

# Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti cirkonijem dopiranog cerijeva(IV) oksida

---

**Dragić, Maja**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:181543>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-07**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Dragić  
**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Maja Dragić

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Katarina Mužina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Monika Šabić Runjavec, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Dragić  
ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI CIRKONIJE  
DOPIRANOG CERIJEVA(IV) OKSIDA  
Završni rad

Mentor: dr. sc. Katarina Mužina

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Katarina Mužina,

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica,

dr. sc. Monika Šabić Runjavec,

zamjena: prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, rujan 2024.

## ZAHVALA

*Iskreno se zahvaljujem dr. sc. Katarini Mužini na prihvaćenom mentorstvu, prenesenom znanju i ukazanom povjerenju. Hvala na velikoj podršci, strpljenju, uvijek pozitivnom stavu, svakom razgovoru i razumijevanju.*

## SAŽETAK

Cerijev(IV) oksid poznat je po vrlo dobroj katalitičkoj i fotokatalitičkoj aktivnosti u različitim reakcijskim sustavima, a posebice onima kojima je cilj uklanjanje štetnih tvari iz okoliša. Štetni utjecaj organskih boja na vodeni ekosustav i ljudsko zdravlje, dobro je poznat ekološki problem, a jedna od najučinkovitijih metoda za njihovo uklanjanje iz okoliša je heterogena fotokataliza. Stoga je u ovom radu ispitivana je fotokatalitička aktivnost uzoraka cerijeva (IV) oksida dopiranog s različitim količinama cirkonija (0, 10, 20 i 30 mol%) u procesu razgradnje metilenskog plavila (MB) i rodamina B (RhB), dvije često korištene industrijske boje koje su toksične u prekomjernim koncentracijama i imaju tendenciju akumulacije u okolišu. Uzorci su sintetizirani sintezom izgaranja, koja omogućuje brzu pripremu poroznih materijala uz nisku cijenu prekursora i manju potrošnju energije. Pripremljeni fotokatalizatori su karakterizirani pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD), Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (EDS) i UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije (UV-Vis DRS). Fotokatalitička aktivnost materijala testirana je u procesu razgradnje rodamina B (RhB) i metilenskog plavila (MB) ( $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) pod UV-A svjetlom. Uzorak cerijeva oksida dopiran s 30 mol. % cirkonija pokazao je najvišu fotokatalitičku aktivnost u procesu fotokatalitičke razgradnje navedenih boja.

**Ključne riječi:** fotokataliza, cerijev(IV) oksid, cirkonij, organska bojila

## **ABSTRACT**

Cerium(IV) oxide is known for its very good catalytic and photocatalytic activity in various reaction systems, especially those whose goal is to remove harmful substances from the environment. The harmful impact of organic dyes on the aquatic ecosystem and human health is a well-known environmental problem, and one of the most effective methods for their removal from the environment is heterogeneous photocatalysis. Therefore, in this work, the photocatalytic activity of samples of cerium (IV) oxide doped with different amounts of zirconium (0, 10, 20 and 30 mol%) was investigated in the process of decomposition of methylene blue (MB) and Rhodamine B (RhB), two frequently used industrial colors that are toxic in excessive concentrations and tend to accumulate in the environment. The samples were synthesized by combustion synthesis, which enables rapid preparation of porous materials with low precursor cost and lower energy consumption. The prepared photocatalysts were characterized using X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of the prepared materials was tested in the process of degradation of Rhodamine B (RhB) and methylene blue (MB) ( $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) under UV-A light. Cerium oxide sample doped with 30 mol. % of zirconium showed the highest photocatalytic activity in the process of photocatalytic decomposition of the aforementioned dyes.

**Key words:** photocatalysis, cerium(IV) oxide, zirconium, organic dyes

## **Sadržaj**

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>2</b>
2.1. Cirkonij	2
2.2. Cerijev(IV) oksid	2
2.3. Dopiranje cerijevog(IV) oksida	3
2.4. Sinteza metodom sagorijevanja	4
2.5. Fotokataliza	4
2.6. Metode karakterizacije	5
2.6.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	5
2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourier transformacijom (FTIR)	6
2.6.3. Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS/EDX)	7
2.6.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	7
2.6.5. UV-VIS Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)	8
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>9</b>
3.1. Priprema uzoraka	9
3.2. XRD	11
3.3. FTIR	12
3.4. SEM i EDS	12
3.5. UV-VIS DRS	14
3.6. Fotokataliza	14
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>18</b>
4.1. XRD	18
4.2. FTIR	19
4.3. SEM	20
4.4. EDS	21
4.5. UV-VIS DRS	23
4.6. Fotokataliza	24
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>28</b>
<b>6. POPIS KRATICA I SIMBOLA</b>	<b>29</b>
<b>7. LITERATURA</b>	<b>30</b>



## 1. UVOD

Fotokataliza je proces u kojem katalizator, izložen svjetlu, ubrzava kemijske reakcije. Ova reakcija može biti potaknuta različitim vrstama zračenja, uključujući vidljivo svjetlo i ultraljubičasto (UV) zračenje. Metalni oksidi i poluvodiči često se koriste kao fotokatalizatori. Idealni fotokatalizator trebao bi biti fotoaktivan, kemijski i biološki inertan, ekonomičan te učinkovit u prisutnosti i vidljive i UV svjetlosti. Razlikujemo homogenu i heterogenu fotokatalizu. Kemijska reakcija se u heterogenoj fotokatalizi odvija na površini katalizatora gdje se reaktanti adsorbiraju i aktiviraju zračenjem. [1]

Cerijev(IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) ističe se kao izrazito važan materijal u fotokatalizi zbog svoje sposobnosti da apsorbira UV zračenje i zahvaljujući svojim izuzetnim oksidacijskim svojstvima te kemijskoj stabilnosti. Glavni mehanizam fotokatalitičke aktivnosti  $\text{CeO}_2$  temelji se na stvaranju i migraciji vakancija kisika unutar kristalne rešetke, što je posljedica reverzibilne redoks reakcije između  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$  iona. Kako bi se poboljšala svojstva i aktivnost  $\text{CeO}_2$  u vidljivom spektru svjetlosti, u kristalnu rešetku uvode se strani ioni, što se naziva dopiranje. U ovom radu dopiranje je provedeno s cirkonijem (Zr). Dopiranje  $\text{Zr}^{4+}$  ionima može izazvati promjene u kristalnoj strukturi  $\text{CeO}_2$ , povećati koncentraciju slobodnog kisika i poboljšati mobilnost kisika, što rezultira poboljšanom fotokatalitičkom aktivnošću. [2] Istraženi su utjecaji različite koncentracije Zr na kinetiku i učinkovitost  $\text{CeO}_2$  u razgradnji organskih bojila, rodamina B (RhB) i metilenskog plavila (MB).

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Cirkonij

Cirkonij, kemijskog simbola Zr, je srebrno-bijeli prijelazni metal 4. skupine periodnog sustava elemenata. Glavne rude cirkonija su cirkon,  $ZrSiO_4$ , i badelit,  $ZrO_2$ , a cirkonija u zemljinoj kori ima 0,025%.

Zbog izrazito male apsorpcije sporih neutrona, otpornosti prema koroziji i zbog relativno visokog tališta, cirkonij se često koristi u nuklearnoj tehnici za izradu nuklearnih reaktora.

Cirkonijev(IV) oksid ( $ZrO_2$ ) je polimorfan materijal koji ima vrlo visoko talište (2700 °C). Javlja se u obliku tri temperaturno ovisne modifikacije: monoklinska (stabilna na sobnoj temperaturi do 1170 °C), tetragonska (1170-2370 °C) i kubična faza (preko 2370 °C).

Obilježja cirkonijevog oksida:

- izrazita otpornost na: koroziju, lom, habanje, savijanje
- širenje prilikom povećanja topline, kao primjerice kod lijevanog željeza
- niski stupanj toplinske vodljivosti
- visoki stupanj vodljivosti kisika

Zbog prethodno navedenih obilježja,  $ZrO_2$  ima široku primjenu. Može ga se pronaći u raznim vrstama premaza, sastavni je dio keramike, koristi se u pigmentima, raznoj elektronici, u medicini i kućanskom priboru kao što je vatrostalna keramika. Također, brtve brodskih pumpi sadržavaju  $ZrO_2$ , isto kao i senzori kisika, a nalazi se i u gorivnim člancima. [3,4,5]

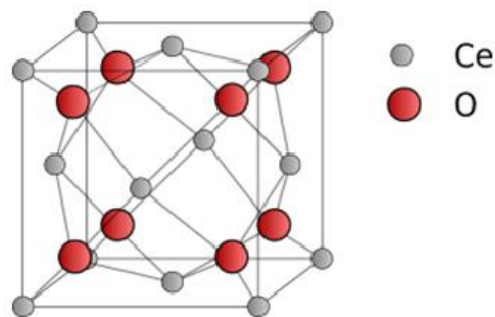
### 2.2. Cerijev(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid ( $CeO_2$ ) je u posljednjih nekoliko desetljeća prepoznat kao važan katalitički materijal. Vrlo je isplativ zbog svoje niske cijene i dobre rasprostranjenosti u prirodi, također, ima dobru mehaničku i toplinsku stabilnost.

