNO}_3$ , kojom je održavana ionska jakost. Svakoj suspenziji je namješten pH dodatkom kiseline ili lužine. Za namještanje pH korištena je dušična kiselina ( $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $V(\text{HNO}_3) = 500 \text{ }\mu\text{L}$ ) odnosno lužine ( $c(\text{MOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $V(\text{MOH}) = 500 \text{ }\mu\text{L}$ ;  $M = \text{Na, Cs}$ ) kojom je prilagođen početni pH suspenzije (pH = 3, tj. pH = 10). Pripremljena suspenzija je prebačena u staklenu bocu te podvrgnuta sonikaciji u ultrazvučnoj kupelji na 30 minuta. Nakon potpunog resuspendiranja i razbijanja svih vidljivih agregata, započeta je titracija. Tijekom titracije, suspenzija je kontinuirano miješana magnetnom miješalicom te joj je praćen potencijal, tj. pH. Uzorak korišten za mjerenja pokretljivosti nije se nakon mjerenja vraćao prvotnoj suspenziji. pH prvotno kisele otopine je prilagođavan dodatkom lužine,  $\text{NaOH}$  i  $\text{CsOH}$ , približne koncentracije  $c(\text{MOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; odnosno, lužnate suspenzije dušičnom kiselinom iste koncentracije. Sve titracije su napravljene u oba smjera, tj. od kiselog s početnim pH = 3 i od lužnatog s početnim pH = 10. Svaka točka je mjerena u 3 intervala po 10 uzastopnih mjerenja svakih 1,5 minuta.

### 3.2.3. Difrakcija u polikristalnom uzorku

Praškasti uzorci usitnjeni su u tarioniku, te snimljeni.

Difraktogram sintetiziranih nanočestica snimljen je automatskim rendgenskim difraktometrom *Philips X'Change* pri temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ), pri naponu od 40 kV s jakošću struje 30 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području  $2\theta$  kutova od  $20^\circ$  do  $65^\circ$ , uz pomicanje brojača za  $0,02^\circ$ .

Iz difraktograma je moguće procijeniti veličina dobivenih nanočestica prema Scherrerovoj jednadžbi:

$$D_p = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_m}, \quad (3.1.)$$

pri čemu je  $D_p$  srednji promjer kristalita,  $k$  je faktor oblika,  $\lambda$  je valna duljina zračenja,  $\beta_{1/2}$  je širina na polovici maksimuma na difraktogramu, a  $\theta_m$  je Braggov kut maksimuma. Sve vrijednosti kutova je potrebno računati u radianima.

#### 3.2.4. Određivanje specifične površine BET analizom

Specifična površina čestica određena je Brunauer-Emmett-Teller analizom. Mjerenje je provedeno na instrumentu tvrke *Micromeritics Instrument Corporation, Gemini V series Surface Area Analyzer*. Na čestice je adsorbiran plinoviti dušik pri temperaturi od 77 K. Iz jednadžbe pravca, odnosno iz lineariziranog oblika BET izoterme, određena je specifična površina nanočestica. Mjerenja su izvedena na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

#### 3.2.5. Transmisijska elektronska mikroskopija

Prvo je pripremljena otopina cezijeva nitrata,  $c(\text{CsNO}_3) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Potom je izvagan uzorak nanočestica  $\text{TiO}_2$  za pripremu suspenzije određene masene koncentracije ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$ ) te mu je dodana prethodno pripremljena otopina ( $V = 13 \text{ mL}$ ). Suspenzija je pripremljena u epruvetama za centrifugiranje kako bi se smanjila greška (promjena masene koncentracije, smanjenje volumena otopine...). Čestice su potom resuspendirane pomoću ultrasonične sonde (10 puta po 1 min, slaba jakost) između kojih je suspenzija kratko pomiješana zbog taloženja čestica. Suspenzija je miješana 30 minuta, a nanočestice su istaložene centrifugiranjem (20 min, 5000 rpm). Konačno, supernatant je izdvojen kapaljkom te su čestice ostavljene na sušenju, polupokrivene, 2 dana.

TEM i HR-TEM snimke uzoraka su snimljene na *Philips FEG CM200* transmisijskom elektronskom mikroskopu pri 200 kV. Uzorci su prvo resuspendirani u kloroformu te sonicirani, nakon čega je mala kapljica suspenzije nanosena na bakrenu mrežicu obloženu ugljikom te je uzorak osušen na zraku. Snimke su napravljene na Kemijskom inštitutu u Ljubljani.

### 3.2.6. Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije suspenzija

Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije se koriste kako bi se odredio  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  suspenzije te površinska gustoća naboja metalnih oksida. Izvode se dvije titracije, jedna vodene otopine elektrolita (tzv. *blank* titracija) i druga, titracija suspenzije pripremljene s istom otopinom elektrolita u koju su dodane čestice. Površinsku gustoću naboja moguće je izračunati iz jednadžbe:

$$\sigma_0 = \frac{c_{\text{titrans}}(V_b - V_d)}{\gamma V}, \quad (3.2.)$$

$c$  je početna koncentraciju titransa,  $V_b$  volumen titransa za postizanje određene pH vrijednosti vodene otopine elektrolita,  $V_d$  volumen titransa za postizanje iste pH vrijednosti suspenzije,  $\sigma$  je specifična površinu koloidnih čestica,  $\gamma$  masena koncentracija suspenzije i  $V$  volumen suspenzije.

U staklenu čašu su izvagane nanočestice ( $m = 30$  mg) za pripremu suspenzije masene koncentracije  $\chi(\text{čestica}) = 1,0$  g dm<sup>-3</sup>. Potom je nanočesticama dodana otopina cezijeva hidroksida poznate koncentracije ( $c(\text{CsOH}) = 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>) radi namještanja ionske jakosti i pH otopine. Konačno je dodano onoliko vode koliko je potrebno da čitava suspenzija ima volumen od 30 mL. Ta je suspenzija tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 45 minuta. Ultrazvučna sonda je bila pod postavkom srednje jakosti, te je radila u intervalima od po 2 minute s pauzom od jedne minute. Čitava suspenzija je tijekom sondiranja miješana na magnetskoj miješalici te se nalazila u ledenoj kupelji kako bi se spriječilo lomljenje nanocjevčica TiO<sub>2</sub>.

Suspenzija je premještena u termostatiranu ćeliju te je miješana magnetnom miješalicom. Otapanje atmosferskog ugljikova dioksida spriječeno je održavanjem atmosfere argona iznad suspenzije. Elektromotivnost, odnosno pH je praćen korištenjem kombinirane (*Metrohm*) elektrode baždarene s puferima sljedećih pH vrijednosti: 2, 4, 6, 9 i 10. Dodatno je praćena elektromotivnost u vremenu pomoću programa *DataLogger* kako bi se mogla pratiti promjena elektromotivnosti suspenzije. Obročno je dodavana kiselina, odnosno lužina, u intervalima od 5 do 15 minuta.

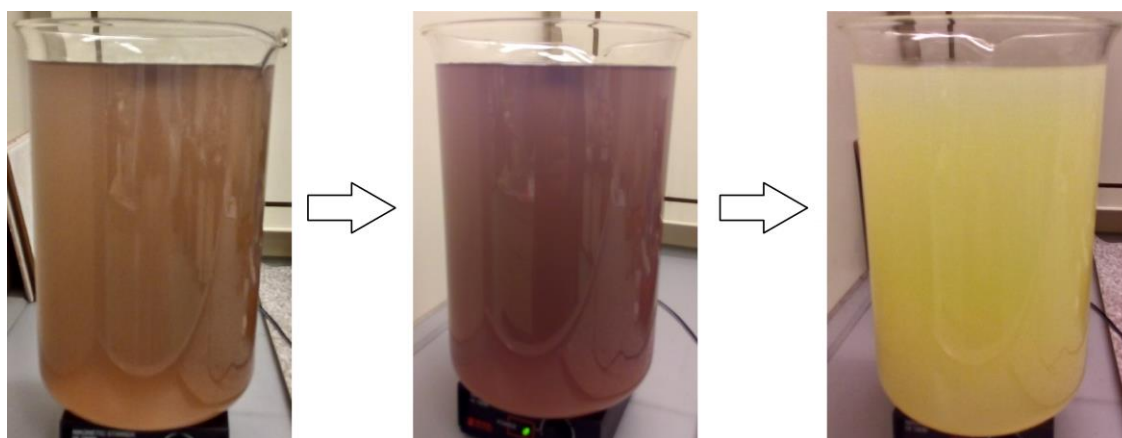
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza nanočestica CeO<sub>2</sub>

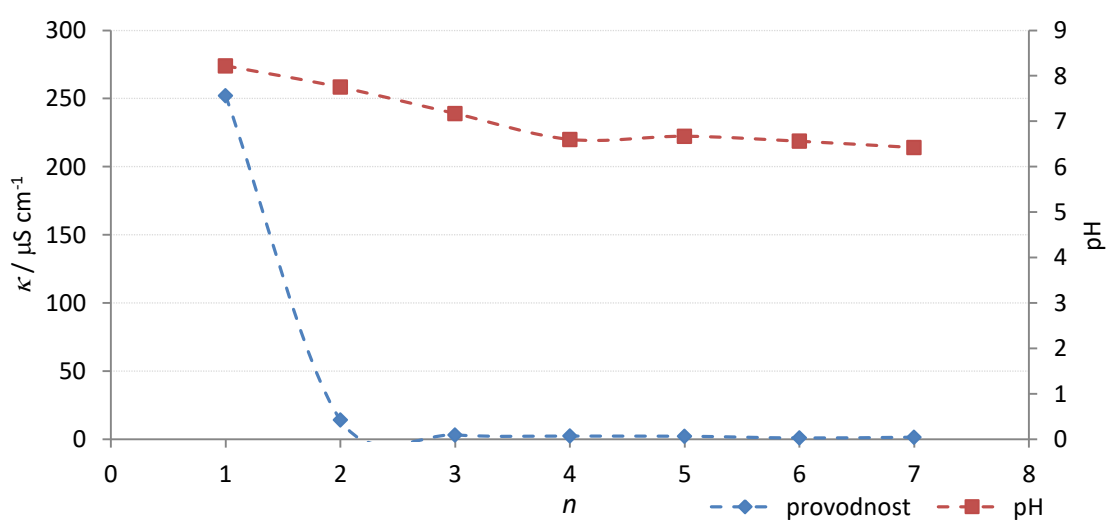
Radi utvrđivanja utjecaja oblika nanočestica na koloidni sustav, sintetizirane su nanočestice različitih morfologija cerijeva oksida.

#### 4.1.1. Sinteza nanosfera CeO<sub>2</sub>

Sintetizirane su sferne nanočestice prema protokolu opisanom u prethodnom poglavlju te je dobiveno 3,78 g uzorka s 76% iskorištenjem.



Slika 4.1. Promjena boje otopine tijekom sinteze nanočestica CeO<sub>2</sub>.



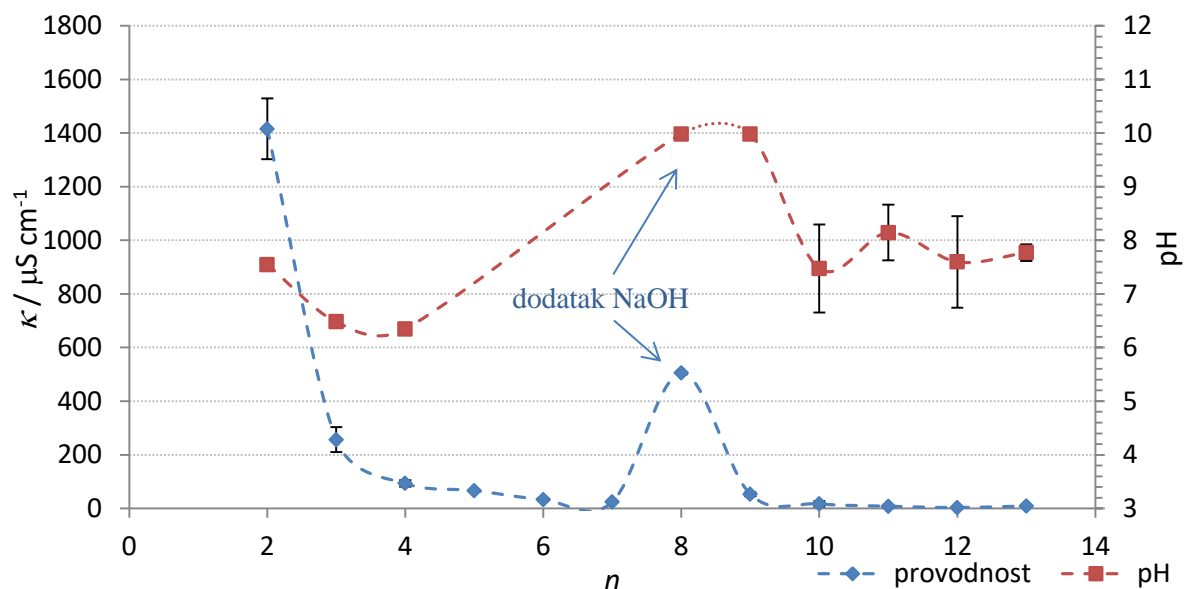
Slika 4.2. Ovisnost provodnosti i pH matičnice o broju ispiranja nanosfera CeO<sub>2</sub> deioniziranom vodom.

4.1.2. Sinteza većih nanokockica  $CeO_2$ 

Veće kockice  $CeO_2$  su sintetizirane dva puta, zbog malog iskorištenja prilikom prve pripreme. Zbog određene pogreške tijekom druge sinteze (dodatkom prevelike količine lužine, suspenzija je promijenila boju) korišten je samo odvojeni dio uzorka (bijeles NCV). U nastavku su navedene mase u prvoj i pojedine mase u drugoj sintezi te konačno ukupno iskorištenje:  $m_1 = 377,3$  mg,  $\eta_1 = 43,8\%$  ;  $m_2 = 74$  mg (žute) + 61,5 mg (bijeles),  $\eta_2 = 15,7\%$  .



Slika 4.3. Sintetizirane veće kubične nanočestice  $CeO_2$ ; 2. Sinteza. Osušeni produkt u Petrijevoj zdjelici (lijevo), isti produkt snimljen optičkim mikroskopom (desno).



Slika 4.4. Ovisnost provodnosti i pH matičnice o broju ispiranja nanočestica NCV deioniziranom vodom.

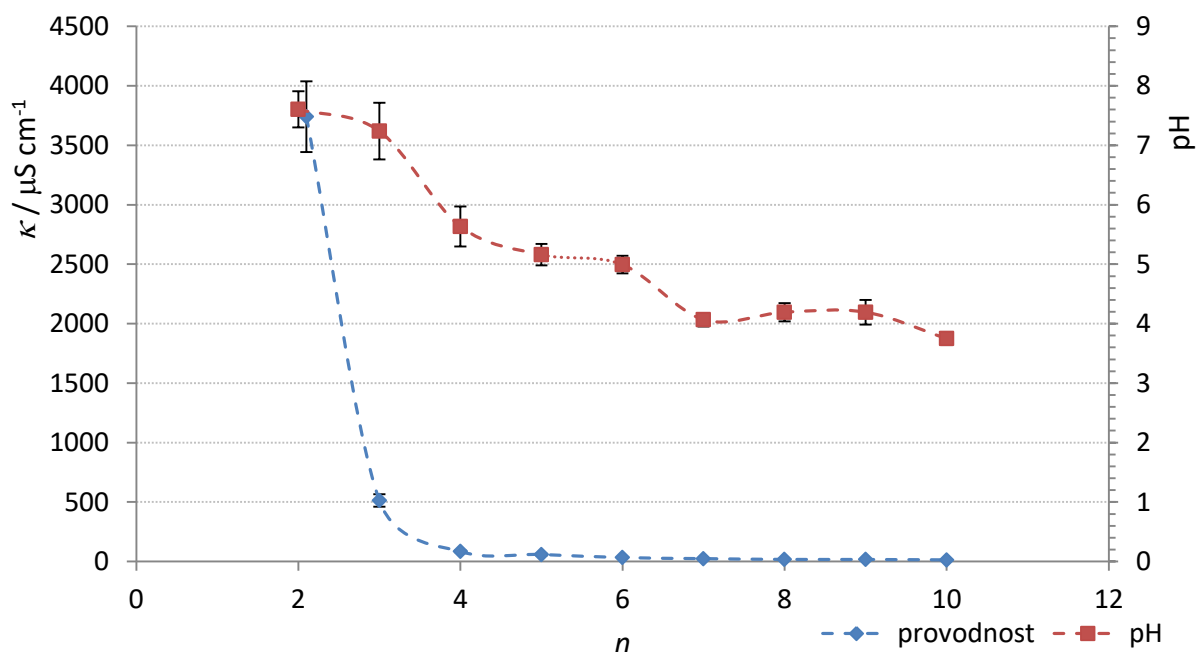
#### 4.1.3. Sinteza manjih nanokockica $CeO_2$

Manje kockice  $CeO_2$  također su sintetizirane dva puta zbog malog iskorištenja prilikom prve pripreme. Sušene su pri  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , oko 2 h. Kao rezultat je nastao praškasti sloj čestica na dnu Petrijeve zdjelice. Dobivene mase u pojedinim sintezama i iskorištenje reakcija:  $m_1 = 39\text{ mg}$ ,  $\eta_1 = 4,53\text{ \%}$ ;  $m_2 = 620\text{ mg}$ ,  $\eta_2 = 72,04\text{ \%}$ .



Slika 4.5. Osušene nanokockice  $CeO_2$  (1. sinteza).

Kao što je već spomenuto u trećem poglavlju, tijekom ispiranja česticama je dodana vodena otopina NaOH radi podizanja pH suspenzije kako bi čestice istaložile.



Slika 4.6. Ovisnost provodnosti i pH matičnice o broju ispiranja manjih nanokockica  $CeO_2$  NCM deioniziranom vodom.



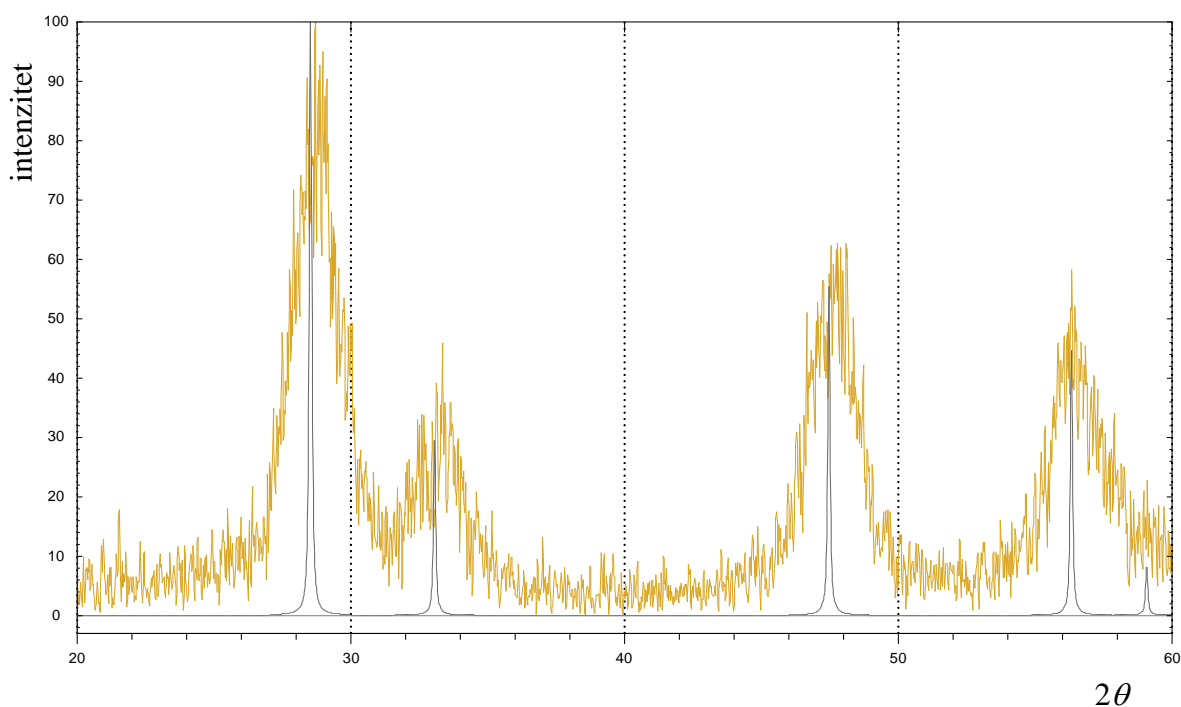
## 4.2. Karakterizacija nanočestica CeO<sub>2</sub>

Iako postoje istraživanja čestica sintetiziranih na ovaj način, svaku seriju ili pojedinu sintezu je potrebno zasebno okarakterizirati kako bi se ustvrdila kvaliteta uzorka, kao i potvrdila prethodna istraživanja. U ovom je istraživanju korišteno nekoliko metoda karakterizacije. Rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku potvrđen je kemijski sastav nanočestica, a dodatno je i izračunata veličina čestica iz Scherrerove jednadžbe. Transmisijskom elektronskom mikroskopijom je utvrđena veličina samih čestica kao i njihova morfologija. Zatim je na jednom uzorku (NS CeO<sub>2</sub>) određena pokretljivost u suspenzijama različitih ionskih jakosti kako bi ih se opisalo i u akvatiziranom okruženju te odredili najbolji uvjeti za istraživanje. Konačno, ispitan je i utjecaj dvije vrste alkalijskih kationa, natrijevog i cezijeveg kationa.

### 4.2.1. Karakterizacija nanosfera CeO<sub>2</sub>

#### 4.2.1.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difraktogram nanočestica sfera CeO<sub>2</sub> snimljen je u uvjetima navedenim u 3. poglavlju. Usporedbom difraktograma praha CeO<sub>2</sub> izračunatog u programu *Mercury* i snimljenog difraktograma, moguće je potvrditi da sintetiziran prah je cerijev oksida (slika 4.7.).



Slika 4.7. Usporedba eksperimentalnog (žuto) i izračunatog (sivo) difraktograma praha nanočestica cerijevog oksida.

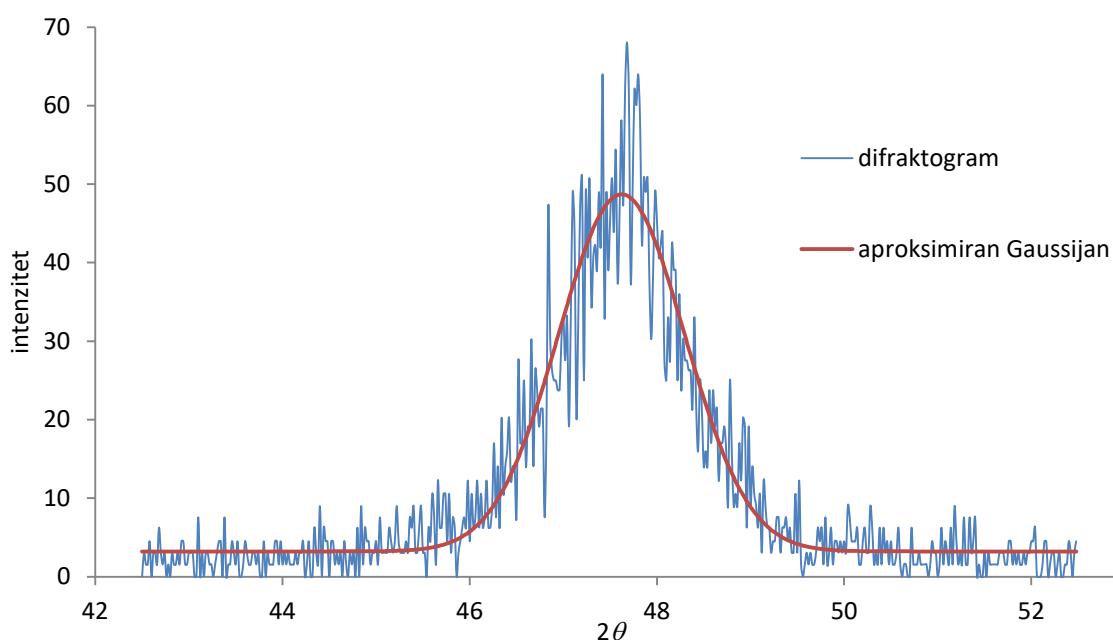
Jedan od mogućih načina za procjenjivanje veličine sintetiziranih čestica je iz difraktograma praha. Na slici 4.8. je izdvojen treći difrakcijski maksimum (zato što se prva dva maksimuma preklapaju što otežava pronalazak odgovarajuće funkcije za opis) te je aproksimiran Gaussovom funkcijom:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\frac{x-x_c}{w^2}}, \quad (4.1.)$$

gdje je  $y_0$  visina bazne linije,  $x_c$  centar maksimuma,  $A$  površina ispod krivulje, a  $w$  širina maksimuma na dvije trećine visine. Iz  $w$  je moguće izračunati *FWHM* (engl. *full width at half the maximum*), širinu maksimuma na polovici visine kao:

$$FWHM = w\sqrt{\ln 4}. \quad (4.2.)$$

Difraktogram se aproksimira tom funkcijom radi određivanja parametara potrebnih za izračun veličine čestica prema Scherrerovoj jednadžbi (jednadžba 3.1.).

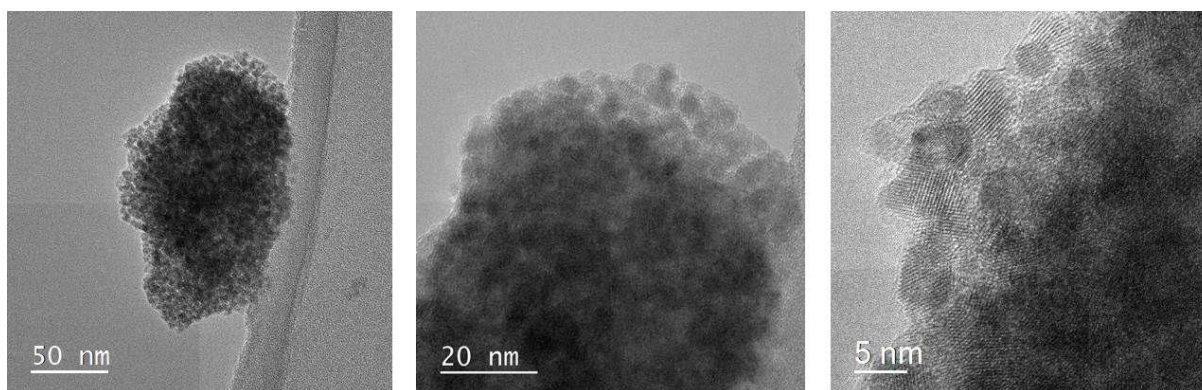


Slika 4.8. Difrakcijski maksimum čestica cerijeveg oksida pri  $2\theta = 47,64^\circ$  aproksimiran Gaussovom funkcijom u svrhu određivanja parametara korištenih u Scherrerovoj jednadžbi. ( $k = 0,95$ ;  $\lambda = 0,1542$  nm;  $\beta_{1/2} = 2,12^\circ$ ;  $\theta_m = 23,82^\circ$ ).

Izračunati srednji promjer čestica iznosi  $D_p = 5,3$  nm.

#### 4.2.1.2. TEM istraživanje morfologije nanosfera $\text{CeO}_2$

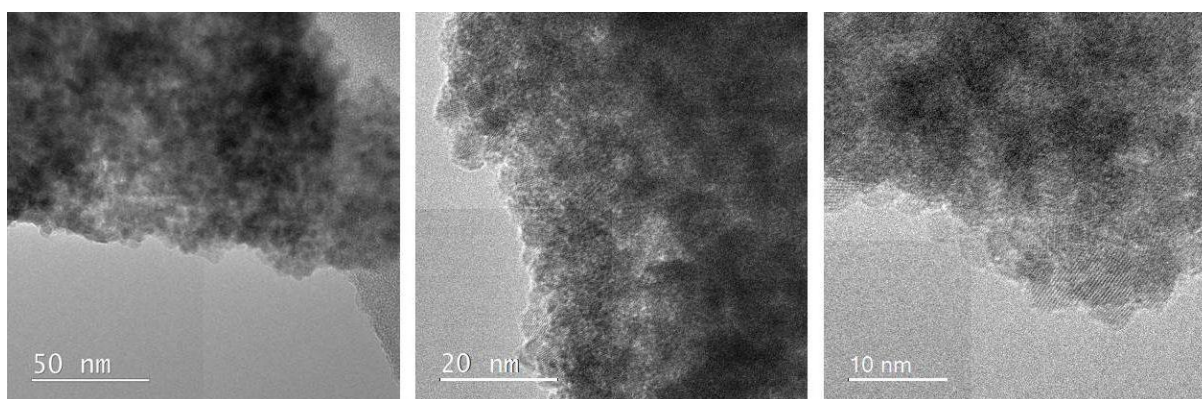
Korištenjem transmisijske elektronske mikroskopije, određen je oblik sintetiziranih čestice. Sferne čestice prikazane na slici 4.9. skupljene su u većem agregatu te je procijenjena veličina čestica promjera  $d \approx 4$  nm.



Slika 4.9. TEM (50 nm) i HRTEM (20 nm i 5 nm) slike uzoraka nanosfera  $\text{CeO}_2$

Pripremljeni su uzorci nanosfera  $\text{CeO}_2$  u cilju istraživanja adsorpcije cezijevih iona na površinu nanočestica. Pripremljene su dvije suspenzije različitih ionskih jakosti,  $I_{c1} = 0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$  i  $I_{c2} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ; masene koncentracije  $\gamma = 6$  g  $\text{dm}^{-3}$ . Istim otopinama je namješten pH ( $\text{pH}_1 = 9,5$ ;  $\text{pH}_2 = 10,01$ ) otopinom cezijeva hidroksida.

Sa slike 4.10. nije moguće razlučiti adsorbirane ione cezija na površini cerijeva oksida. Najvjerojatnije se radi o metodološkom problemu, tj. problemu u principu rada transmisijskog elektronskog mikroskopa koji nije u mogućnosti razlučiti atome cezija i cerija zbog nedovoljne razlike u njihovom atomskom broju.