Kristalizira u fluoritnoj strukturi s plošno centriranom kubičnom rešetkom (slika 1), a najvažnija značajka je sposobnost brze reverzibilne redoks reakcije između  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  iona bez promjene ili narušavanja  $CeO_2$  kristalne rešetke. Kada se cerijev oksid, odnosno  $Ce^{4+}$  ion reducira, povećava se broj kisikovih vakancija u kristalnoj strukturi, što dovodi do izobličenja fluoritne strukture. Zbog svoje sposobnosti da stvaranjem kisikovih vakancija stabilizira razne

oksidacijske stupnjeve, koristi se kao katalizator, promotor ili nosač katalizatora, a najčešća primjena je u automobilskim katalizatorima. [2]

Kada se  $\text{CeO}_2$  sintetizira u obliku nanočestica, dolazi do značajnih promjena u njegovim svojstvima, uključujući širinu zabranjene zone, parametre jedinične ćelije i elektronsku vodljivost. U heterogenoj katalizi, ključno je povećanjem poroznosti ili smanjenjem veličine čestica postići veliku specifičnu površinu. Postoji više metoda sinteze za dobivanje  $\text{CeO}_2$  s velikom specifičnom površinom, a neke od metoda su: hidrotermalna metoda, piroliza, sagorijevanje, mehanokemijske tehnike, sol-gel, sonokemijske metode. [7]



Slika 1. Plošno centrirana kubična rešetka cerijeva(IV) oksida [6]

### 2.3. Dopiranje cerijevog(IV) oksida

Kako bi se poboljšala učinkovitost cerijevog(IV) oksida kroz modifikaciju njegovih svojstava, istražena je djelomična zamjena cerija elementima s različitim ili istim valencijama. Uvođenjem različitih elemenata kao dopanata poboljšavaju se svojstva  $\text{CeO}_2$ , poput toplinske stabilnosti, stvaranja veće količine vakancija kisika i smanjenja temperature redukcije. Dopanti s malim ionskim radijusom i visokom valencijom lakše prekidaju Ce-O veze zbog jačih Coulombovih sila između kisikovih iona i kationa dopanta, što olakšava stvaranje vakancija. [8,9]

Ugradnja tetravalentnih kationa s manjim ionskim radijusom od  $\text{Ce}^{4+}$  poboljšava termokemijske performanse  $\text{CeO}_2$  smanjenjem barijere za difuziju kisika, čime se omogućuje lakša tvorba vakancija kisika, što rezultira većom proizvodnjom kisika i nižom temperaturom početka redukcije. Dopiranjem cerijevog oksida kationima poput samarija (Sm), gadolinija (Gd), itrija (Y) ili cirkonija (Zr) postiže se bolja ionska vodljivost, toplinska stabilnost i reaktivnost. Ovi dopanti zamjenjuju atome cerija u kristalnoj rešetki, omogućujući bolju

difuziju kisika, što je posebno korisno u katalizatorima i gorivim člancima s čvrstim slojem elektrolita. Time se dopirani CeO<sub>2</sub> pokazuje kao učinkovitiji materijal za proizvodnju goriva, a istovremeno se snižava temperatura redukcije u usporedbi s čistim cerijevim oksidom. [10,11]

Metode poput sol-gel sinteze, koprecipitacije i mehanokemijske sinteze koriste se za optimalno dopiranje, no izazovi poput agregacije čestica i stabilnosti u određenim uvjetima zahtijevaju pažljiv odabir dopanata. [12]

## **2.4. Sinteza metodom sagorijevanja**

Sinteza cerijevog(IV) oksida dopiranog različitim elementima metodom sagorijevanja brza je i učinkovita tehnika za proizvodnju finih oksidnih prašaka. Temelji se na egzotermnoj reakciji između goriva i oksidansa, kao što je cerijev nitrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), pri čemu dolazi do sagorijevanja pri visokim temperaturama i formiranja nanočestica željenog oksida. [13]

Najpopularnija goriva su urea i aminokiseline poput glicina. Ova metoda nudi brojne prednosti, uključujući brzinu procesa, gdje se reakcija odvija unutar nekoliko minuta, i jednostavnost, jer zahtijeva minimalnu opremu te nudi niske troškove u usporedbi s drugim tehnikama. Fina kontrola morfologije omogućuje sintezu nanočestica male veličine i velike specifične površine, što je važno za primjenu u katalizatorima i gorivim ćelijama. Tijekom postupka, otopina cerijevog nitrata i nitrata željenog dopanta miješa se s gorivom te se zagrijava kako bi došlo do egzotermne reakcije, nakon čega nastaje dopirani CeO<sub>2</sub> u obliku finog praha. Tako sintetizirani CeO<sub>2</sub> koristi se u katalizatorima, gorivim ćelijama i sensorima, jer nanočestice s velikom specifičnom površinom poboljšavaju ionsku vodljivost, snižavaju temperaturu redukcije i olakšavaju stvaranje vakancija kisika. [14,15]

## **2.5. Fotokataliza**

Fotokataliza je naziv za proces koji pomoću svjetlosne energije ubrzava kemijske reakcije putem fotokatalizatora. Fotokatalizatori su materijali koji apsorbiraju svjetlost i proizvode reaktivne vrste kao što su slobodni radikali, koji potiču ili pojačavaju reakcije.

Prirodni resursi, kao što je sunčeva svjetlost, aktiviraju katalizatore kao što je prethodno navedeno i oni potom mogu razgraditi različite organske i anorganske tvari. Najčešće korišteni fotokatalizator je titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) čije su prednosti kemijska stabilnost, niska cijena, netoksičnost i efikasnost u procesu apsorpcije ultraljubičaste svjetlosti. Fotokatalitički

procesu se mogu podijeliti u nekoliko faza. Prva faza je apsorpcija svjetlosti od strane fotokatalizatora, što aktivira elektrone iz valentne vrpce u vodljivu vrpću, stvarajući tako par elektrona i šupljina. Ovi elektroni i šupljine migriraju do površine katalizatora, gdje mogu reagirati s molekulama prisutnim u okolini, poput kisika ili vode, i formirati reaktivne kisikove vrste poput hidroksilnih radikala ili superoksidnih aniona. [1,16,17]

Ove reaktivne vrste su izuzetno učinkovite u oksidaciji i razgradnji organskih kontaminanata, što čini fotokatalizu posebno korisnom u procesima pročišćavanja vode i zraka. Postoje dvije glavne vrste fotokatalize: homogena i heterogena. U homogenoj fotokatalizi, fotokatalizator je otopljen ili ravnomjerno raspodijeljen u smjesi, dok je u heterogenoj fotokatalizi u različitoj fazi od reaktanata, najčešće kao čvrsta tvar u tekućini ili plinu. Heterogena fotokataliza je ključna za primjenu u pročišćavanju okoliša, gdje je titanijev dioksid najčešće korišteni fotokatalizator, posebno u obliku nanočestica koje omogućuju veću učinkovitost zbog velike specifične površine. Primjena fotokatalize uključuje pročišćavanje vode i zraka, gdje  $\text{TiO}_2$  razgrađuje organske zagađivače poput pesticida, farmaceutskih spojeva i naftnih derivata na netoksične krajnje produkte. Osim pročišćavanja, fotokataliza je važna u medicini, osobito u antimikrobnim površinama i fotodinamičkoj terapiji za liječenje bolesti poput raka. Unatoč potencijalu, fotokataliza se suočava s izazovima poput rekombinacije elektrona i šupljina, što smanjuje učinkovitost. Razvijaju se novi fotokatalizatori s manjom stopom rekombinacije i oni aktivni pod vidljivom svjetlošću kako bi se proširila primjena sunčeve energije. Iako su potrebna dodatna istraživanja, fotokataliza ima ogroman potencijal za ekološke i energetske primjene, što je čini ključnom tehnologijom za održivi razvoj. [18,19]

## **2.6. Metode karakterizacije**

### **2.6.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)**

Rendgenska difrakcija je uobičajena tehnika koja se koristi za određivanje faznog sastava i kristalne strukture uzorka. Za veće kristale, poput makromolekula i anorganskih spojeva, može se koristiti za utvrđivanje rasporeda atoma unutar uzorka. Međutim, ako je veličina kristala premala, ova metoda može odrediti sastav uzorka, kristalnost i čistoću faze.

Tehnika funkcionira tako da se rendgenske zrake usmjeravaju kroz uzorak. Rendgenske zrake su odabrane zbog svoje valne duljine koja je slična razmaku između atoma u uzorku, što znači da će kut difrakcije biti pod utjecajem tog razmaka, za razliku od korištenja većih valnih duljina koje ne bi bile promijenjene rasporedom atoma. Rendgenske zrake usmjeravaju se na

uzorak pod određenim kutom,  $\theta$ , te dolazi do njihove interakcije s elektronskim omotačima atoma ispitivanog uzorka, što se pojednostavljeno prikazuje kao refleksija rendgenskog zračenja na nizu ekvidistantnih ravnina koje se mogu provući kroz kristalnu rešetku uzorka. Prilikom refleksije rendgenskih zraka na ravninama unutar kristalne rešetke može doći do njihove konstruktivne ili destruktivne interferencije. Uvjet konstruktivne interferencije definiran je Braggovim zakonom:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , gdje je  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $n$  cijeli broj,  $d$  međuplošni razmak između ekvidistantnih ravnina, a  $\theta$  Braggov kut pod kojim se mora vršiti refleksija da bi došlo konstruktivne interferencije, odnosno do pojačanja difraktiranih amplituda. Ovaj razmak između atomskih ravnina može se koristiti za određivanje sastava i kristalne strukture uzorka, budući da svaki spoj ima svoj karakterističan difraktogram koji služi kao „otisak prsta“. Iz difraktograma analiziranog uzorka također se može odrediti i veličina kristalita. [20]

### **2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)**

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je napredna analitička metoda koja se koristi za detaljnu analizu molekularne strukture i sastava materijala. FTIR koristi moduliranu infracrvenu energiju u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  kako bi mjerila specifične frekvencije koje materijal apsorbira, a koje su povezane s vibracijskim energijama veza između atoma unutar molekula. Svaka molekula ima jedinstven spektar apsorpcije koji služi kao "otisak prsta" za njenu identifikaciju, omogućujući precizno određivanje molekularnog sastava uzorka. Kada se uzorak izloži infracrvenom zračenju, molekule selektivno apsorbiraju energiju na određenim valnim duljinama, što rezultira prijelazom iz osnovnog u pobuđeno stanje. Frekvencije apsorpcijskih vrpca ovise o energetskim razlikama između vibracijskih razina, dok intenzitet tih vrpca ovisi o promjenama dipolnog momenta i vjerojatnosti prijelaza.