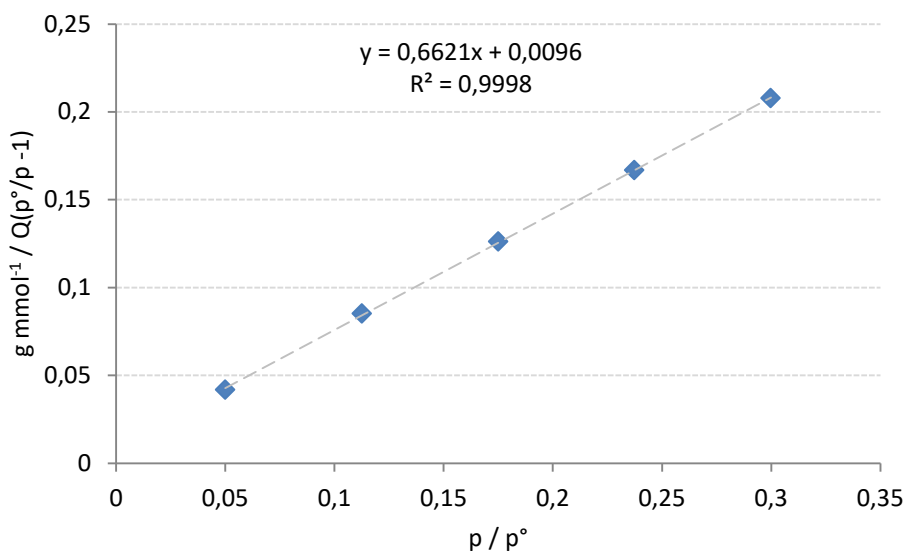
Slika 4.10. TEM (100 nm) i HRTEM (20 nm) slike nanosfera  $\text{CeO}_2$  u prisutnosti  $\text{CsNO}_3$ ,  $I_c = 0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 10,01$ .

## 4.2.1.3. Specifična površina određena BET analizom

Specifična površina nanosfera određena je BET analizom. Podaci iz tablice 4.1. su linearizirani (prikaz na slici 4.11.) iz čega je određena specifična površina nanosfera cerijeva oksida:  $s = 145.2618 \pm 1,0944 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Vrijednosti su u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja.<sup>60</sup>

Tablica 4.1. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine nanosfera cerijevog oksida ( $p_0 = 101,4543 \text{ kPa}$ ;  $m = 0,2319 \text{ g}$ )

| relativan tlak<br>$p / p^\circ$ | adsorbirana količina<br>mmol / g | $\text{g mmol}^{-1} / Q(p^\circ/p - 1)$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 0,049982261                     | 1,26279                          | 0,04166                                 |
| 0,112553721                     | 1,48902                          | 0,08518                                 |
| 0,175046332                     | 1,68160                          | 0,12618                                 |
| 0,237407533                     | 1,86687                          | 0,16676                                 |
| 0,299906711                     | 2,06283                          | 0,20767                                 |

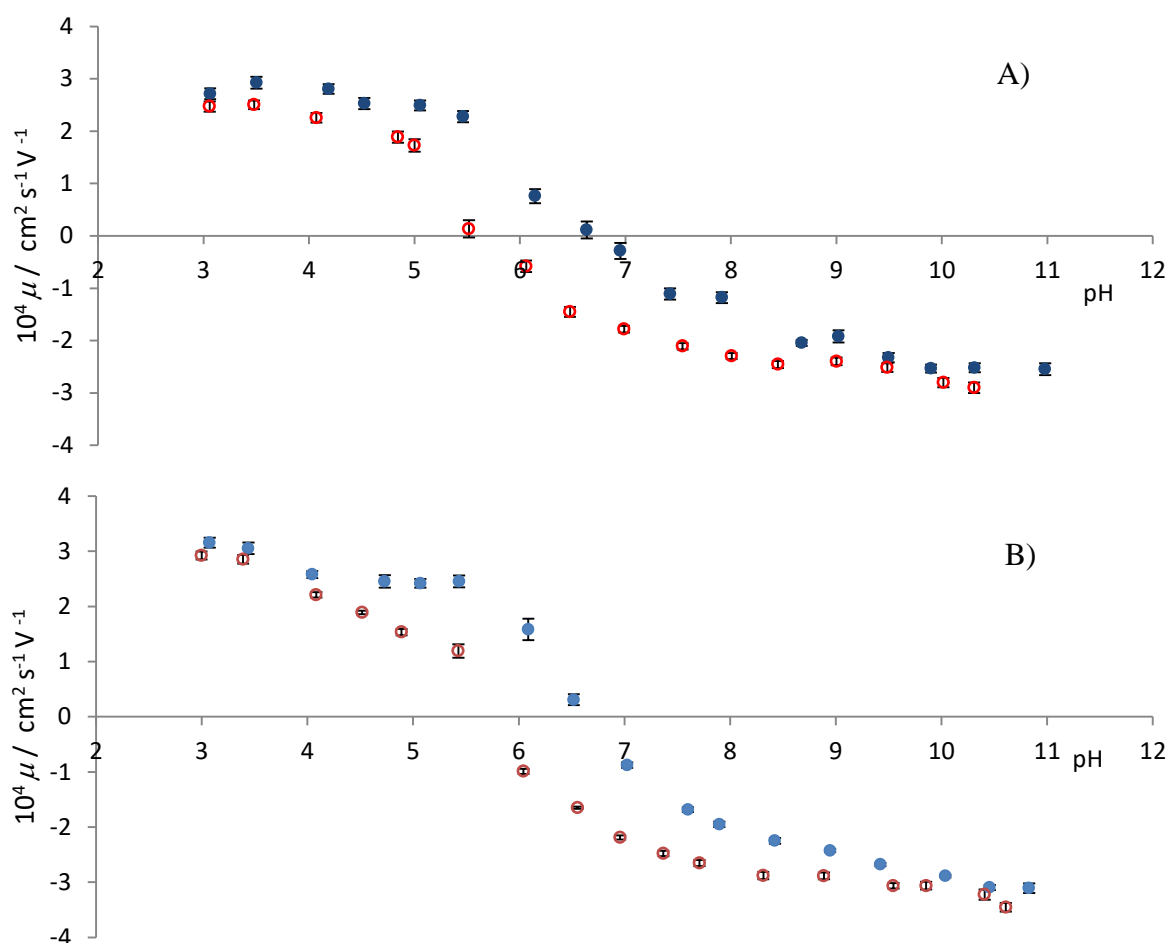


Slika 4.11. BET izoterma prema podacima iz tablice 1.

## 4.2.1.4. Izoelektrična točka

## 4.2.1.4.1. Utjecaj ionske jakosti na izoelektričnu točku

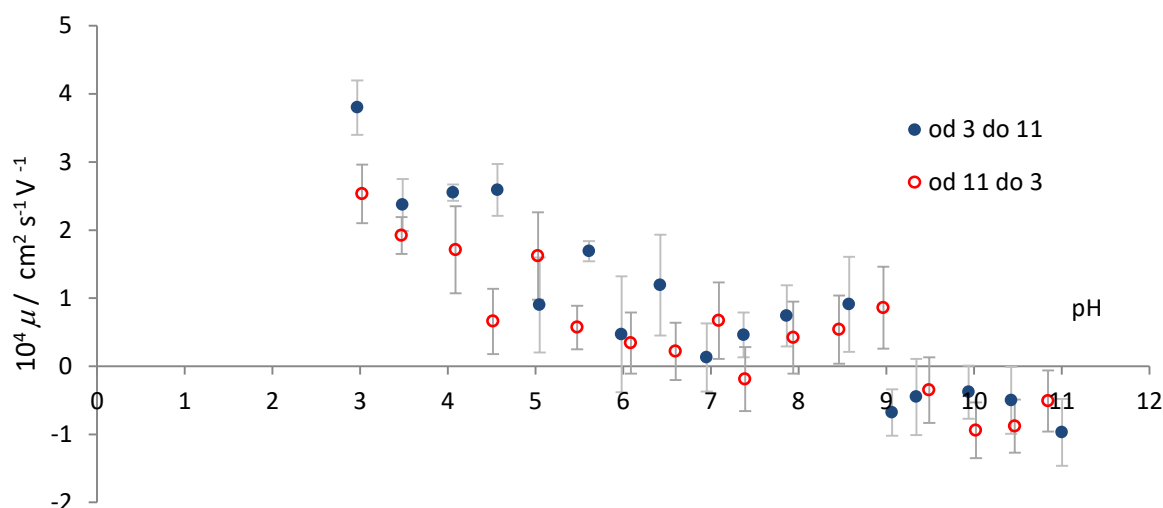
Određena je izoelektrična točka pri dvije ionske jakosti; titracijama u oba smjera. Ionska jakost je podešena natrijevim nitratom:  $\text{NaNO}_3$ , te dušičnom kiselinom ili natrijevim hidroksidom s kojima su podešene početne pH vrijednosti, odnosno mijenjan pH tijekom titracije kao što je opisano u 3. poglavlju.



Slika 4.12. Ovisnost pokretljivosti nanosfera  $\text{CeO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$ , tj.  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NaNO}_3$  (A)  $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i B)  $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{NaOH}$  odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Rezultati mjerenja pokretljivosti pri dvije ionske jakosti prikazani su na slici 4.12. Plave točke odgovaraju titraciji iz kiselog u lužnato (početni pH je namješten dušičnom kiselinom, a pojedine točke odgovaraju dodacima natrijeve lužine), a crvene titraciji od lužnatog prema

kiselom. Vidljivo je da se rezultati ne podudaraju u potpunosti, tj. krivulja iz lužnatog u kiselo je pomaknuta prema nižim pH vrijednostima što rezultira histerezom. Takvo pomicanje krivulje je uobičajeno kod potenciometrijskih titracija, a uzrok mu je nemogućnost potpune izolacije sustava zbog čega dolazi do otapanja atmosferskog  $\text{CO}_2$ . Konačni rezultat izoelektrične točke procijenjen je kao srednja vrijednost pojedinih mjerenja. Procijenjena izoelektrična točka svih mjerenja sa slike 4.12, tj. za dvije ionske jakosti je  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,2 \pm 0,3$ .



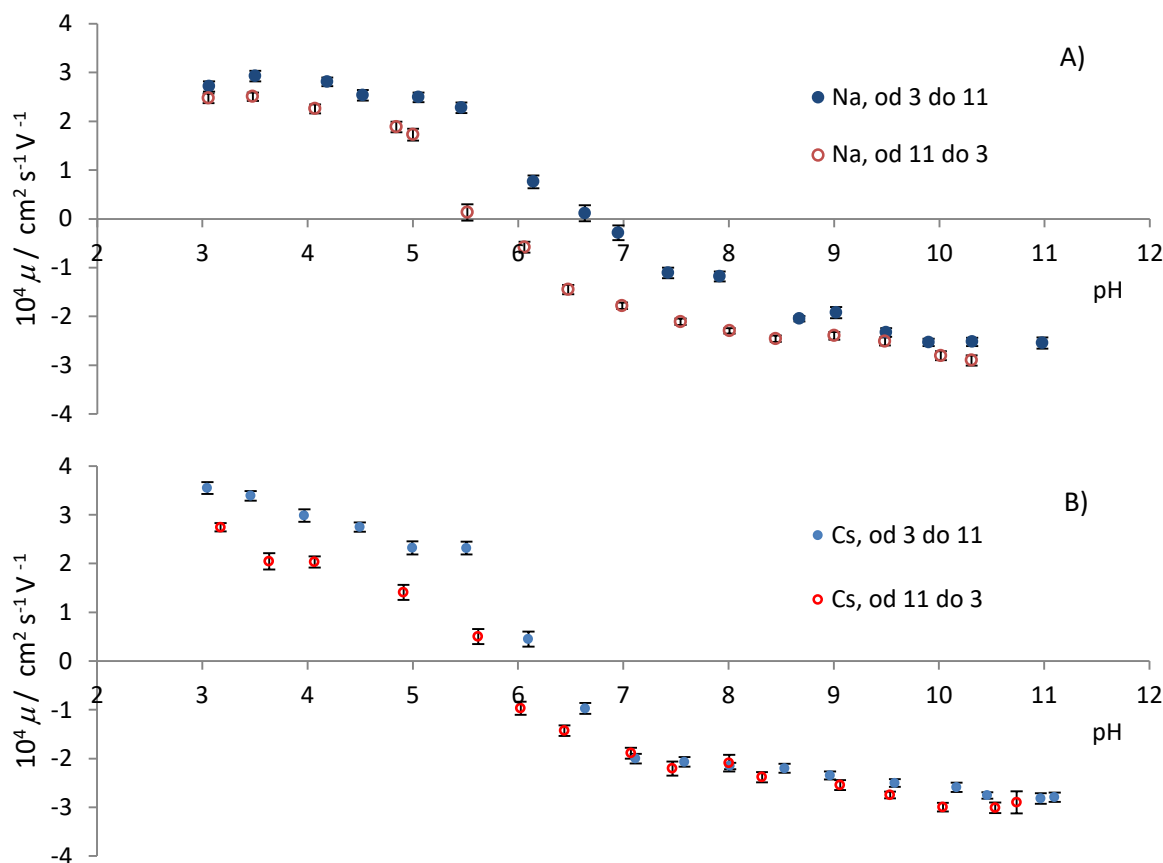
Slika 4.13. Ovisnost pokretljivosti nanosfera  $\text{CeO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NaNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{NaOH}$ , odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Mjerenja pri  $I_c = 0,101 \text{ mol dm}^{-3}$  ukazuju na neuravnotežen sustav. Navedena ionska jakost se smatra graničnom vrijednosti za elektrokinetička mjerenja<sup>49</sup>, što ovaj eksperiment potvrđuje. Moguće je primijetiti da se prva promjena predznaka pokretljivosti nazire oko  $\text{pH} = 7$ .

Kako bi se u preostalim sustavima najbolje istražio utjecaj pojedinih iona, izabrana je ionska jakost,  $I_c = 0,011$  kod koje je suspenzija dovoljno zasićena željenim ionima, a nije prevelika čime omogućava korištenje ove mjerne metode.

4.2.1.4.2. Utjecaj alkalijskog kationa na izoelektričnu točku nanosfera  $\text{CeO}_2$ 

Radi istraživanja utjecaja adsorpcije cezijevih kationa na površinu cerijeva oksida, napravljena su mjerenja usporedbe utjecaja natrijevih i cezijevih kationa na pokretljivost nanosfera  $\text{CeO}_2$ .



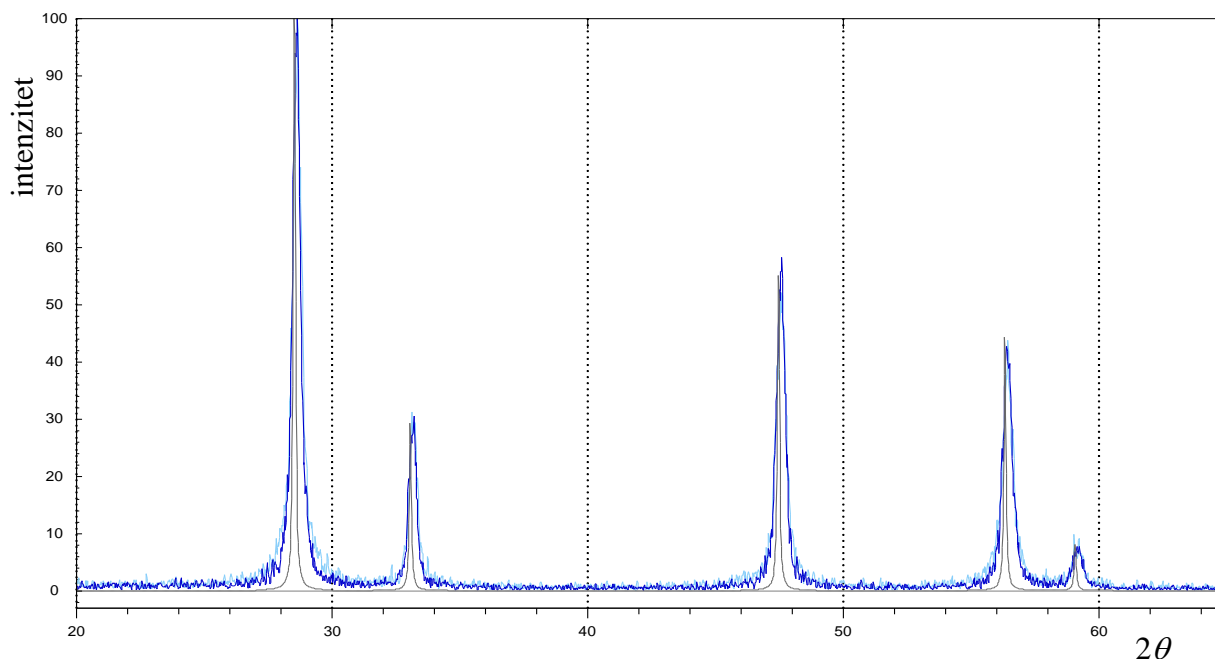
Slika 4.14. Ovisnost pokretljivosti nanosfera  $\text{CeO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj. MOH ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{MNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom MOH, odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = \text{Na}$  (A)),  $\text{Cs}$  (B)) .

Izoelektrična točka u prisutnosti  $\text{Na}^+$  iona je  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,2 \pm 0,6$ , dok je za  $\text{Cs}^+$  ista  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,1 \pm 0,3$ . Nije očit značajniji pomak, osim što su vrijednosti za pokretljivosti u prisutnosti cezijeva iona nešto sistematičnije (manje odstupaju od krivulje kojom bi mogli biti opisani); drugim riječima, pogreška kod određivanja  $\text{pH}_{\text{iep}}$  je manja.

#### 4.2.2. Karakterizacija većih nanokockica $CeO_2$

##### 4.2.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Snimljen je difraktogram nanokockica  $CeO_2$  (Slika 4.15.). Vidljivo je da se snimljeni uzorak podudara s izračunatim (na isti način kao i kod prethodne sinteze). Također, difrakcijski maksimumi mnogo su uži što upućuje na veće kristalite nego kod nanosfera.



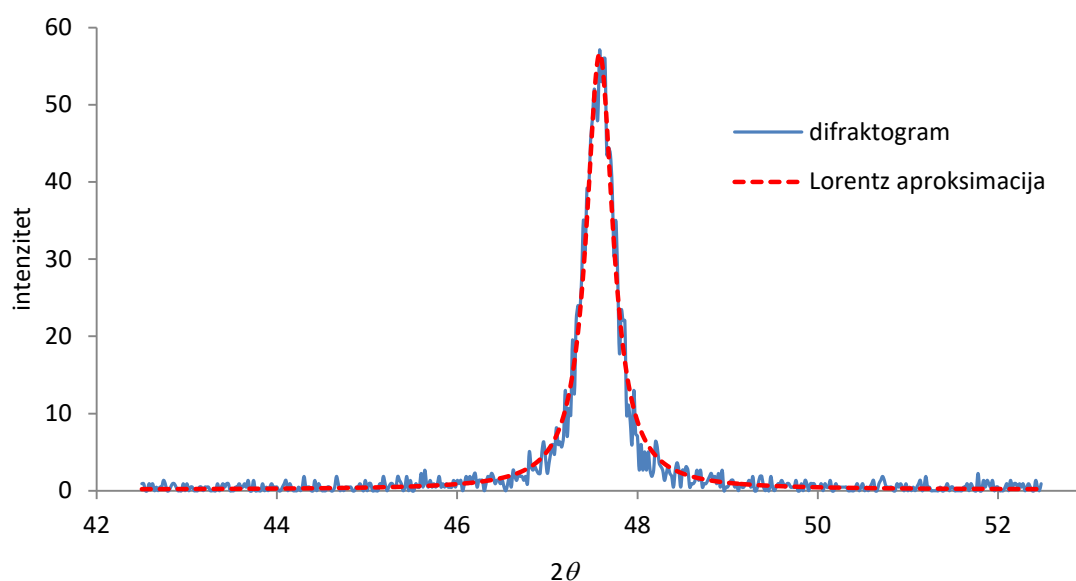
Slika 4.15. Usporedba eksperimentalnih difraktograma (tamnoplavo – 1. sinteza; svjetloplavo – 2. sinteza) i izračunatog difraktograma praha nanočestica cerijeovog oksida.

Difraktogram praha korišten je za procjenu veličine čestica. I u ovom slučaju korišten je treći maksimum (radi konzistentnosti istraživanja), ali aproksimiran je Lorentzovom funkcijom (zbog veće podudarnosti/sličnosti s tom funkcijom):

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2}, \quad (4.2.)$$

gdje je  $y_0$  visina bazne linije,  $x_c$  centar maksimuma,  $A$  površina ispod krivulje, a  $w$  širina maksimuma na polovici visine.



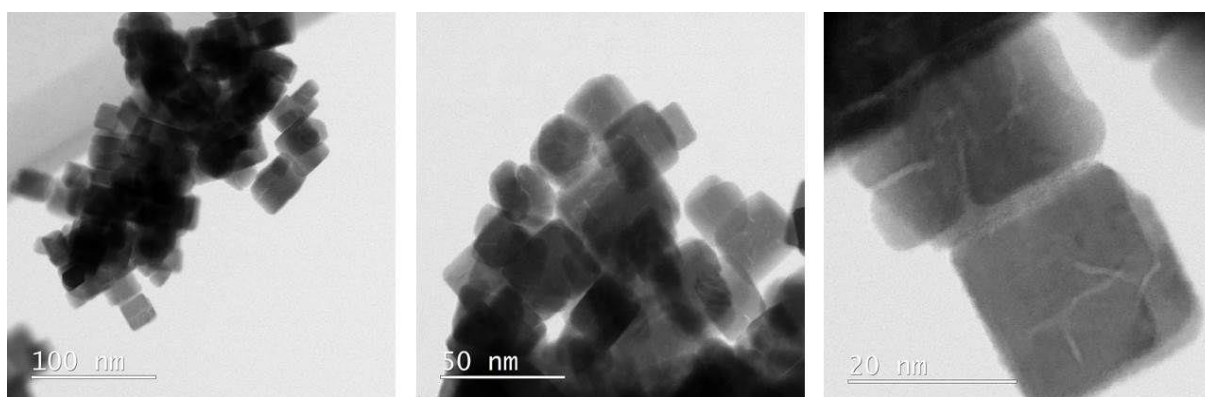


Slika 4.16. Difrakcijski maksimum čestica cerijevog oksida pri  $2\theta = 47,7^\circ$  aproksimiran Lorentzovom funkcijom u svrhu određivanja parametara korištenih u Scherrerovoj jednadžbi. ( $k = 0,95$ ;  $\lambda = 0,1542$  nm;  $\beta_{1/2} = 0,361^\circ$ ;  $\theta_m = 23,79^\circ$ )

Izračunati srednji brid čestica iznosi  $D_p = 25,4$  nm.

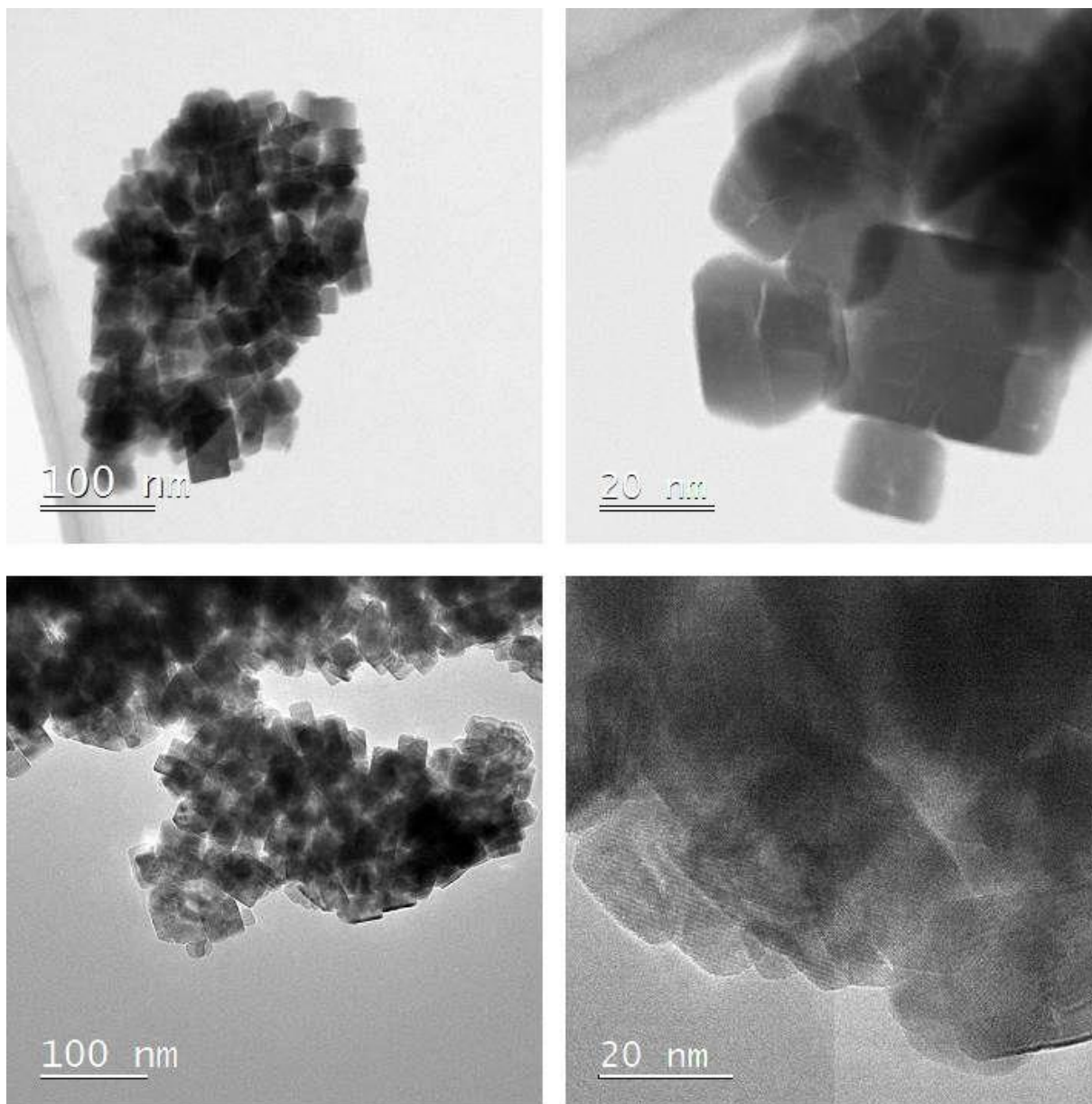
#### 4.2.2.2. TEM istraživanje morfologije većih nanokockica $CeO_2$

Napravljene su i TEM snimke nanokockica  $CeO_2$ . Iz njih se može jasno raspoznati kubična morfologija i potvrditi da se veličina nanokockica razlikuje od nanosfera. Procijenjena duljina brida je  $d$  (NCV)  $\approx 23$  nm.



Slika 4.17. TEM (100 nm i 50 nm) i HRTEM (20 nm) slike uzoraka većih nanokockica  $CeO_2$ .

Kao i u prethodnom poglavlju, pripremljene su suspenzije ovih nanočestica u prisutnosti cezijeva nitrata s dvije ionske jakosti ( $I_{c1} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_{c2} = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te im je pH podešen cezijevim hidroksidom ( $\text{pH} \approx 9,5$ ). Rezultati su prikazani na slici 4.18.



Slika 4.18. TEM (100 nm) i HRTEM (20 nm) slike uzoraka većih nanokockica  $\text{CeO}_2$ ; pripremljenih s  $\text{CsNO}_3$ :  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (gore) i  $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  (dolje) te podešenog  $\text{pH} = 9,5$  s  $\text{CsOH}$ .

Kao i na kod nanosfera, nije moguće razlučiti adsorbirane ione cezija od površinskih iona cerija. Ono što je moguće primijetiti da rubovi više nisu strogo definirani kao izvornih

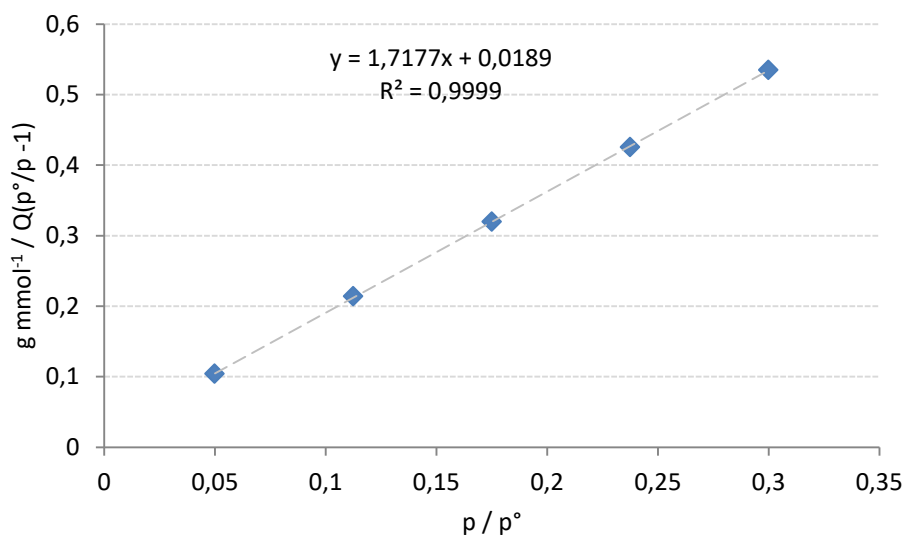
kocaka. Najvjerojatnije se radi o djelomičnom otapanju površine uzrokovano visokim pH otopine.

#### 4.2.2.3. Specifična površina određena BET metodom

Specifična površina određena je na isti način kao i u prethodnom poglavlju s podacima prema tablici 2. i slici 4.19.,  $s(\text{NCV}) = 56,1842 \pm 0,2386 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Tablica 2. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine većih nanokockica cerijevog oksida ( $p_0 = 101,4078 \text{ kPa}$ ;  $m = 0,0552 \text{ g}$ )

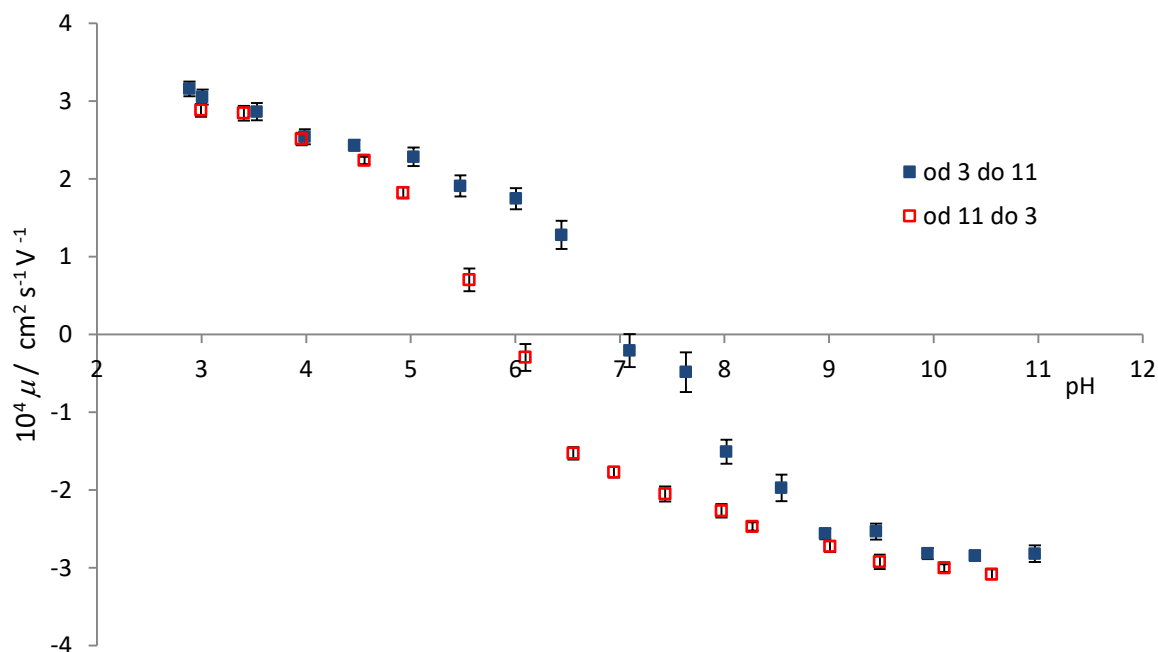
| relativan tlak<br>$p / p^\circ$ | adsorbirana količina<br>mmol / g | $\text{g mmol}^{-1} / Q(p^\circ/p - 1)$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 0,049912365                     | 0,50651                          | 0,10372                                 |
| 0,112458838                     | 0,59265                          | 0,2138                                  |
| 0,174998671                     | 0,66368                          | 0,31961                                 |
| 0,237478765                     | 0,73204                          | 0,42544                                 |
| 0,299998671                     | 0,80128                          | 0,53485                                 |



Slika 4.19. BET izoterma prema podacima iz tablice 2.