FTIR spektroskopija omogućuje identifikaciju nepoznatih spojeva, analizu aditiva u polimerima, te otkrivanje površinskih kontaminacija, pružajući precizne informacije o molekularnom sastavu i strukturi uzorka. Ovaj pristup omogućuje bržu i osjetljiviju analizu u odnosu na tradicionalne disperzivne metode infracrvene spektroskopije, jer omogućuje simultano prikupljanje svih valnih duljina. Metoda je primjenjiva na širok raspon uzoraka, uključujući plinove, tekućine i krutine, a koristi se u kemijskoj analizi, farmaceutici, identifikaciji organskih i anorganskih spojeva, kao i u analizi okoliša. FTIR spektroskopija

također igra ključnu ulogu u istraživanju i razvoju novih materijala, omogućujući detaljnu karakterizaciju molekularnih vibracija i kemijskih veza unutar uzorka. [21,22,23]

### **2.6.3. Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS/EDX)**

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) korištena je za kvalitativna i kvantitativna mjerenja, mapiranje distribucije elemenata i analizu kemijskog stanja katalizatora. Ova tehnika uključuje proizvodnju rendgenskog zračenja interakcijom visokoenergetskog snopa elektrona s atomima analiziranog uzorka. S obzirom na to da svaki element isijava rendgenske zrake na specifičnim energijama koje predstavljaju jedinstveni otisak, tj. energije između ljuski unutar atoma navedenog elementa, ti spektri mogu se usporediti s referentnim spektrom za pojedini element i tako omogućiti identifikaciju kemijskih elemenata prisutnih u uzorku. Metoda se primjenjuje za elemente s atomskim brojem iznad 10. [24]

EDS detektor obično je ugrađen unutar pretražnog (SEM) ili transmisijskog (TEM) elektronskog mikroskopa. SEM-EDS je pogodniji za deblje uzorke gdje je bitno vidjeti morfologiju uzorka ili uočiti pojedine faze kod primjerice kompozita sastavljenih od matrice i punila, dok je TEM-EDS pogodniji za tanke uzorke gdje se promatra i unutrašnjost uzorka, te za analizu nanočestičnih uzoraka zbog puno bolje rezolucije. Ova analiza pruža informacije o prisutnim elementima u katalizatoru, međutim za dobru analizu ispitivanog materijala potrebno je koristiti i druge metode analize budući da vrijednosti udjela pojedinih elemenata dobivene EDS metodom obično služe samo kao indikacija. [25]

### **2.6.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)**

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika snimanja koja koristi elektronsku sondu za skeniranje površine uzorka i stvaranje slike. U usporedbi s tradicionalnom optičkom mikroskopijom, SEM omogućuje stvaranje slika veće razlučivosti i veće dubinske oštine zahvaljujući kraćoj valnoj duljini elektrona. SEM je ključna metoda u mikroskopskim istraživanjima, pružajući uvide u strukture na mikroskali, ali u određenim izvedbama i nanoskali. Ova tehnika značajno je unaprijedila proučavanje morfologije površina uzoraka, nudeći mogućnosti snimanja koje daleko nadmašuju tradicionalnu mikroskopiju.

SEM radi na principu korištenja fokusiranog snopa elektrona za skeniranje površine uzorka. Interakcija između snopa elektrona i atoma unutar uzorka generira različite signale, poput

sekundarnih i reflektiranih elektrona. Analiza ovih signala omogućuje stvaranje detaljnih, trodimenzionalnih slika koje prikazuju topografske značajke uzorka. Najveća snaga SEM-a leži u njegovoj izuzetnoj prostornoj razlučivosti, što istraživačima omogućuje vizualizaciju struktura s dosad neviđenim detaljima.

Zbog toga je SEM neizostavan alat u brojnim znanstvenim disciplinama. U znanosti o materijalima, SEM omogućuje ključne uvide u njihov sastav, strukturu i ponašanje. U biologiji, SEM je postao ključan za proučavanje stanica, tkiva i mikroorganizama, omogućujući istraživačima detaljno istraživanje bioloških struktura. Njegova svestranost proširuje se na različite materijale, što ga čini vitalnim instrumentom u područjima poput geologije i forenzike. [26]

### **2.6.5. UV-VIS Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)**

Difuzna refleksijska spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom području je tehnika koja se koristi za analizu optičkih svojstava čvrstih materijala, kao što su prašci ili tanki filmovi. Ova metoda mjeri refleksiju svjetlosti koja se raspršuje s površine uzorka u UV i vidljivom spektru, omogućujući određivanje apsorpcije svjetlosti, energije zabranjene zone i elektronskih prijelaza unutar materijala.

UV-Vis DRS je posebno korisna za neprozirne materijale jer omogućuje analizu bez potrebe za prolazom svjetlosti kroz uzorak. Ova tehnika pomaže u razumijevanju poluvodičkih svojstava materijala i koristi se u istraživanju fotokatalizatora, pigmenta, poluvodičkih materijala i nanomaterijala. Podaci dobiveni UV-Vis DRS-om ključni su za aplikacije u područjima kao što su fotokataliza i solarna energija. [27]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema uzoraka

Za sintezu CeO<sub>2</sub> dopiranog sa Zr korištena je metoda sagorijevanja. Kao oksidansi upotrijebljeni su cerijev nitrat heksahidrat, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, i cirkonijev oksinitrat n-hidrat, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Kao gorivo je korišten glicin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

Pripremljene su mješavine sa sadržajem Zr u rasponu od 0 do 30 mol. %, pri čemu se koristi formula koja opisuje odnos između količine oksidansa i količine glicina u smjesi u odnosu na njihov stehiometrijski koeficijent i valenciju, kako bi se osigurala optimalna reakcija sagorijevanja [28]:

$$\varphi = \frac{n_{\text{glicin}} \sum \text{stehiometrijski koeficijent} \cdot \text{valencija}}{-n_{\text{oksidans}} \sum \text{stehiometrijski koeficijent} \cdot \text{valencija}} \quad (1)$$

Ako je omjer  $\varphi$  jednak 1, znači da je omjer goriva i oksidansa u stehiometrijskom odnosu, što omogućava maksimalno oslobađanje energije.

U eksperimentu su korištene različite kompozicije smjesa s različitim omjerima cerijevog i cirkonijevog oksida. Za svaku kompoziciju, navedene su mase korištenih oksidansa i goriva. Specifične količine za svaku kompoziciju su sljedeće:

1. Za čisti CeO<sub>2</sub>:
  - Količina cerijevog nitrata heksahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) iznosi 5,4275 grama.
  - Količina cirkonijevog oksinitrata n-hidrata (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) je 0 grama.
  - Količina glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) je 0 grama.
2. Za Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:
  - Količina cerijevog nitrata heksahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) iznosi 1,5575 grama.
  - Količina cirkonijevog oksinitrata n-hidrata (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) iznosi 4,8851 grama.
  - Količina glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) iznosi 0,3340 grama.
3. Za Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>:
  - Količina cerijevog nitrata heksahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) iznosi 1,5202 grama.
  - Količina cirkonijevog oksinitrata n-hidrata (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) iznosi 4,3423 grama.

- Količina glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) iznosi 0,6682 grama.
4. Za  $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$ :
- Količina cerijevog nitrata heksahidrat ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) iznosi 1,4597 grama.
  - Količina cirkonijevog oksinitrata n-hidrata ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ) iznosi 3,7995 grama.
  - Količina glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) iznosi 1,0022 grama.

Za pripremu smjese, određene količine prekursora i goriva su pomiješane u porculanskoj posudi sa 10 ml deionizirane vode. Smjesa je zagrijavana pri  $60\text{ }^\circ\text{C}$  uz miješanje na magnetskoj miješalici s vrućom pločom dok voda nije isparila i smjesa nije postala viskozna. Kada se magnetič više nije mogao okretati, uklonjen je, a posuda je premještena u pješčanu kupelj u digestoru s temperaturom od  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Temperatura smjese u posudi postepeno raste sve dok u jednom trenutku ne dođe do samozapaljenja, tj. vrlo brze, egzotermne reakcije prilikom koje se oslobađa velika količina plinova. Dobiveni materijal, koji je bio krhak i porozan, ostavljen je da se ohladi, zatim je samljeven u fini prah i pohranjen u zatvorenoj posudi.



Slika 2. Reakcija sagorijevanja



Slika 3. Sintetizirani uzorci

### 3.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na Shimadzu XRD 6000 difraktometru (Shimadzu, Japan) koristeći  $\text{CuK}\alpha$  zračenje s valnom dužinom od 0,15405 nm, pri naponu cijevi od 40 kV i jakosti struje od 30 mA.



Slika 4. Shimadzu XRD 6000 difraktometar

Podaci su prikupljeni u rasponu kutova od  $20^\circ$  do  $100^\circ 2\theta$ , s korakom od  $0,02^\circ$  i vremenom zadržavanja od 0,6 sekundi po koraku.

Prosječna veličina kristalita izračunata je pomoću Scherrerove jednadžbe:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Gdje su:

- $D$ : veličina kristalita,
- $K$ : Scherrerova konstanta (obično u rasponu od 0.9 do 1.0, ovisno o geometriji sustava koji se proučava),
- $\lambda$ : valna duljina rendgenskih zraka,
- $\beta$ : širina na pola visine difrakcijskog maksimuma iz kojeg se računa veličina kristalita (FWHM) u radijanima,
- $\theta$ : kut difrakcije (Braggov kut) u radijanima. [29,30]

### 3.3. FTIR

Za analizu sintetiziranih uzoraka korišten je FTIR spektrometar Bruker Vertex 70 (Bruker, Njemačka) s metodom prigušene totalne refleksije (ATR). Uzorci su pritisnuti na dijamantnu prizmu i analizirani u spektralnom rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Spektralna rezolucija bila je 1  $\text{cm}^{-1}$  i prosjekom od 32 skena po uzorku, kako bi se dobila visoka kvaliteta IR spektra.



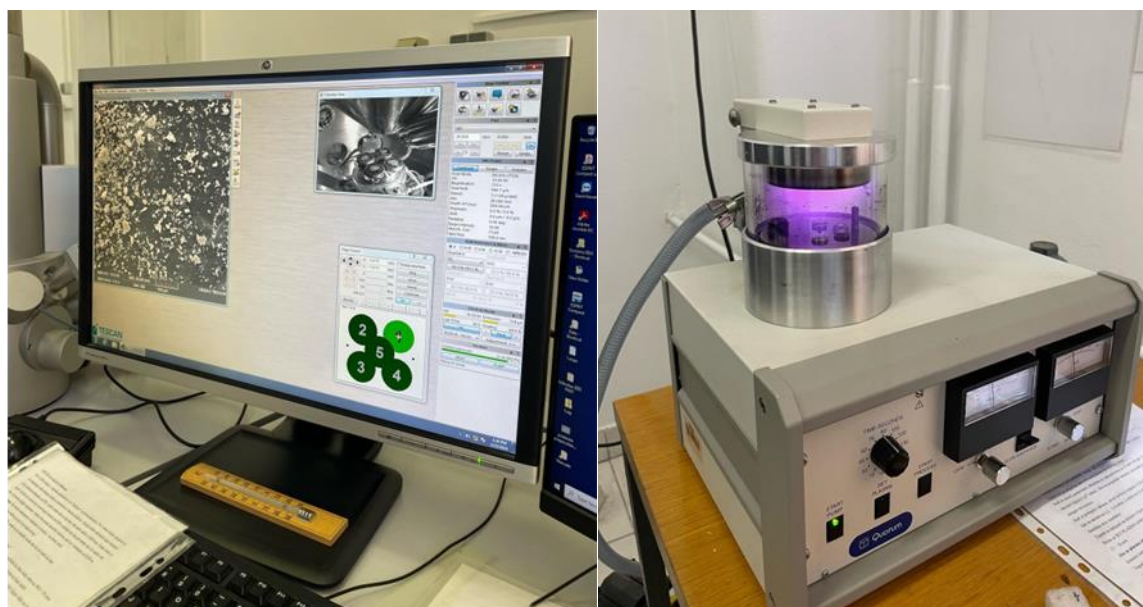
Slika 5. FTIR Bruker Vertex 70

### 3.4. SEM i EDS

Za analizu uzoraka korišten je pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe (Tescan, Češka) s volframskim elektronskim topom pri radnom naponu od 10 kV. Uzorci su pričvršćeni na aluminijske nosače pomoću dvostrane ugljične vodljive trake i obloženi slojem zlata i paladija korištenjem Quorum SC 7620 naparivača. Ova priprema omogućila je detaljan uvid u morfologiju uzoraka pomoću SEM (pretražne elektronske mikroskopije). SEM je opremljen i EDS detektorom Bruker B-Quantax koji je omogućio elementnu analizu uzoraka.



Slika 6. Tescan Vega 3 pretražni elektronski mikroskop (lijevo) i nosač uzoraka (desno)



Slika 7. Zaslona računala s trenutnim prikazom mikrografije (lijevo) i Quorum SC 7620 naparivač (desno)

### 3.5. UV VIS DRS

UV-Vis refleksijski spektri uzoraka i standarda BaSO<sub>4</sub> analizirani su na Perkin Elmer Lambda 35 spektrometru s integrirajućom sferom. Dobiveni spektri su obrađeni korištenjem Kubelka-Munk funkcije::

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

gdje R označava reflektanciju uzorka korigiranu za reflektanciju standarda, a F(R) je Kubelka-Munkova funkcija.

Energija zabranjene zone,  $E_g$ , određena je konstrukcijom grafičke ovisnosti  $(F(R)hv)^{1/2}$  energiji fotona hv. Ovaj prikaz poznat je kao Taucov grafički prikaz, a eksponent  $1/2$  označava indirektni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Vrijednosti energije zabranjene zone određene su ekstrapolacijom linearnog područja dobivenih krivulja na apscisu. [30,31]

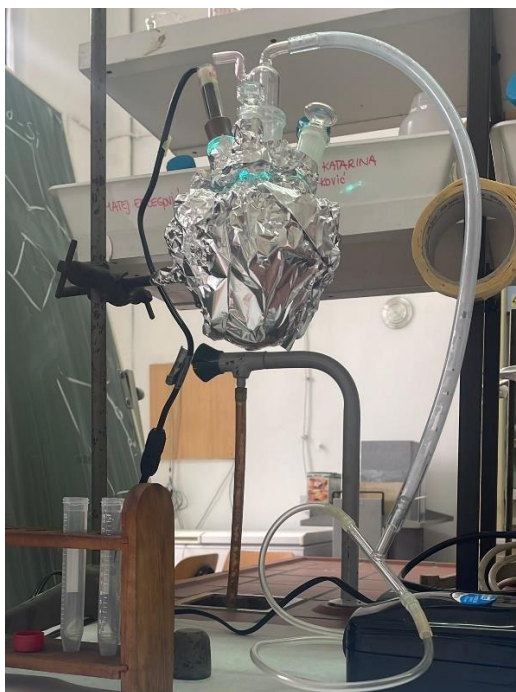
### 3.6. Fotokataliza

Kako bi se ispitala fotokatalitička aktivnost dobivenih uzoraka, provedeni su fotokatalitički eksperimenti. Praćena je razgradnja organskih bojila metilensko plavilo (MB) i rodamin B (RhB) kako bi se procijenila učinkovitost fotokatalizatora. Eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (25°C) uz upotrebu Pen Ray UV lampe (UVP Products Cat. No. 90-0012-01) s valnom duljinom od 254 nm i intenzitetom zračenja od 2 mW cm<sup>-2</sup>.

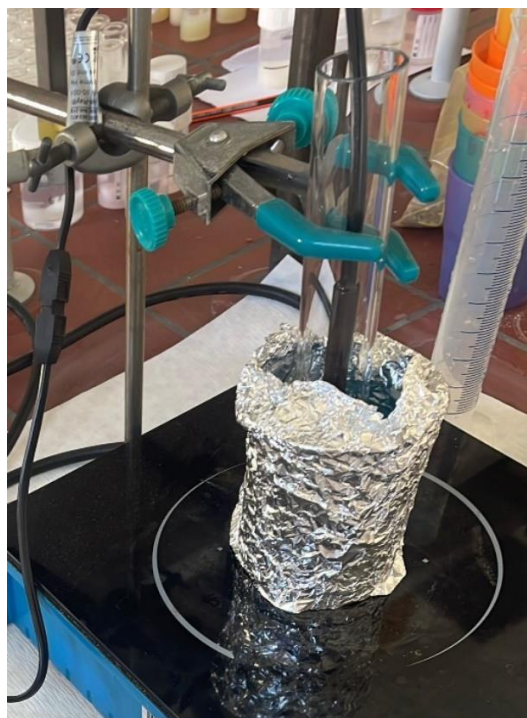
Eksperimenti za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti rodamina B izvodili su se u okruglom reaktoru s četiri grla, od borosilikatnog stakla (slika 8). Reakcijska smjesa sastojala se od 100 mL rodamin B otopine (10 mg L<sup>-1</sup>), 100 mg fotokatalizatora i 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao inicijatora reakcije koji je dodan nakon 30 min u mraku. Smjesa je prvo miješana 30 minuta u mraku kako bi se postigla adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža RhB na površini odabranog fotokatalizatora. Zatim je smjesa ozračena Pen Ray lampom. Alikvoti od 3 mL uzimani su iz reakcijske smjese u redovitim intervalima, centrifugirani na 3500 okretaja u minuti tijekom 5 minuta kako bi se uklonio fotokatalizator, te analizirani UV-Vis spektrofotometrom Varian, Cary 1E. Prvi uzorak uzet je na samom početku fotokatalitičkog testa, zatim nakon 10, 20 i 30 minuta u mraku, dok su daljnji uzorci nakon uključivanja lampe uzimani svakih 15 minuta, sve dok karakteristični pik za RhB na 554 nm više nije bio jasno vidljiv u UV-Vis spektru.

Reaktor za razgradnju MB je bio borosilikatna staklena čaša zapremine 250 mL, postavljena na magnetsku miješalicu (slika 9). Lampa je bila smještena u kvarcnu epruvetu koja je

djelomično uronjena u reaktor, tako da je cijela lampa bila u otopini. Pripremljena je otopina metilenskog plavila koncentracije  $10 \text{ mg L}^{-1}$  u ukupnom volumenu od 100 mL, kojoj je dodano 100 mg katalizatora. Otopina je zatim prenesena u reaktor, prekriven aluminijском folijom, te je magnetska miješalica pokrenuta na 400 okretaja u minuti. Iz otopine su uzimani alikvoti od 3 mL pomoću šprice s filterom. Prvi uzorak je uzet prije dodavanja katalizatora, zatim nakon 10, 20 i 30 min nakon dodavanja katalizatora u otopini koja je bila u mraku, kako bi se odredila količina boje adsorbirana na površini katalizatora. Nakon toga, lampa je uključena, a alikvoti su uzimani u intervalima od 15 minuta. Promjene koncentracije praćene su mjerenjem apsorbancije otopine na 664 nm, koristeći UV-Vis spektrofotometar Varian Cary 1E. Degradacija metilenskog plavila bila je očigledna i kroz promjenu boje otopine tijekom vremena (slika 11).