## 4.2.2.4. Izoelektrična točka

Određena je izoelektrična točka pri  $I_c = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$  titracijama u oba smjera, kao što je opisano u poglavlju 3.2.2..

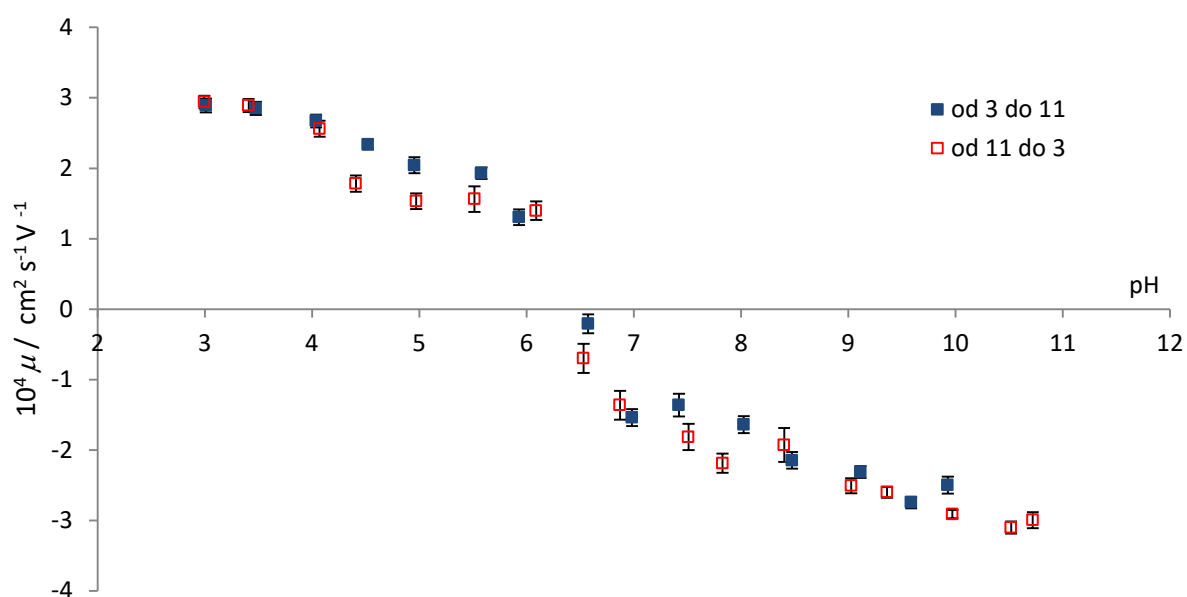


Slika 4.20. Ovisnost pokretljivosti većih nanokockica  $\text{CeO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NaNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{NaOH}$  odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Izoelektrična točka u prethodno navedenim uvjetima iznosi:  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,5 \pm 0,5$

## 4.2.2.5. Utjecaj vrste kationa na izoelektričnu točku

Kako bi se istražio utjecaj cezijeva kationa na izoelektričnu točku, napravljena su mjerenja i u njegovoj prisutnosti. Moguće je uočiti razliku u vrijednostima pokretljivosti većih nanokockica cerijeva oksida u prisutnosti natrijevih i cezijevih iona (sa slika 4.20 i 4.21.). Razlika se očituje u izraženijoj histerezi u prisutnosti natrijevih kationa.



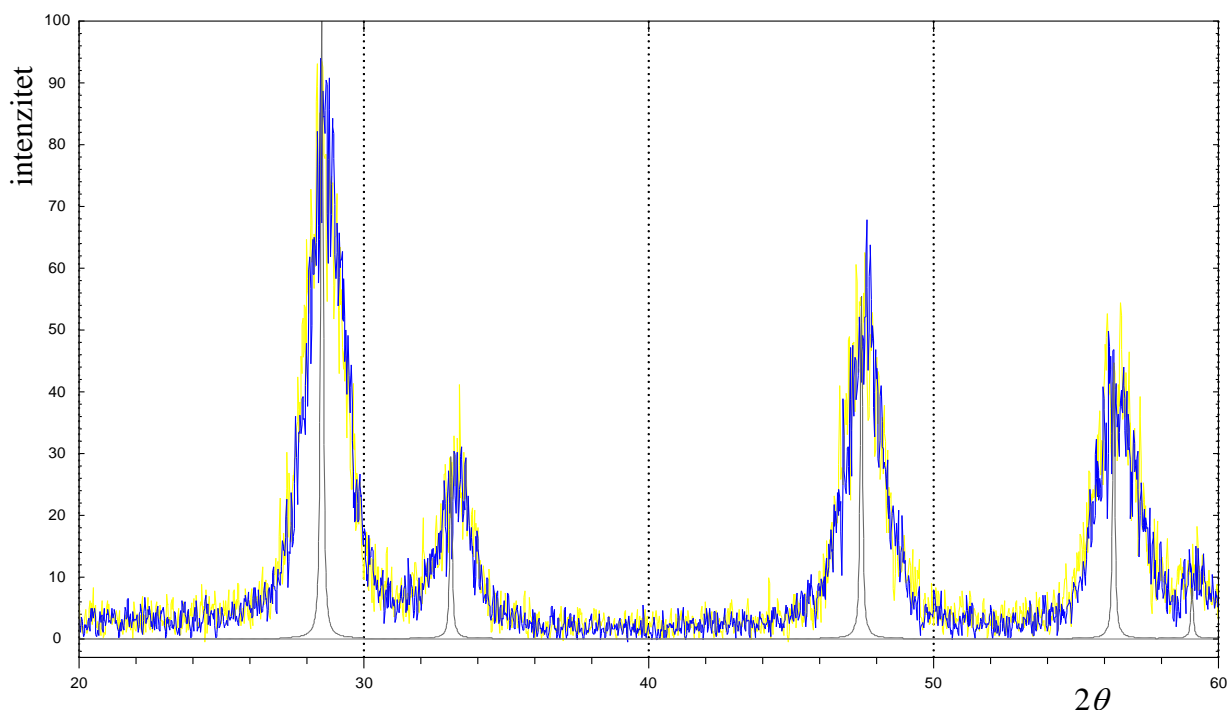
Slika 4.21. Ovisnost pokretljivosti većih nanokockica  $\text{CeO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{CsNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{CsOH}$ , odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

U prisutnosti cezijeva kationa je vidljiva promjena predznaka pokretljivosti za oba smjera pri  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,4 \pm 0,1$ .

### 4.2.3. Karakterizacija manjih nanokockica $CeO_2$

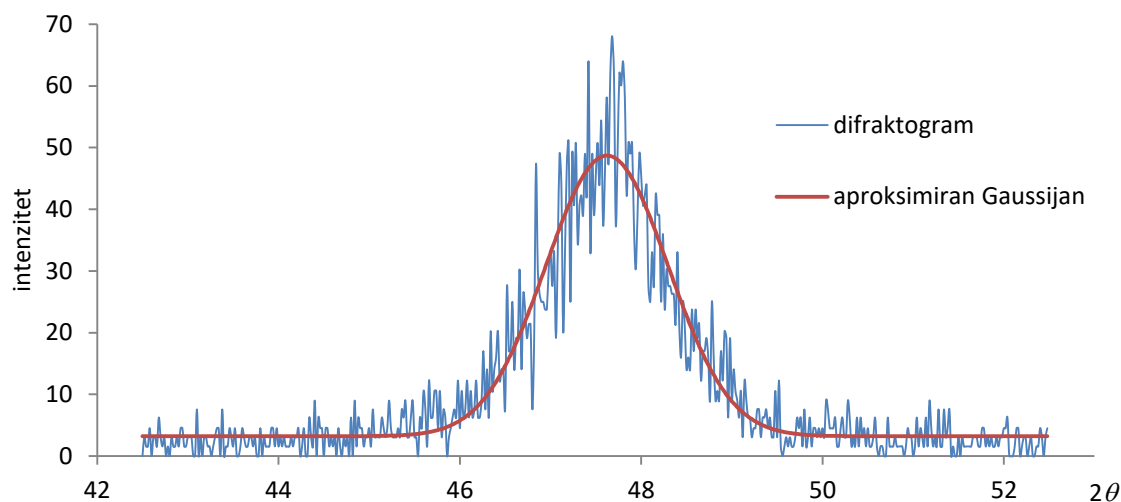
#### 4.2.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Snimljen je difraktogram manjih nanokockica  $CeO_2$  (slika 4.22.). Vidljivo je da se snimljeni uzorak podudara s izračunatim (na isti način kao i u prethodna dva poglavlja) te potvrđuje da je praškasti uzorak cerijev oksid. Difrakcijski maksimumi širinom upućuju na manje čestice, kao i kod sfernih nanočestica.



Slika 4.22. Usporedba eksperimentalnih difraktograma (tamnoplavo – 1. sinteza; žuto – 2. sinteza) i izračunatog difraktograma praha nanočestica cerijevog oksida (sivo).

Kao i kod prethodne dvije sinteze, treći difrakcijski maksimum je aproksimiran funkcijom, ovdje ponovno Gaussovom funkcijom. Iz određenih parametara procijenjen je Scherrerov promjer tj. duljina brida u slučaju kockica.

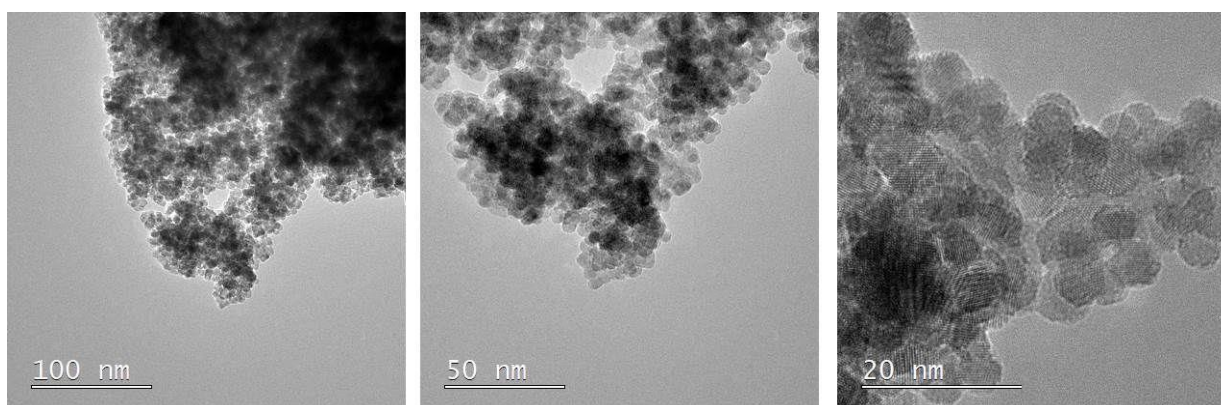


Slika 4.23. Difrakcijski maksimum čestica cerijevog oksida pri  $2\theta = 47,62^\circ$  aproksimiran Gaussovom funkcijom u svrhu određivanja parametara korištenih u Scherrerovoj jednadžbi. ( $k = 0,95$ ;  $\lambda = 0,1542$  nm;  $\beta_{1/2} = 1,59^\circ$ ;  $\theta_m = 23,81^\circ$ )

Procijenjena je veličina manjih nanokockica cerijeva oksida, NCM, te duljina brida iznosi:  $D_p = 5,78$  nm.

#### 4.2.3.2. TEM istraživanje morfologije manjih nanokockica $CeO_2$

Slika 4.24. prikazuje TEM snimke manjih nanokockica  $CeO_2$ . Vidljivo je da nema jasno definiranih bridova kao što je to slučaj kod većih nanokockica  $CeO_2$ , ali nalikuju više kockama nego sferama. Najvjerojatnije se radi o odstupanju tijekom sinteze gdje je pH otopine podignut na značajno veći od neutralnih pH vrijednosti čime je narušena izvorna morfologija; na sličan način kao i kod pripremljenih uzoraka većih nanokockica (slika 4.18.)



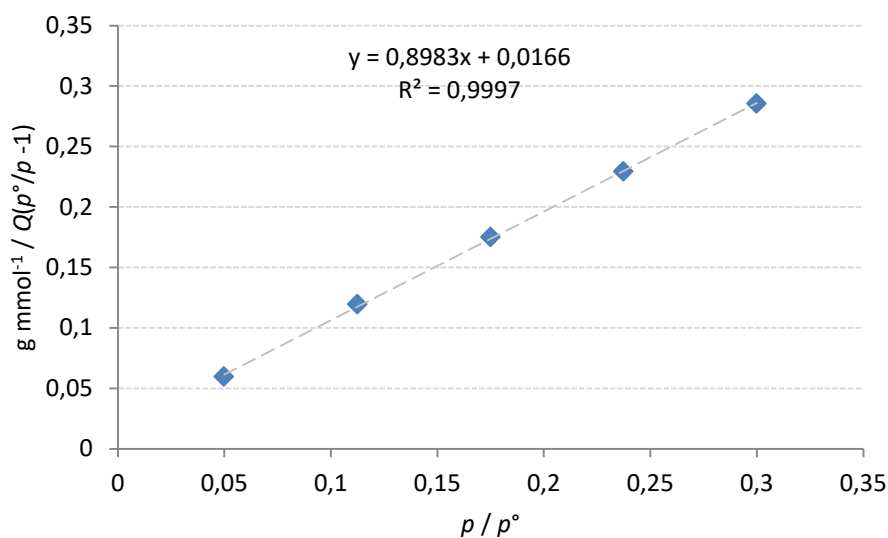
Slika 4.24. TEM (100 nm i 50 nm) i HRTEM (20 nm) slike uzoraka manjih nanokockica  $CeO_2$  (1. sinteza).