Slika 8. Reaktor za fotokatalizu rodamina B s upaljenom UV lampom

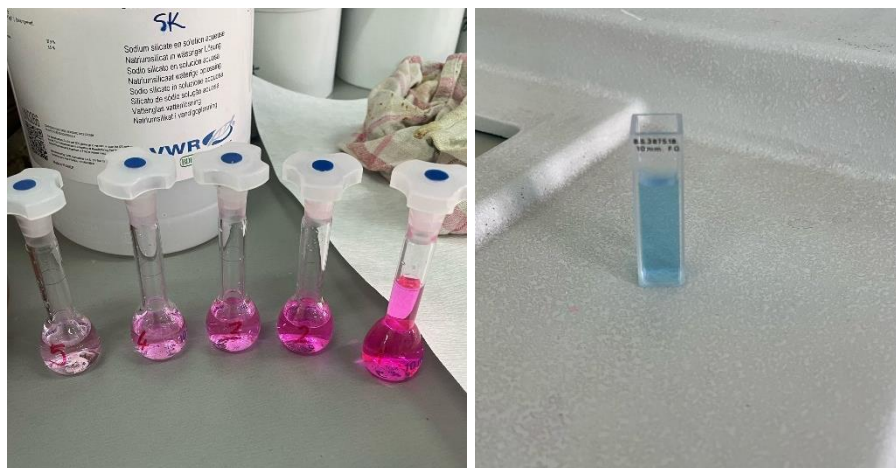


Slika 9. Reaktor za fotokatalizu metilenskog plavila



Slika 10. Rodamin B (lijevo) i metilensko plavilo (desno)



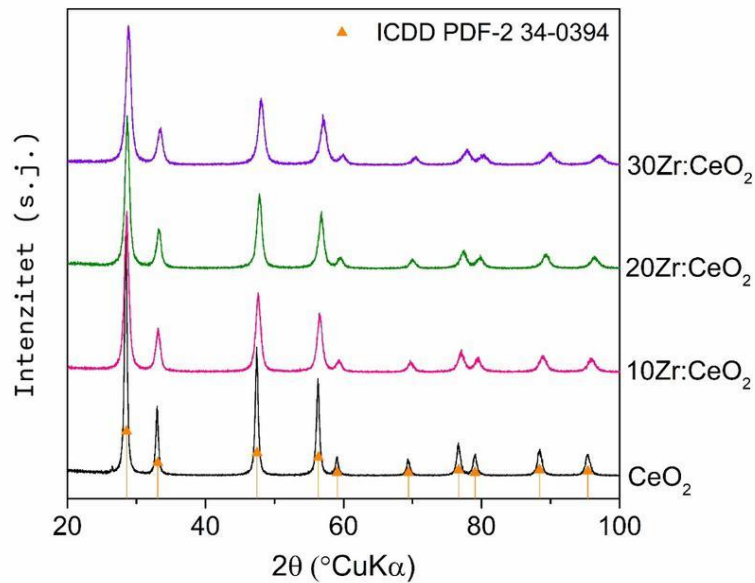


Slika 11. Promjena boje tijekom vremena rodamina B (lijevo) i metilenskog plavila (desno)

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. XRD

Proizvedeni uzorci su analizirani XRD tehnikom u rasponu od 20-100 °2θ, a rezultirajući difraktogrami prikazani su na slici 10.



Slika 12. Difraktogrami pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO<sub>2</sub>

Tablica 1. Prikaz veličina kristalita izračunatih pomoću Scherrerove jednadžbe

	D (nm)	Pogreška
CeO <sub>2</sub>	25,2	± 0,9
10Zr:CeO <sub>2</sub>	13,7	± 0,3
20Zr:CeO <sub>2</sub>	12,4	± 0,3
30Zr:CeO <sub>2</sub>	11,7	± 0,3

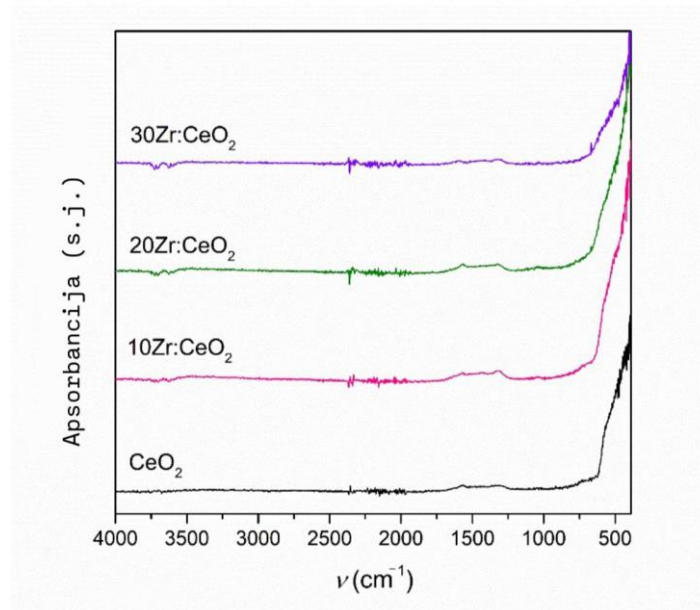
Svi uzorci pokazuju difrakcijske pikove karakteristične za kubičnu fluoritnu strukturu CeO<sub>2</sub>, što ukazuje na to da dopiranje cirkonijem nije značajno promijenio osnovnu kristalnu strukturu. Međutim, uočeno je da s povećanjem udjela Zr dolazi do smanjenja intenziteta difrakcijskih pikova te povećanja njihove širine. Ove promjene ukazuju na smanjenje

kristalnosti i veličine kristalita. Na temelju širine (220) difrakcijskog maksimuma, veličine kristalita izračunate su korištenjem Scherrerove jednadžbe. Za čisti CeO<sub>2</sub> izračunata veličina kristalita iznosi 25,2 nm, dok za uzorke dopirane sa Zr veličina kristalita opada s povećanjem udjela cirkonija, i iznosi 13,7 nm za 10Zr:CeO<sub>2</sub>, 12,4 nm za 20Zr:CeO<sub>2</sub> te 11,7 nm za 30Zr:CeO<sub>2</sub>. Pogreške pri izračunu veličina kristalita kreću se između 0,3 i 0,9 nm. Smanjenje veličine kristalita s povećanjem udjela Zr može se pripisati zamjeni Ce<sup>4+</sup> iona (radijus 0,97 Å) s manjim Zr<sup>4+</sup> ionima (radijus 0,84 Å), što izaziva naprezanje u kristalnoj rešetki i dovodi do formiranja manjih kristalita. [32]

Ovi rezultati jasno pokazuju da Zr doping utječe na mikrostrukturu CeO<sub>2</sub> materijala, uz očuvanje osnovne kubične kristalne strukture.

## 4.2. FTIR

Dobiveni produkti su analizirani FTIR spektroskopijom u rasponu od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup>, a rezultati su prikazani na slici 13.



Slika 13. FTIR spektri pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO<sub>2</sub>

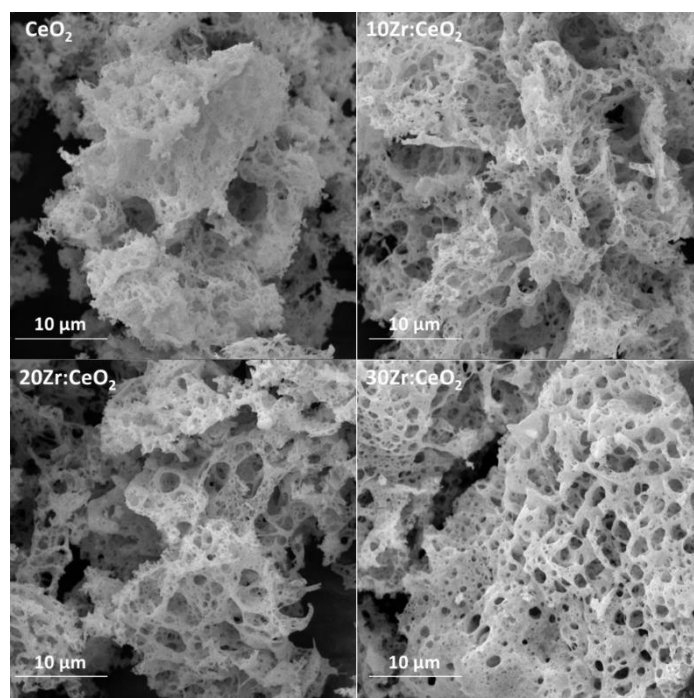
Spektri pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce za sve uzorke. Uočljivo je da svi uzorci imaju intenzivne vrpce u području ispod 700 cm<sup>-1</sup>, što se pripisuje vibracijama Ce-O veza u kubičnoj fluoritnoj strukturi CeO<sub>2</sub>. Ove vibracije potvrđuju prisutnost CeO<sub>2</sub> kao dominantne faze u svim uzorcima, što je u skladu s rezultatima XRD analize. Uzorci dopirani sa Zr

pokazuju sličan oblik spektra, ali s manjim varijacijama u apsorpciji, što može ukazivati na promjene u vezama uzrokovane uvođenjem  $Zr^{4+}$  iona u rešetku  $CeO_2$ . S povećanjem udjela Zr (30 mol. % Zr), apsorpcija u niskofrekventnom području postaje blago izraženija, što sugerira da Zr utječe na vibracijske modove rešetke. Između  $1300$  i  $1700\text{ cm}^{-1}$  uočljive su vrpce karakteristične za nitrata, što je ostatak prekursora koji nije vidljiv ostalim metodama. Vrpce za nitrata su najnižeg intenziteta kod uzorka  $30Zr:CeO_2$ . U višem frekvencijskom području ( $\sim 3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) uočljive su blage vrpce koje ukazuju na prisutnost molekula vode ili hidroksilnih skupina. [33]

Zaključno, FTIR analiza potvrđuje da dopiranje s Zr nije značajno promijenilo osnovne vibracijske modove  $CeO_2$ , ali može biti povezan s blagim promjenama u kristalnoj rešetki zbog uvođenja  $Zr^{4+}$  iona.