## 4.2.3.3. Specifična površina određena BET analizom

Specifična površina određena je na isti način kao i u prethodnom poglavlju s podacima prema tablici 3. i slici 4.25.,  $s(\text{NCM}) = 106,6511 \pm 1,0342 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Tablica 2. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine većih nanokockica cerijevog oksida ( $p_0 = 101,4078 \text{ kPa}$ ;  $m = 0,0750 \text{ g}$ ).

| relativan tlak<br>$p / p^\circ$ | adsorbirana količina<br>mmol / g | $\text{g mmol}^{-1} / Q(p^\circ/p - 1)$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 0,049925641                     | 0,88202                          | 0,05958                                 |
| 0,112458838                     | 1,06051                          | 0,11948                                 |
| 0,1749854                       | 1,21283                          | 0,17488                                 |
| 0,237478765                     | 1,03580                          | 0,22934                                 |
| 0,300005316                     | 1,50143                          | 0,28545                                 |

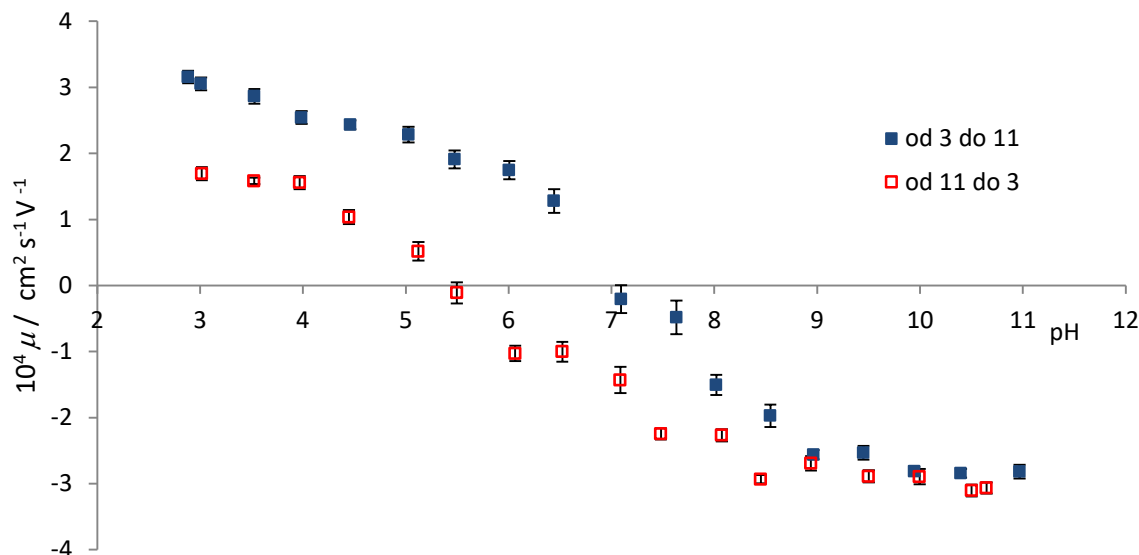


Slika 4.25. Linearizirana BET izoterma prema podacima iz Tablice 2.



## 4.2.3.4. Izoelektrična točka

Određena je izoelektrična točka pri  $I_c = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ ; titracijama u oba smjera, prema postupku opisanom u 3. poglavlju.

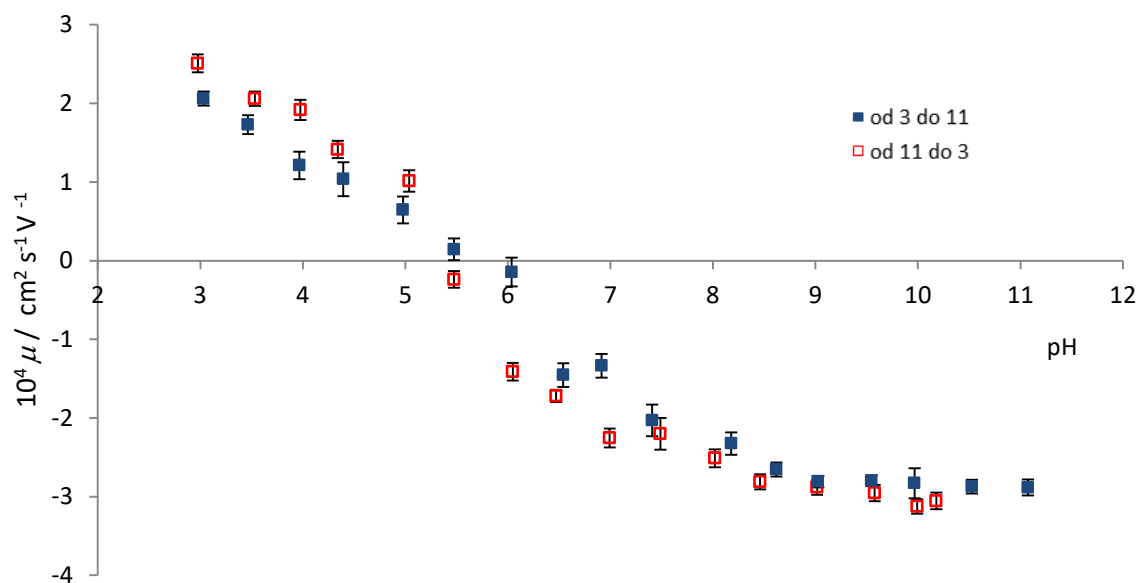


Slika 4.26. Ovisnost pokretljivosti čestica o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije manjih nanokockica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NaNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{NaOH}$  odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Izoelektrična točka u prisutnosti natrijevih kationa iznosi:  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,5 \pm 0,5$

## 4.2.3.5. Utjecaj vrste kationa na izoelektričnu točku

I za ove čestice je istražen utjecaj cezijeva kationa na izoelektričnu točku, mjerenjima u njegovoj prisutnosti. Moguće je uočiti razliku u vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}}$  većih nanokockica cerijeva oksida u prisutnosti cezijevih iona u usporedbi s natrijevim kationima, a i ostalim nančesticama cerijeva(IV) oksida (sa slika 4.26. i 4.27.)



Slika 4.27. Ovisnost pokretljivosti čestica o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije manjih nanokockica  $\text{CeO}_2$  ( $\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{CsNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{CsOH}$  odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

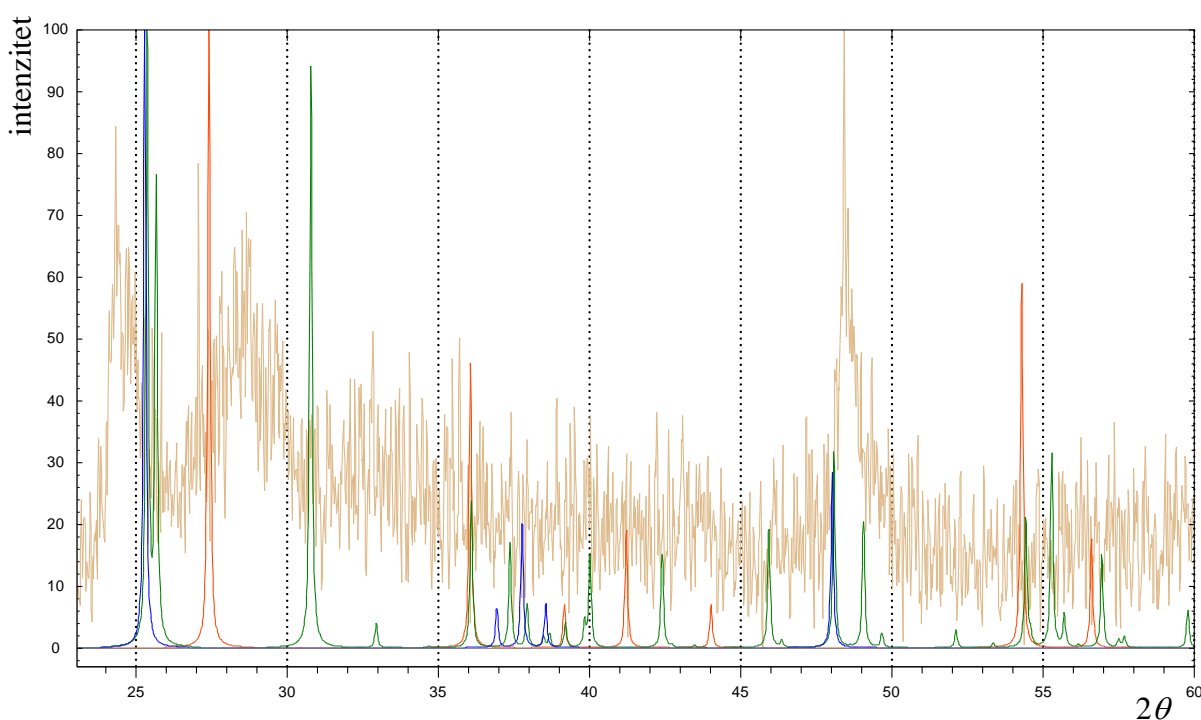
Prosječna izoelektrična točka za oba smjera u prisutnosti  $\text{Cs}^+$  iona je  $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,7 \pm 0,2$ ; nešto niža nego kod ostalih sintetiziranih nanočestica cerijeva oksida. Također, ponovno je uočen trend manje izražene histereze u prisutnosti cezijevih iona.

### 4.3. Karakterizacija TiO<sub>2</sub>

S obzirom da na nanočesticama cerijevog oksida nisu vidljivi adsorbirani ioni cezija kao potencijalno povoljan materijal za dobru analizu adsorpcije cezija uzete su nanocjevčice titanijeva oksida. Sinteza nije napravljena u sklopu ovog rada, zbog čega će ovdje biti predstavljena samo karakterizacija.

#### 4.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Snimljen je difraktogram titanijevog praha (slika 4.28.) te su rezultati uspoređeni sa sve tri poznate forme TiO<sub>2</sub> kod standardnih uvjeta: anatas, brukti i rutil. Njihovi difraktogrami su izračunati pomoću programa *Mercury*.

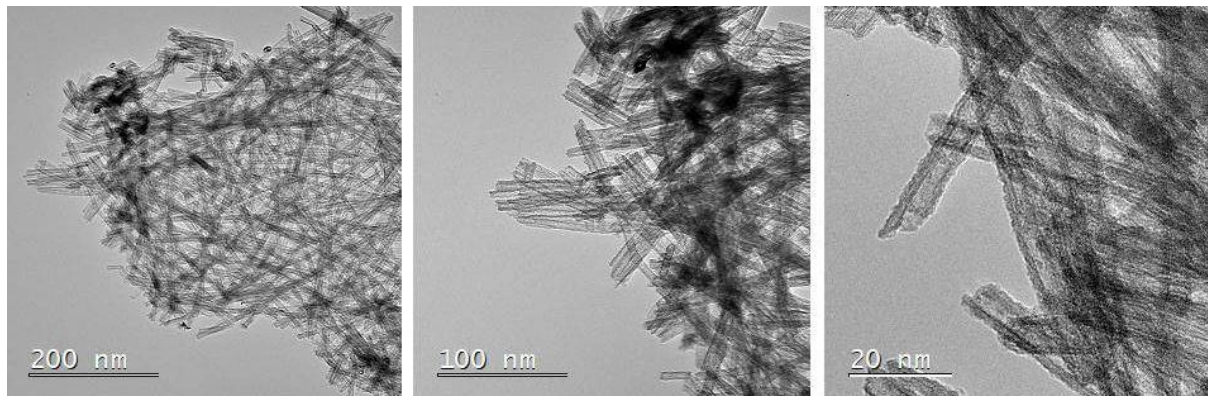


Slika 4.28. Usporedba eksperimentalnog difraktograma (svjetlosmeđe) i izračunatih difraktograma praha različitih forma TiO<sub>2</sub> (plavo – anatas; zeleno – rutil; crveno – brukit).

Na slici 4.28. je vidljivo da se difraktogram samog uzorka se ne podudara ni s jednom od poznatih forma titanijeva oksida. Ipak, ovakav izgleda difraktograma je očekivan. Iz literature je poznat ovakav difraktogram nanocjevčica TiO<sub>2</sub> čije detaljno obrazloženje nadilazi opseg ovog rada.<sup>61</sup>

#### 4.3.2. TEM istraživanje morfologije nanocjevčica $\text{TiO}_2$

Snimljene su i TEM snimke nanocjevčica titanijeva oksida koje potvrđuju očekivanu morfologiju.

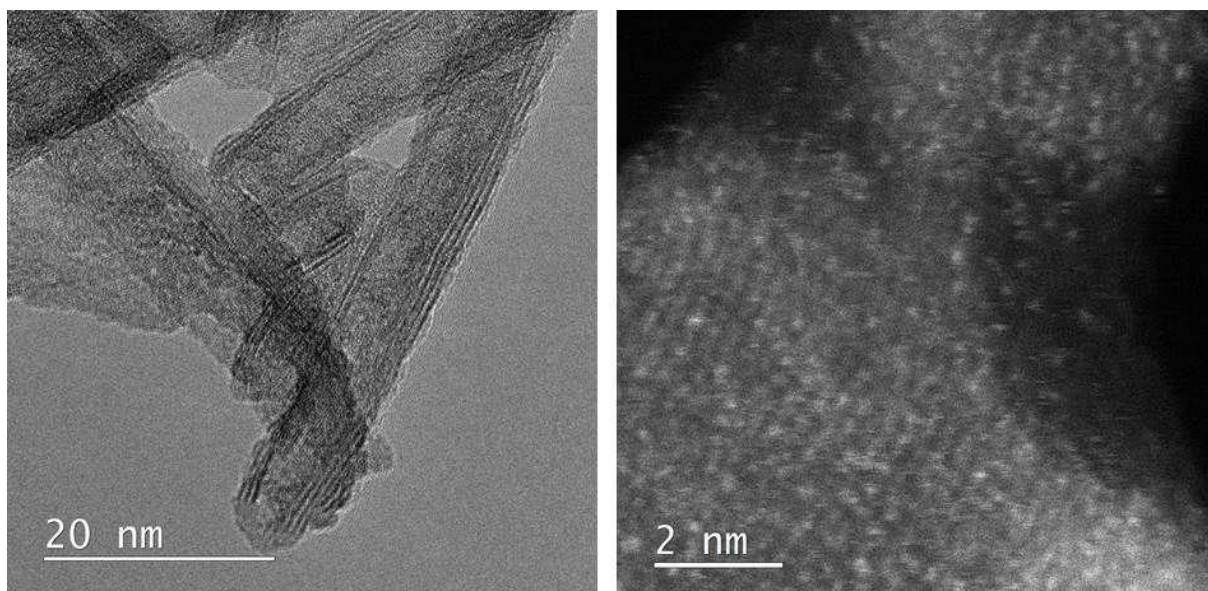


Slika 4.29. TEM (200 i 100 nm) i HRTEM (20 nm) slike uzoraka nanocjevčica  $\text{TiO}_2$

Potvrđena je morfologija nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  prosječne duljine 120 nm.

##### 4.3.2.1. TEM adsorbiranih Cs

Kako bi se istražilo radi li se o dobrom materijalu za adsorpciju cezijevih iona snimljeni su i uzorci nanocjevčica s adsorbiranim cezijevim ionima. Snimljeni su uzorci resuspendirani u otopini ionske jakosti podešene cezijevim nitratom,  $I_c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .



Slika 4.30. HRTEM slike uzoraka nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  s adsorbiranim ionima cezija (svjetlije točkice na površini).

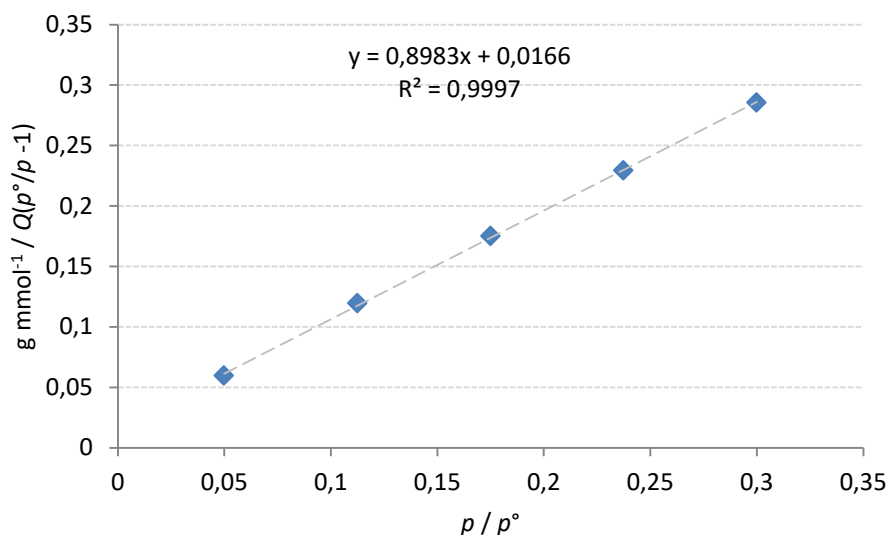
Na površini titanijeva oksida (slika 4.30.), tj. nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  vidljivi su adsorbirani ioni cezija. Željeni rezultat omogućava kvantificiranje i modeliranje adsorpcije cezijevih iona i detaljnije istraživanje istog.

#### 4.3.3. Određivanje specifične površine BET analizom.

Specifična površina određena je na isti način kao i u prethodnom poglavlju; iz podataka prema tablici 4. i slici 4.31.,  $s(\text{TiO}_2, \text{NT}) = 214,5041 \pm 0,8712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Tablica 4.4. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine nanocjevčica titanijeva oksida ( $p_0 = 101,9823 \text{ kPa}$ ;  $m = 0,0077 \text{ g}$ ).

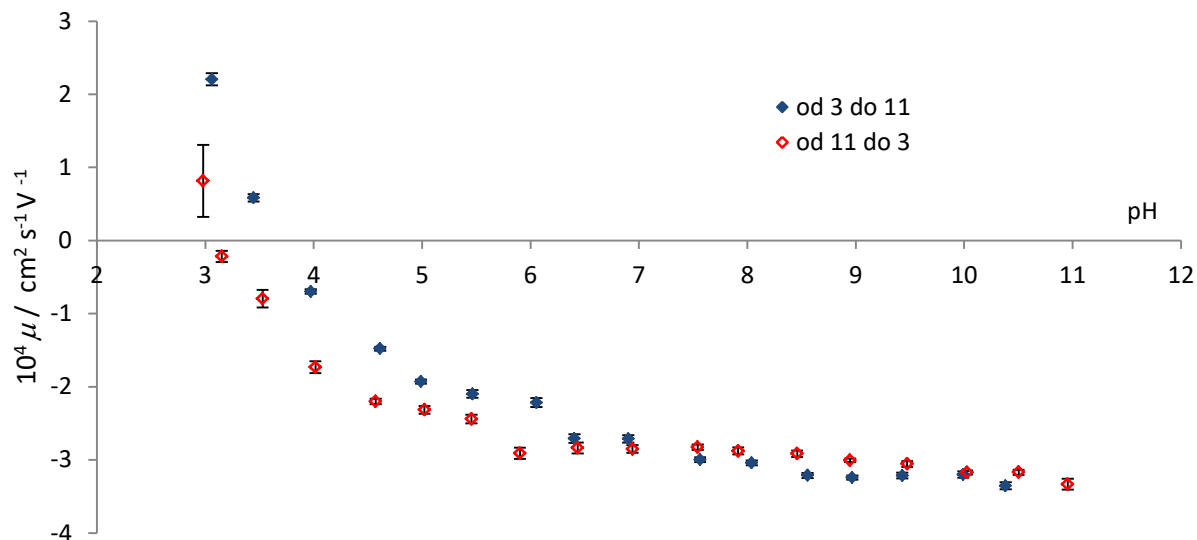
| relativan tlak<br>$p / p^\circ$ | adsorbirana količina<br>mmol / g | $\text{g mmol}^{-1} / Q(p^\circ/p - 1)$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 0,049919603                     | 2,11183                          | 0,02488                                 |
| 0,112500492                     | 2,38873                          | 0,05307                                 |
| 0,175185973                     | 2,62107                          | 0,08103                                 |
| 0,237891053                     | 2,85024                          | 0,10952                                 |
| 0,30052424                      | 3,10167                          | 0,13852                                 |



Slika 4.31. Linearizirana BET izoterma prema podacima iz tablice 4.4.

## 4.3.4. Izoelektrična točka

U ranijim istraživanjima<sup>62</sup> određena je izoelektrična točka u prisutnosti  $\text{NaNO}_3$   $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,6$ . Iz tog je razloga ovdje istražen samo utjecaj  $\text{CsNO}_3$ .

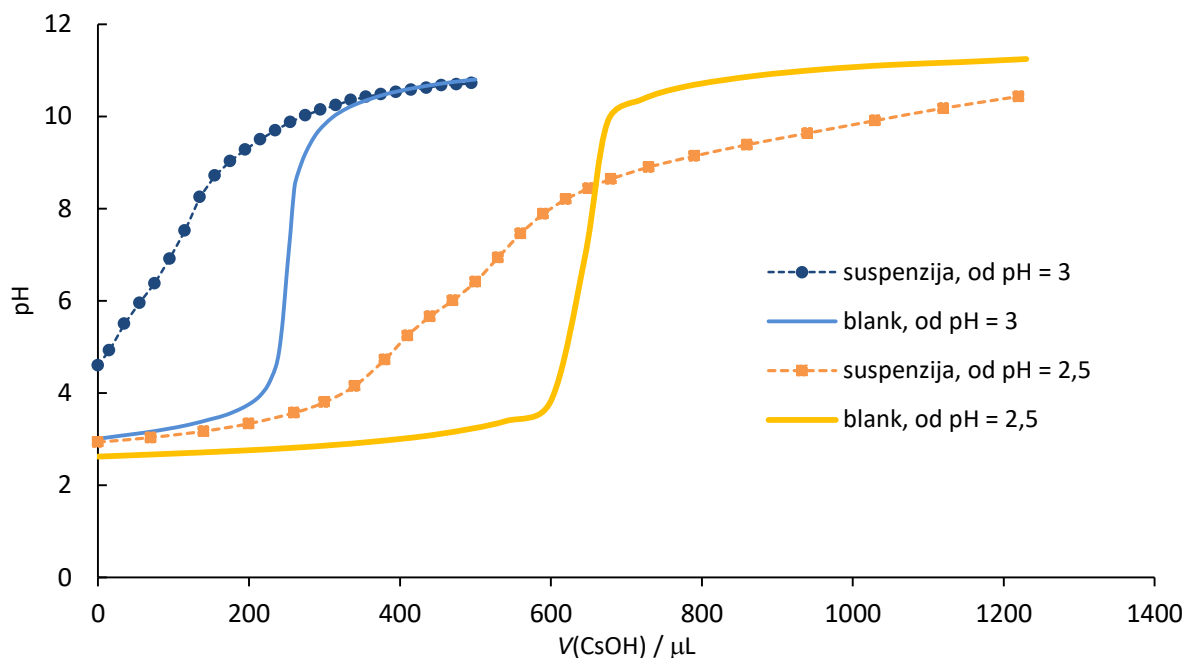


Slika 4.32. Ovisnost pokretljivosti nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  tj.  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{CsNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{CsOH}$  odnosno  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Određena je izoelektrična točka u prisutnosti  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,4 \pm 0,3$ . Rezultati odgovaraju onima u prisutnosti iona natrija što upućuje da nema razlike s obzirom na istraživane katione.

## 4.3.5. Potenciometrijske titracije

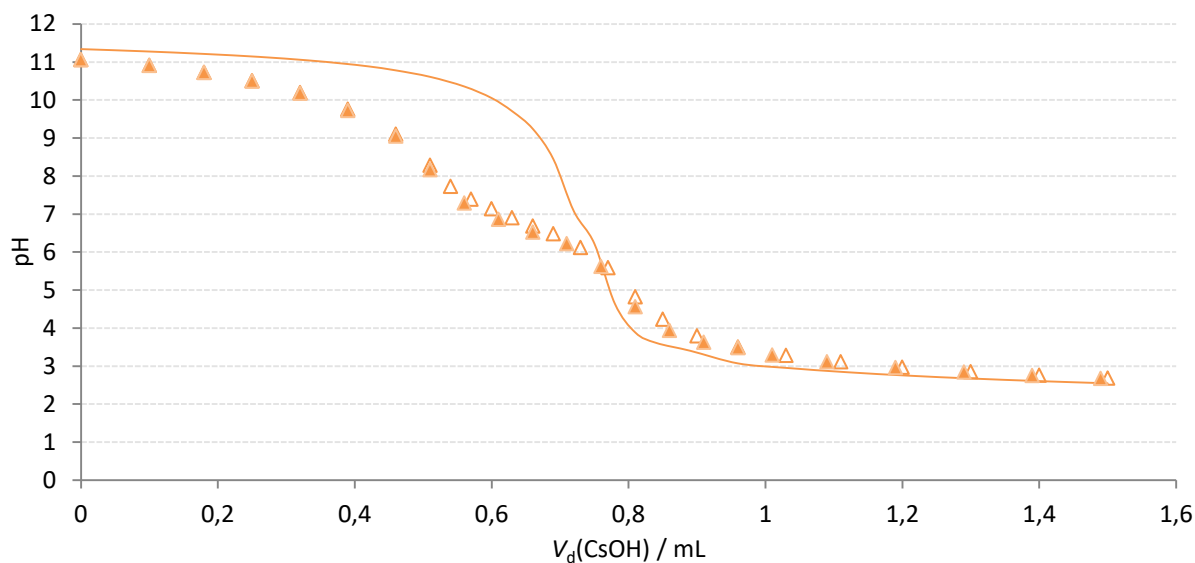
Napravljene su potenciometrijske kiselinno-bazne titracije pri različitim ionskim jakostima kako bi se istražio naboj na površini nanocjevčica  $\text{TiO}_2$ , u smjeru od kiselog prema bazičnom pH području.



Slika 4.33. Ovisnost pH suspenzije o dodanom volumenu kiseline tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{HNO}_3$  ( $c(\text{pH} = 3) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{pH} = 2,5) = 0,0032 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Rezultati ove titracije ukazuju da se  $\text{pH}_{\text{iep}}$  nalazi mnogo dalje od očekivanih vrijednosti iz literature. Iz tog su razloga eksperimenti modelirani na dva načina. Početna točka kiselinno-bazne titracije je pomaknuta za polovicu pH vrijednosti kako bi se početak titracije udaljio od izoelektrične točke  $\text{TiO}_2$  NT. Rezultat ponovnog mjerenja se približio očekivanim vrijednostima, ali i dalje je bio daleko od očekivanih -  $\text{pH}_{\text{iep}}$  je pomaknut s  $\text{pH} = 10$  na  $\text{pH} = 8$ .

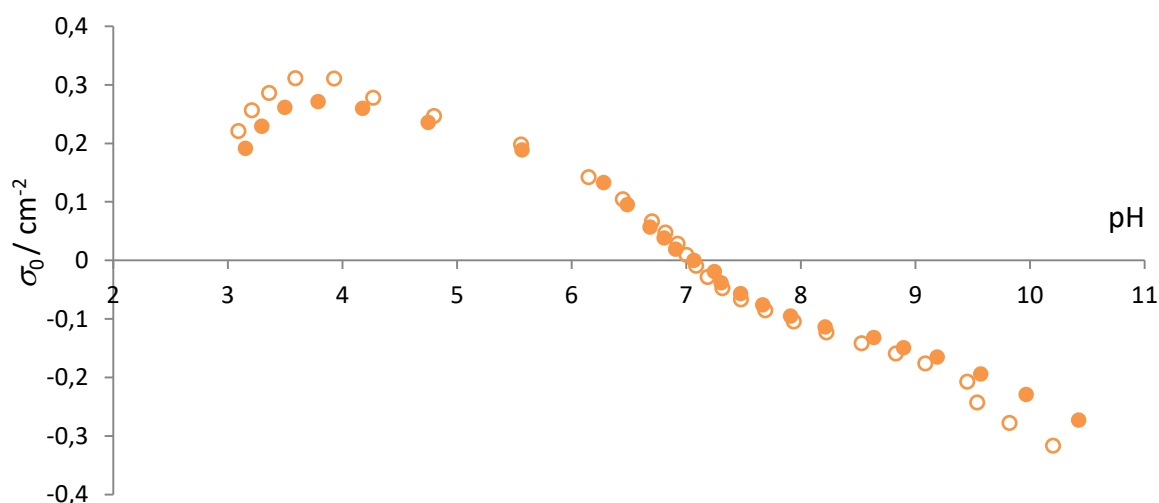
Iduće je pretpostavljeno da se radi o sporom mehanizmu odvajanja  $\text{H}^+$  iona s površine titanijeva oksida te je titracija ponovljena u suprotnom smjeru, od bazičnog prema kiselom. Rezultati su vidljivi na slici 4.34.



Slika 4.34. Ovisnost pH suspenzije o dodanom volumenu kiseline tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,0032 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) – trokuti; puna crta – titracija čiste otopine  $\text{CsOH}$  s  $\text{HNO}_3$  istih koncentracija,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sa slike 4.33. vidljivo je da se suspenzija i krivulja čiste otopine (tzv. *blank* titracija) sijeku pri  $\text{pH} \approx 5,7$  čime rezultati više odgovaraju očekivanim vrijednostima.

Za rezultate titracije od lužnatog prema kiselom, izračunati su površinski naboji nanočestica  $\text{TiO}_2$  prema jednadžbi (3.2.).



Slika 4.33. Ovisnost izračunatog površinskog naboja o pH suspenzije tijekom titracije suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{CsOH}$  ( $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenom otopinom  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



#### 4.4. Usporedba nanočestica CeO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>

Uspješno su okarakterizirane sve sintetizirane nanočestice cerijeva oksida te nanočestice titanijeva oksida. Okarakterizirani parametri su navedeni u tablici 5. Svim nanočesticama snimljeni su difraktogrami te je potvrđeno da odgovaraju očekivanom sastavu, bilo cerijeva ili titanijeva oksida. Također je uočena razlika s obzirom na veličinu čestica. Kod većih čestica difrakcijski maksimumi su uži i bolje definirani, dok su kod sitnijih širi i slabije definiranih granica. Scherrerovom jednadžbom im je procijenjen promjer (tj. duljina brida).

Moguće je usporediti specifične površine određene BET metodom. Velika specifična površina jedna je od karakteristika nanočestica koja im daje specifična svojstva te ih razlikuje od drugih, većih oblika istog materijala. Kao što je i očekivano, specifična površina raste smanjenjem veličine samih čestica. Iz tog razloga, dvije vrste nanočestica - nanosfere i manje nanokockice, najslabijih promjera - imaju i najslabiju specifičnu površinu. Iako je i tu moguće primijetiti trend u kojem neznatno manje nanosfere (procijenjenog promjera iz difraktograma  $D_p = 5,4$  nm te TEM-a  $D_{TEM} = 4$  nm) imaju veću specifičnu površinu  $s(NS) = 145,2618 \pm 1,0944$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> od gotovo neznatno većih NCM (procijenjenog promjera iz difraktograma  $D_p = 5,78$  nm te TEM-a  $D_{TEM} = 5$  nm) s manjom specifičnom površinom:  $s(NCM) = 106,6511 \pm 1,0342$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Tablica 5. Određene karakteristike nanočestica tijekom ovog istraživanja.  $pH_{iep}$  je određena pri ionskim jakostima  $I_c = 0,011$  mol dm<sup>-3</sup>; \* prema ref. 62.

| metoda                                    | CeO <sub>2</sub>  |                  |                   | TiO <sub>2</sub> |
|---|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
|   | nanosfere         | veće nanokockice | manje nanokockice | nanocjevčice     |
| (PXR), $D_p$ / nm                         | 5,4               | 25,4             | 5,78              |                  |
| (TEM), $D_{TEM}$ / nm                     | 4                 | 23               | 5                 | 120              |
| (TEM) morfologija                         | sfere             | kočke            | narušene kočke    | cjevčice         |
| BET, $s$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 145,2618 ± 1,0944 | 56,1842 ± 0,2386 | 106,6511 ± 1,0342 | 214,5 ± 0,8712   |
| ELS: $pH_{iep}$ , Na <sup>+</sup>         | 6,15 ± 0,55       | 6,5 ± 0,5        | 6,5 ± 0,5         | 3,6*             |
| ELS: $pH_{iep}$ , Cs <sup>+</sup>         | 6,1 ± 0,3         | 6,4 ± 0,05       | 5,7 ± 0,2         | 3,4 ± 0,3        |

Svim istraživanim nanočesticama utvrđena je izoelektrična točka u prisutnosti natrijeva nitrata. Rezultati s nanočesticama cerijeva oksida u velikoj većini odgovaraju poznatim literaturnim vrijednostima<sup>63-65</sup>,  $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,5$ ; dok je nešto niži kod nanosfera  $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,5$ .