### 4.3. SEM

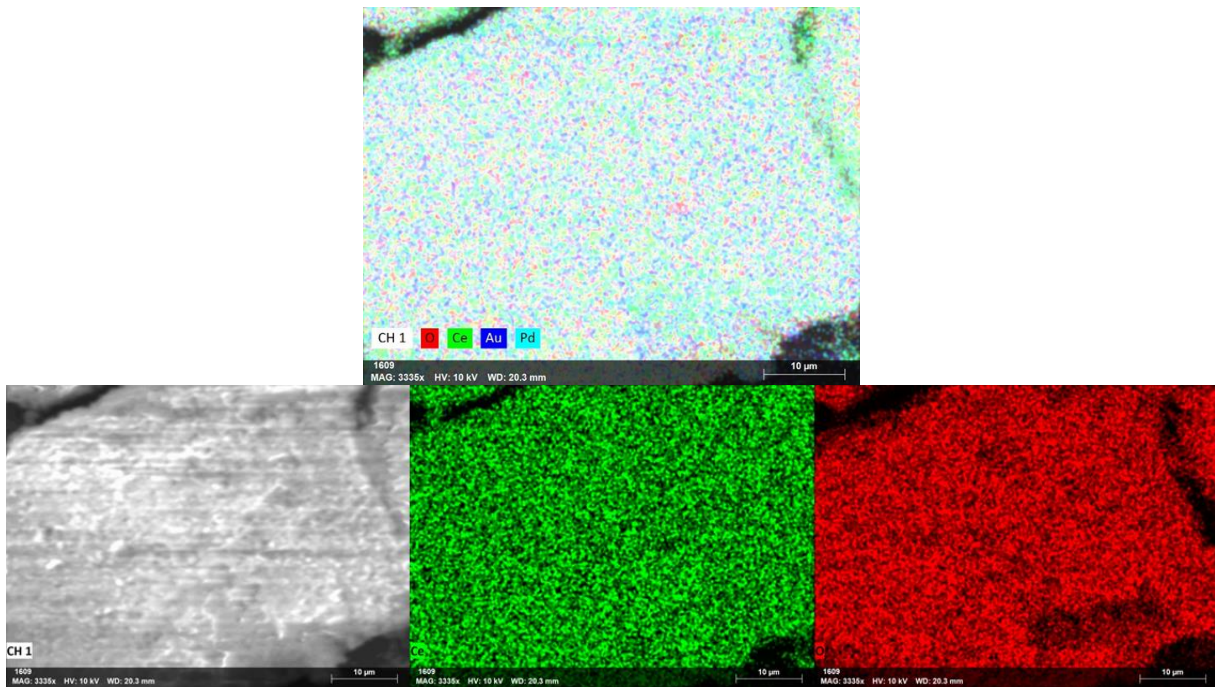
SEM analiza uzoraka, prikazana na slici 14, provedena je pri različitim povećanjima, uglavnom između  $2000$  i  $5000$  puta.



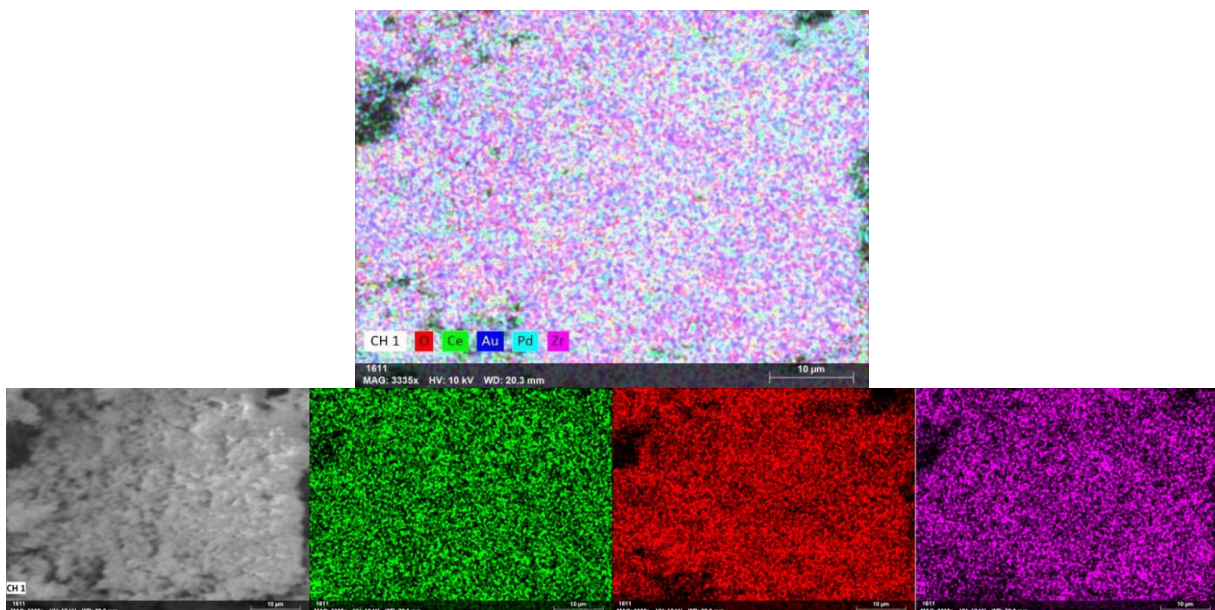
Slika 14. SEM mikrografije uzoraka čistog i Zr dopiranog  $CeO_2$ , s lijeva na desno:  $CeO_2$ ,  $10Zr:CeO_2$ ,  $20Zr:CeO_2$ ,  $30Zr:CeO_2$

Rezultati pokazuju kako uzorci s 0, 10 i 20 mol. % Zr imaju poroznu strukturu nalik morskoj pjeni, dok uzorak s 30 mol. % Zr posjeduje spužvastu poroznu strukturu.

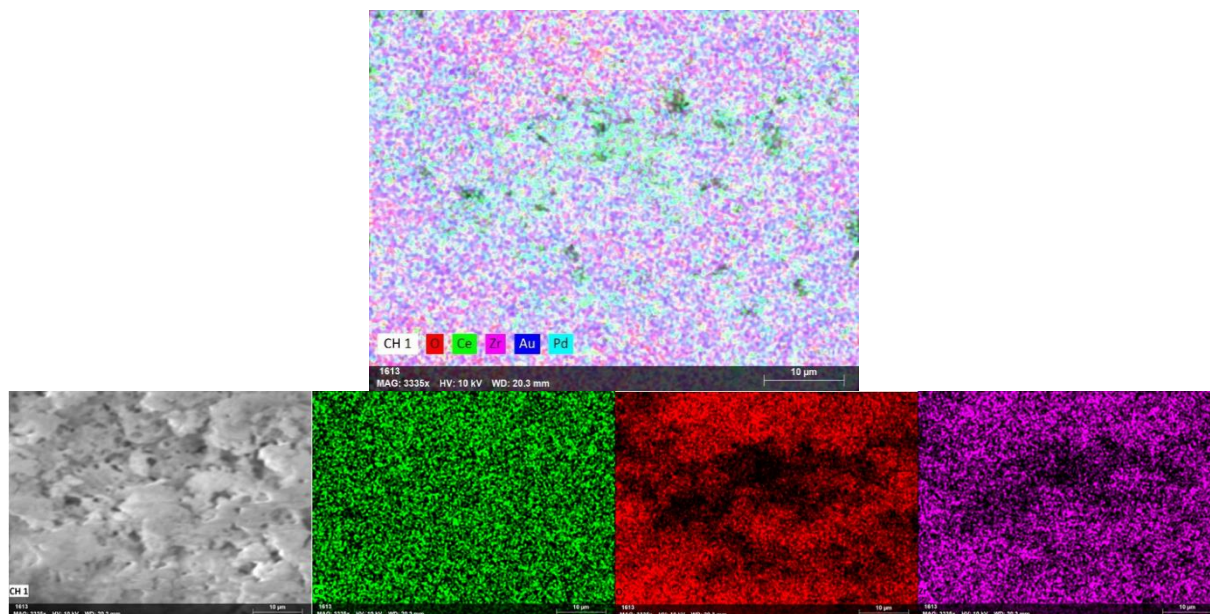
#### 4.4. EDS



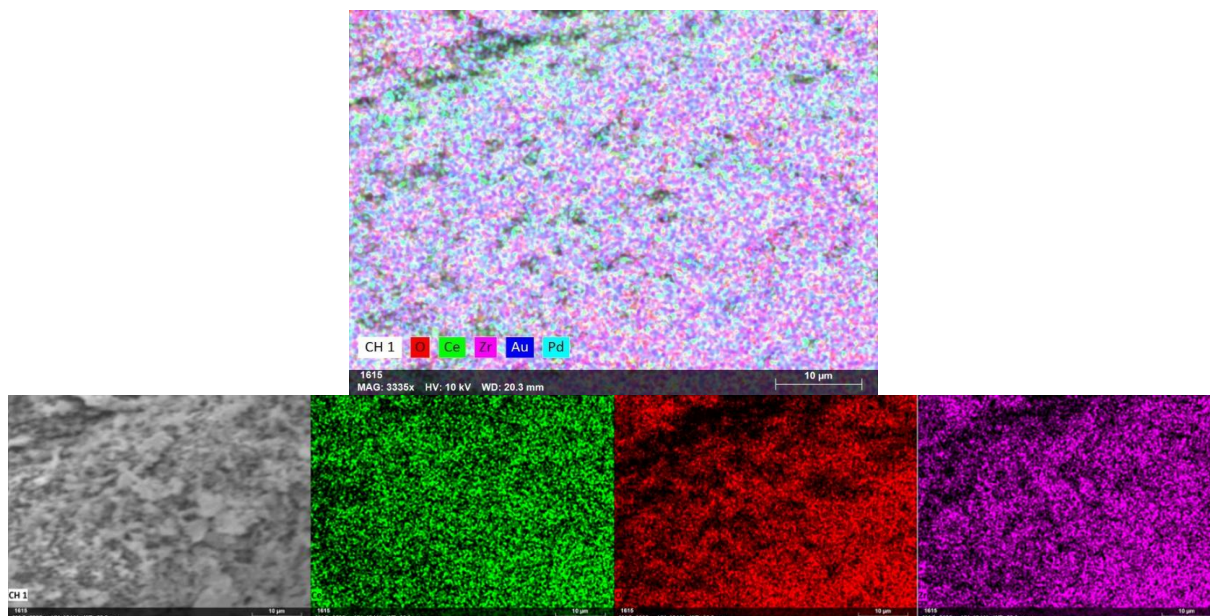
Slika 15. EDS analiza elementnog mapiranja za čisti CeO<sub>2</sub>