Istražen je i utjecaj cezijevih kationa na izoelektričnu točku. U usporedbi s natrijevim kationom, kod nanosfera i većih nanokockica nema razlike u vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}}$  s obzirom na prisutan kation. Kod manjih nanokockica uočena je razlika te je izoelektrična točka nešto niža u prisutnosti cezijevih iona. Zanimljivo je i da su uobičajene histereze koje se pojavljuju kod određivanja izoelektrične točke mjerenjem u oba smjera znatno umanjene, tj. veća je podudarnost krivulja u prisutnosti cezijevih kationa u usporedbi s natrijevim.

Usporedbom literaturnih podataka za izoelektričnu točku nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  u prisutnosti natrijeva nitrata te izmjerenih vrijednosti u prisutnosti cezijeva nitrata nije uočena razlika te se literaturni podaci podudaraju s konačanim rezultatom.

## § 5. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirane nanočestice cerijeva(IV) oksida različitih morfologija te su okarakterizirane, kao i nanocjevčice titanijeva(IV) oksida. Ispitane su metodom difrakcije u polikristalnom uzorku, transmisijском elektrоnskom mikroskopijom, specifična površina je određena BET analizom, pokretljivost te  $pH_{iep}$  su određeni metodom elektroforeze, kao i njihove ovisnosti o prisutnom alkalijском kationu. Konačno je određena površinska gustoća naboja u prisutnosti cezijevih kationa za nanocjevčice  $TiO_2$ , potenciometrijskim kiselinско-baznim titracijama.

Sintetizirane su tri različite vrste nanočestica  $CeO_2$ : sfere promjera  $d \approx 4$  nm, manje nanokockice  $d \approx 5$  nm te veće nanokockice promjera  $d \approx 25$  nm. Obje sinteze nanokockica su ponovljene zbog malog iskorištenja reakcije tijekom prve sinteze, te je dio postupka sinteza modificiran na način da je resuspendiranim česticama tijekom ispiranja dodana lužina.

Svim uzorcima snimljeni su difraktogrami praha te su uspoređeni s očekivanim difraktogramima. Za uzorke  $CeO_2$  izračunati su difraktogrami pomoću programa *Mercury* iz CSD datoteka, dok je uzorak  $TiO_2$  zbog svoje specifičnosti uspoređen s jednim prethodno sintetiziranim. Svim uzorcima je potvrđen njihov očekivan sastav. Također, pomoću Scherrerove jednažbe, procijenjene su veličine nanočestice  $CeO_2$ :  $d(NS) = 5,4$  nm,  $d(NCV) = 25,4$  nm,  $d(NCM) = 5,78$  nm.

BET analizom su određene specifične površine svih nanočestica:  $s(NS) = 145,2618 \pm 1,0944$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $s(NCV) = 56,1842 \pm 0,2386$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $s(NCM) = 106,6511 \pm 1,0342$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $s(NT) = 214,5 \pm 0,8712$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Transmisijским elektrоnskim mikroskopom okarakterizirana je veličina čestica, morfologija, te vidljivost adsorbiranih cezijevih atoma. Nanosferama  $CeO_2$  je ustanovljen promjer od  $d \approx 4$  nm te potvrđena sferičnost, većim nanokockama je ustanovljen promjer od  $d \approx 23$  nm te im je potvrđena kubična morfologija. Manjim nanokockama je određen promjer  $d \approx 5$  nm, te je ustanovljeno da morfologija nije jasno kubična, već između kubične i sferne. Pretpostavljeno je da se radi o odstupanju tijekom sinteze. Nanocjevčicama  $TiO_2$  također je procijenjena prosječna duljina,  $d \approx 120$  nm te je potvrđeno da se radi o pretpostavljenoj morfologiji. Konačno, nanosfere i nanokockice  $CeO_2$  te nanocjevčice  $TiO_2$  su pripremljene sa

i bez cezijevih kationa s ciljem uočavanja adsorpcije na površini nanočestica. TEM-om su uspješno uočeni adsorbirani ioni cezija na površini titanijevih nanocjevčica.

Konačno su napravljene potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije suspenzija nanocjevčica titanijeva(IV) oksida. Zaključeno je da se zbog sporije kinetike u smjeru od kiselog prema baznom, preporuča raditi titracije u suprotnom smjeru. Iz titracija je izračunat površinski naboj u ovisnosti o pH ( $I_c = 0,0032 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Među svim okarakteriziranim česticama, za opis adsorpcije cezijevih iona najboljima su se pokazale nanocjevčice titanijeva(IV) oksida. Jasno vidljivi adsorbirani cezijevi ioni omogućavaju modeliranje i detaljniji opis procesa adsorpcije na površinu  $\text{TiO}_2$ . Za potpun opis bilo bi poželjno napraviti adsorpcijske eksperimente kojima bi pridonijeli kvantitativnom opisu adsorpcije s eksperimentalnog aspekta.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. S. Das, J. M. Dowding, K. E. Klump, J. F. McGinnis, W. Self, S. Seal, *Nanomedicine* **8** (2013) 1483–1508.
2. G. Aguila, F. Gracia, P. Araya, *Appl. Catal. A* **343**(1–2) (2008) 16–24.
3. H. Jung, D.B.Kittelsohn, M. R. Zachariah, *Combust. Flame* **142**(3) (2005) 276–288.
4. N. Ould-Moussa, M. Safi, M.-A. Guedeau-Boudeville, D. Montero, H. Conjeaud, J.-F. Berret, *Nanotoxicology* **8** (2014) 799–811.
5. S. Rajeshkumar, P. Naik, *Biotechnol. Rep.* **17** (2018) 1–5.
6. G. Renu, V.V.D. Rani, S.V. Nair, K.R.V. Subramanian, V.-K. Lakshmanan, *Adv. Sci. Lett.* **6** (1) (2012), 17–25.
7. X. Huang, L.-D. Li, G.-M. Lyu, B.-Y. Shen, Y.-F. Han, J.-L. Shi, J.-L. Teng, L. Feng, S.-Y. Si, J.-H. Wu, Y.-J. Liu, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Inorg. Chem. Front.* **5** (2018) 386–393.
8. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891–2959.
9. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2807–2824.
10. Q. Chen, L.-M. Peng, *Int. J. Nanotechnol.* **4** (2007) 44–65.
11. D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **8** (2009) 977–997
12. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *J. Catal.* **235** (2005) 10–17.
13. V. Idakiev, Z. Y. Yuan, T. Tabakova, B. L. Su, *Appl. Catal. A* **281** (2005) 149–155.
14. J. Yu, H. Yu., B. Cheng, X. Zhao, Q. J. Zhang, *Photochem. Photobiol. A* **182** (2006) 121–127.
15. H. Langhuang, S. Zhongxin, L. J. Yingliang, *Ceram. Soc. Jpn.* **115** (2007) 28–31.
16. S. H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Lin, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 4124–4126.
17. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 19422–19427.
18. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *J. Power Sources* **146** (2005) 501–506.
19. F. Cheng, J. J. Chen, *Mater. Res.* **21** (2006) 2744–2757.
20. Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niiharab, S. Yanagida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 4157–4163.

21. P. T. Hsiao, K. P. Wang, C. W. Cheng, H. J. Teng, *Photochem. Photobiol. A* **188** (2007) 19–24.
22. X. Sun, Y. Li, *Chem.-Eur. J.* **9** (2003) 2229–2238.
23. D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 14644–14651.
24. M. W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue, *J. Asian Ceram. Soc.* **3** (2015) 245–250.
25. P. K. Sinha, P. K. Paniker, *Waste Manage.* **15** (1995) 149–157.
26. A. J. Aaron, A. Clearfield, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4839–4842.
27. S. P. Mishra, D. Tiwari, S. K. Prasad, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **268** (2006) 191–199.
28. B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. B. Rath, J. Murday, J., *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013, str. 3; 56-72.
29. [https://en.wikipedia.org/wiki/Damascus\\_steel#/media/File:Watered\\_pattern\\_on\\_sword\\_b\\_lade1.Iran.JPG](https://en.wikipedia.org/wiki/Damascus_steel#/media/File:Watered_pattern_on_sword_b_lade1.Iran.JPG) (preuzeto 26.11.2019.)
30. M. Reibold, P. Paufler, A. Levin, et al. *Nature* **444** (2006) 286 (2006)
31. R. Suenaga, H. Komsa, Z. Liu, K. Hirose-Takai, A. Krasheninnikov, K. Suenaga, *Nat. Mater.* **13** (11) (2014) 1050–1054.
32. P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, M. G. Kalaskar, *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.* **53** (2019) 101174.
33. F. Yu, J. Xu, H. Li, Z. Wang, L. Sun, T. Deng, P. Tao, Q. Liang, *Prog. Nat. Sci.-Mater* **28**(1) (2018), 28-33.
34. A. S. Lozhkomoev, S. O. Kazantsev, A. M. Kondranova, A. N. Fomenko, A. V. Pervikov, N. G. Rodkevich, O. V. Bakina, *Mater. Des.* **183** (2019) 108099.
35. A. Leonhardt, H. Liepack, K. Biedermann, T. Jürgen., *Fuller. Nanotub. Car. N.* **13** (2005) 91-97.
36. J. Zhanga, A. Tahmasebi, J. E. Omoriyekomwana, J. Yu, *Diam. Relat. Mater.* **91** (2019) 98-106.
37. A. A. Silahua-Pavón, C. G.Espinosa-González, F. Ortiz-Chi, J. G. Pacheco-Sosa, H.Pérez-Vidal, J. C. Arévalo-Pérez S. Godavarthi, J.G.Torres-Torres, *Catal. Commun.* **129** (2019) 105723.
38. B. Xue, W. Wang, L. Guo, X. Ren, X. Tao, Y. Qiang, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **83** (2018) 79-83.
39. J. Wang, J. Sha, Q. Yang, Y. Wang, D. Yang, *Mater. Res. Bull.* **40** (9) 1551-1557.

40. R.S.Sathishkumar, A.Sundaramanickam, R.Srinath, T.Ramesh, K.Saranya, M.Meena, P.Surya, *J. Saudi. Chem. Soc.* **23** (6) (2019)
41. E. Dutková, Z. Bujňáková, J. Kováča, I. Škorvánek, M. Sayagues, A. Zorkovská, J. Kováč, P. Baláž, *Adv. Powder Technol.* **29** (2018) 1820-1826.
42. G. V. Harrisa, V. Šepelák, *J. Magn. Magn. Mater.* **465** (2018) 603-610.
43. Z. Lina, J. Yue, L. Liang, B. Tang, B. Liu, L. Ren, Y. Li, L. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **492** (2019) 144461.
44. A. A. Menazea, *Radiat. Phys. Chem.* **164** (2019) 108616.
45. O. P. Landerosa, N. Nedev, M. Curiel Alvarez, B. V. Salas, A. Barajas, D. M. Anzaldo, R. Nedev, A. A. Leon, *Vacuum* **157** (2018) 166-172.
46. N. Kally, *Koloidna i međupovršinska kemija*, PMF, skripta za internu upotrebu, Zagreb, 2007
47. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, Electrostatic potentials at solid/liquid interfaces, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357–370
48. Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, booklet, Zeta-Meter Inc.
49. *ZetaPlus Manual*, Brookhaven, 1995.
50. A. G. Volkov, C. R. Brown, *ECS Trans.* **58** (23) (2014) 9-17
51. <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Electrokinetics> (preuzeto: 25.11.2019.)
52. K. S. Birdi, *Surface Chemistry Essentials*, CRC Press, Boca Raton, 2014.
53. J. Lyklema, T. G. Overbeek, *J. Colloid Interface. Sci.* **16** (1961) 595.
54. J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.* **37** (1972) 53.
55. M. Kosmulski et al., u N. Kallay (ur.), *Interfacial Dynamics*, Vol. **88**, Marcel Dekker, Inc, New York, 2000, str. 165-169.
56. X. Huang, B. Wang, E. A. Grulke, M. J. Beck, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 074703
57. <https://www.slideshare.net/KaushalGandhi9/miller-indices-62661019> (preuzeto: 1.12.2019.)
58. S. Bucak, D. Rende, *Colloid and Surface Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2014 str. 54-81; 112-123.
59. F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 127–129.
60. T. Klačić, A. Sadžak, J. Jukić, T. Preočanin, D. Kovačević, *Colloids Surf. A* **570** (2019) 32-38.

61. A. Selmani, M. Špadina, M. Plodinec, I. Delač Marion, M.-G. Willinger, J. Lutzenkirchen, H.D. Gafney, E. Redel, *J. Phys. Chem. C* **119** (34) (2015) 19729-19742.
62. M. Špadina, S. Gourdin-Bertin, G. Dražić, A. Selmani, J.-F. Dufrêche, Klemen Bohinc *ACS Appl. Mater. Interface* **10**(15) (2018) 13130-13142.
63. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016) 825–837.
64. K. M. Buettner, C. I. Rinciog, S. E. Mylon, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **366** (2010) 74–79.
65. G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65** (1965) 177–198.



## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Karla Gotić

Datum rođenja: 10.02.1995.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

- 2001.–2009. Osnovna škola Ljubešćica, Ljubešćica
- 2009.–2013. Prva gimnazija Varaždin, Varaždin (smjer: prirodoslovno-matematička gimnazija)
- 2013.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (smjer: istraživački)
2017. Ljetna škola: *Hazardous substances*, CEEPUS, Zdravstvena fakulteta Sveučilišta u Ljubljani, Ljubljana
- 2017.-danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (smjer: istraživački, grane: biokemija i fizikalna kemija)
2019. Međunarodna studentska razmjena, CEEPUS, mrežna razmjena, Zdravstvena fakulteta Sveučilišta u Ljubljani, Ljubljana

### Nagrade i priznanja

2019. Rektorova nagrada za individualan znanstveni rad pod nazivom: „Kompleksiranje poli(dialildimetilamonijevog) kationa s različitim polianionima u otopini i na površini“

**Sudjelovanja u popularizaciji znanosti**

- 2014.-2018.      Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)
- 2014.-2017.      PRIMUS (Radionice za osnovnoškolski uzrast)
2015.              -otvoreni dan Instituta Ruđer Bošković
2017.              Čarolije u kemiji
- 2014.-2017.      Družbica Bezgrešne (volontiranje, instrukcije za osnovnu i srednju školu)

**Sudjelovanja na znanstvenim skupovima**

1. 5. simpozij studenata kemičara (usmeno izlaganje: Polielektrolitni višeslojevi – elipsometrijska istraživanja specifičnih ionskih efekata; Knjiga sažetaka str. 29)