Slika 16. EDS analiza elementnog mapiranja za CeO<sub>2</sub> dopiranog s 10 mol.% Zr



Slika 17. EDS analiza elementnog mapiranja za CeO<sub>2</sub> dopiranog s 20 mol.% Zr



Slika 18. EDS analiza elementnog mapiranja za CeO<sub>2</sub> dopiranog s 30 mol.% Zr

Tablica 2. Udjeli pojedinih elemenata otkrivenih EDS analizom

Uzorak	Ce (mas.%)	O (mas.%)	Zr (mas%)
CeO <sub>2</sub>	85,1	14,9	0
10Zr:CeO <sub>2</sub>	77,5	14,3	8,2
20Zr:CeO <sub>2</sub>	75,4	14,4	10,2
30Zr:CeO <sub>2</sub>	66,0	20,6	13,3

Slike 15 – 18. pokazuju rezultate EDS mapiranja pojedinih uzoraka. Može se uočiti kako su elementi homogeno raspoređeni po površini uzoraka. Pd i Au rezultat su neparivanja uzoraka prije analize, dok su Ce, O i Zr očekivani elementi u uzorcima. EDS analizom nisu pronađeni ostaci prekursora ili izgaranja. Rezultati EDS analize (tablica 2) prikazuju maseni udio elemenata Ce, O i Zr u uzorcima CeO<sub>2</sub> s različitim postocima dopiranog Zr. U uzorku čistog CeO<sub>2</sub>, maseni udio Ce iznosi 85,1 %, dok ostatak čini O s 14,9 %. S dodavanjem Zr, udio Ce postupno opada, dok udio Zr raste. U uzorku 10Zr:CeO<sub>2</sub> maseni udio Ce smanjen je na 77,5 %, dok je udio Zr 8,2 %, što ukazuje na uspješno uvođenje Zr u strukturu. Sličan trend opažen je u uzorcima 20Zr:CeO<sub>2</sub> i 30Zr:CeO<sub>2</sub>, gdje udio Ce pada na 75,4 % i 66,0 %, dok udio Zr raste na 10,2 % i 13,3 %. Također, primjetan je porast udjela O u uzorku s najvećim udjelom Zr (30Zr:CeO<sub>2</sub>), što sugerira moguće promjene u oksidacijskom stanju ili dodatnu oksigenaciju uzrokovanu višim udjelom Zr. Ovi podaci potvrđuju da se s povećanjem udjela Zr značajno mijenja kemijski sastav uzoraka, što može utjecati na njihova svojstva. [34]

#### 4.5. UV-VIS DRS

Tablica 3. Izračunate vrijednosti zabranjene zone  $E_g$

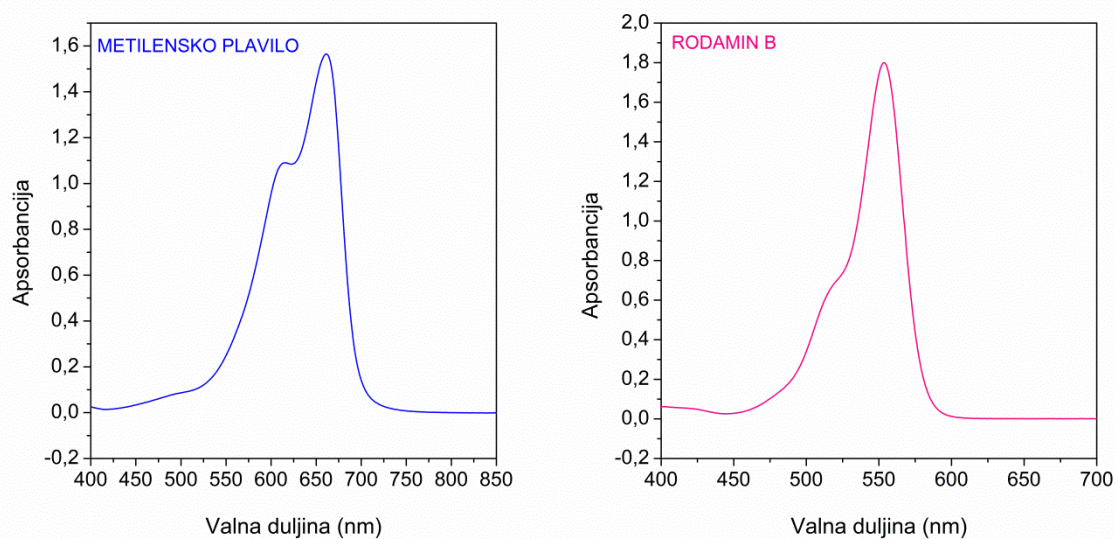
Uzorak	$E_g$ (eV)
CeO <sub>2</sub>	2,59
10Zr:CeO <sub>2</sub>	2,62
20Zr:CeO <sub>2</sub>	2,52

30Zr:CeO <sub>2</sub>	2,43
-----------------------	------

Rezultati UV-Vis DRS analize pokazuju utjecaj dopiranja cirkonijem na energiju zabranjene zone ( $E_g$ ) uzoraka CeO<sub>2</sub>. Čisti CeO<sub>2</sub> ima energiju zabranjene zone od 2,59 eV, što je manja vrijednost u odnosu na literaturnu vrijednost od 3,19 eV za makročestični CeO<sub>2</sub>, međutim može se objasniti redukcijom Ce<sup>4+</sup> u Ce<sup>3+</sup> te nastajanjem vakancija kisika koje stvaraju dodatne energetske nivoe između valentne i vodljive vrpce. [35]

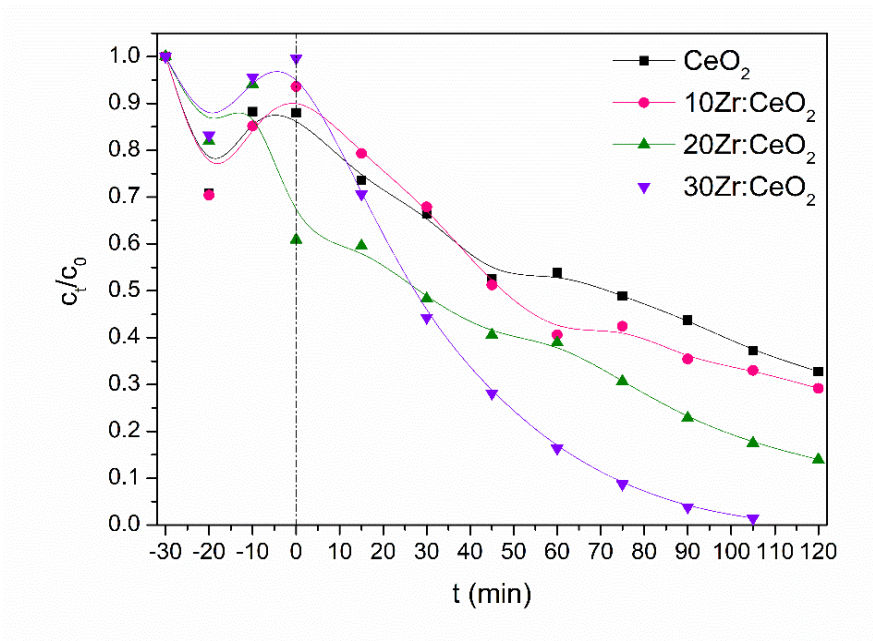
S dopiranjem Zr, dolazi do promjene u vrijednostima  $E_g$ , pri čemu uzorak 10Zr:CeO<sub>2</sub> pokazuje blagi porast na 2,62 eV. Ovo povećanje može biti rezultat efekata koje Zr<sup>4+</sup> ioni imaju na elektronsku strukturu CeO<sub>2</sub>, poput stvaranja defekata ili naprezanja u kristalnoj rešetki. Međutim, kod uzoraka s višim udjelom Zr (20Zr:CeO<sub>2</sub> i 30Zr:CeO<sub>2</sub>) energija zabranjene zone počinje opadati, pri čemu 20Zr:CeO<sub>2</sub> ima  $E_g$  od 2,52 eV, a 30Zr:CeO<sub>2</sub> 2,43 eV. Ovaj trend smanjenja  $E_g$  može biti posljedica stvaranja novih defektnih stanja u rešetki ili promjene u lokalnom okruženju atoma zbog povećane koncentracije Zr<sup>4+</sup> iona, što utječe na optička svojstva materijala. Zaključno, UV-Vis DRS analiza pokazuje da dopiranje cirkonijem značajno mijenja energiju zabranjene zone CeO<sub>2</sub>, pri čemu veći udio Zr dovodi do smanjenja  $E_g$ , što bi moglo imati implikacije na optička i elektronička svojstva ovih materijala. [36,37]

#### 4.6. Fotokataliza

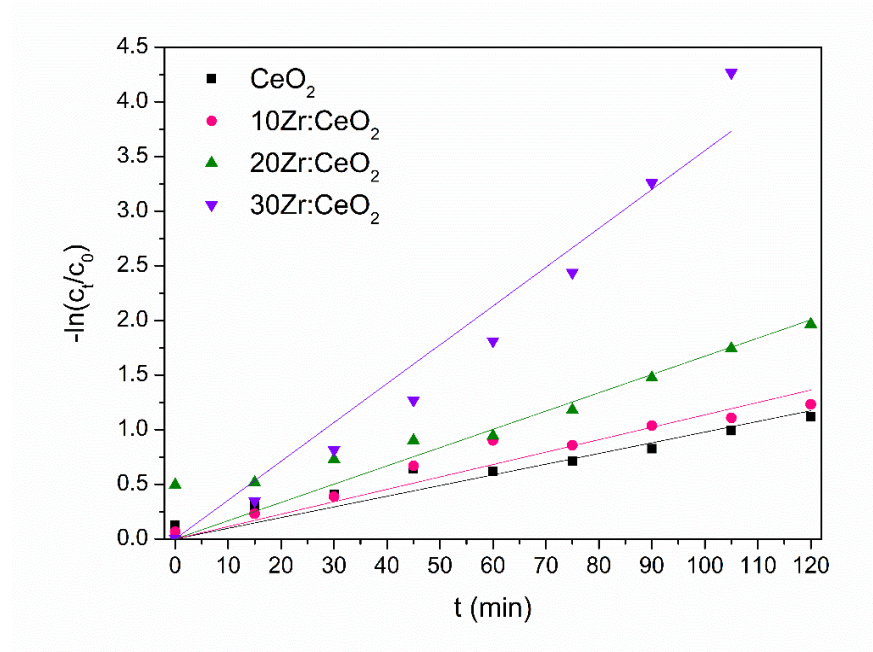


Slika 19. Karakteristični UV-Vis spektar za metilensko plavilo i rodamin B

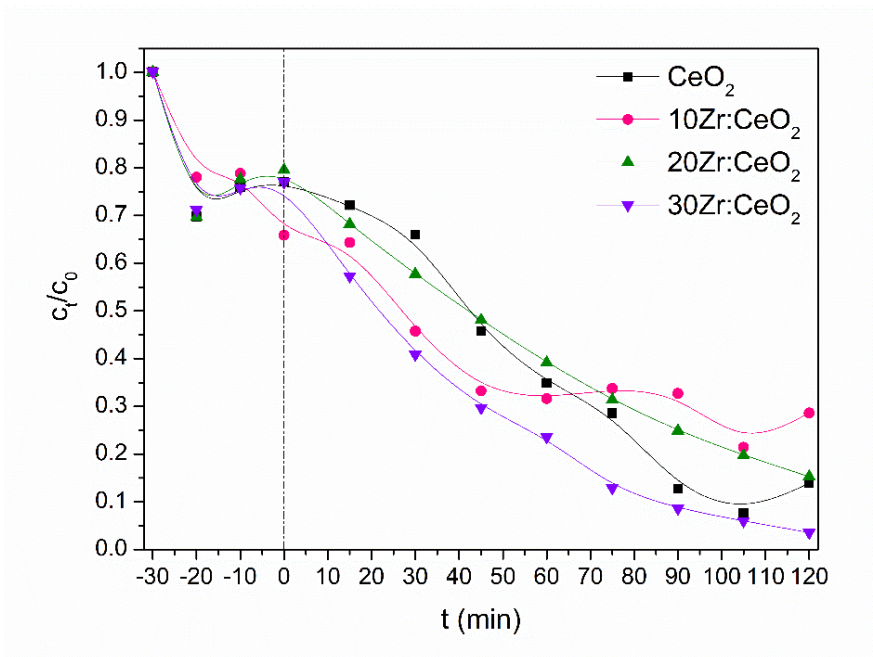




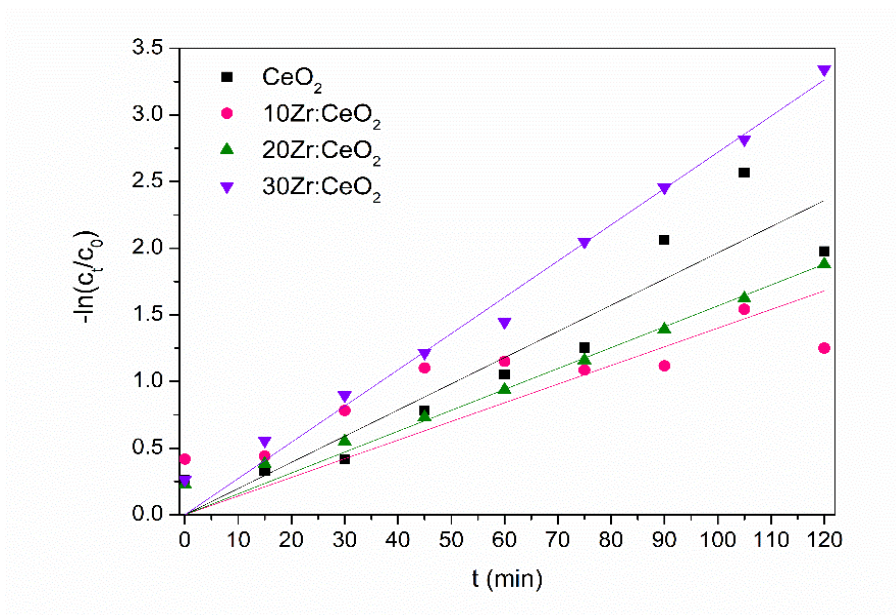
Slika 20. Ovisnost omjera trenutne i početne koncentracije metilenskog plavila o vremenu



Slika 21. Ovisnost prirodnog logaritma omjera trenutne i početne koncentracije metilenskog plavila o vremenu (model kinetike fotodegradacije pseudo prvog reda)



Slika 22. Ovisnost omjera trenutne i početne koncentracije rodamina B o vremenu



Slika 23. Ovisnost prirodnog logaritma omjera trenutne i početne koncentracije rodamina B o vremenu (model kinetike fotodegradacije pseudo prvog reda)

Tablica 4. Prikaz dobivene ukupne konverzije fotodegradacije organskih bojila, brzine fotodegradacije (k) te koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) koji pokazuju slaganje eksperimentalnih rezultata s modelom

Uzorak	Rodamin B			Metilensko plavilo		
	Konverzija (%)	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	Konverzija (%)	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
CeO <sub>2</sub>	86	0.0197±0.0013	0.9596	67	0.0098±0.0005	0.9736
10Zr:CeO <sub>2</sub>	71	0.0140±0.0016	0.8989	71	0.0114±0.0005	0.9798
20Zr:CeO <sub>2</sub>	85	0.0157±0.0005	0.9918	86	0.0167±0.0011	0.9658
30Zr:CeO <sub>2</sub>	96	0.0272±0.0006	0.9954	99	0.0355±0.0017	0.9816

Na slici 19. prikazani su karakteristični pikovi za metilensko plavilo i rodamin B pomoću kojih se pratila njihova razgradnja. Na slikama 20. i 22. prikazana je ovisnost omjera trenutne i početne koncentracije o vremenu za oba ispitivana bojila. Može se uočiti kako taj omjer opada s vremenom. Adsorpcija je značajnija kod RhB bojila, što je vidljivo iz početnog ponašanja uzoraka, tj. pada koncentracije u periodu mraka prije uključivanja UV lampe. Uzorak s najvišim udjelom cirkonija (30Zr:CeO<sub>2</sub>) pokazao je najbolju fotokatalitičku aktivnost, postižući više od 90 % razgradnje unutar 2 sata za oba bojila. Konkretno, za RhB uzorak 30Zr:CeO<sub>2</sub> postigao je 96 % razgradnje uz kinetičku konstantu  $k=0,0272 \text{ min}^{-1}$ , dok je za MB razgradnja bila čak 99 % s kinetičkom konstantom  $k=0,0355 \text{ min}^{-1}$ . Na spomenutim slikama jasno se vidi da ovaj uzorak ima najbrži pad koncentracije bojila, što ukazuje na njegovu najveću fotokatalitičku aktivnost.

Na temelju provedenih eksperimenata (slike 21. i 23.) o fotokatalitičkoj razgradnji rodamina B (RhB) i metilenskog plavila (MB), može se zaključiti da proces razgradnje za oba bojila slijedi kinetiku pseudo-prvog reda prema formuli [38]:

$$-\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = kt \quad (4)$$

što potvrđuju visoke vrijednosti koeficijenta korelacije,  $R^2$ . Linearna ovisnost  $-\ln(c_t/c_0)$  o vremenu potvrđuje da se razgradnja odvija prema pseudo-prvom redu. Uzorci s višim udjelom cirkonija (posebno 20Zr:CeO<sub>2</sub> i 30Zr:CeO<sub>2</sub>) pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost, što jasno sugerira da povećanje udjela Zr pozitivno utječe na učinkovitost razgradnje organskih bojila.

Zaključno, uzorak 30Zr:CeO<sub>2</sub> se ističe kao najefikasniji fotokatalizator za oba bojila, što ga čini idealnim kandidatom za primjenu u fotokatalitičkim procesima zbog visoke fotokatalitičke aktivnosti, učinkovitosti razgradnje i brze kinetike reakcije.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su svojstva i fotokatalitička aktivnost cirkonijem dopiranog cerijeva(IV) oksida, različitim metodama karakterizacije te fotokatalitičkom razgradnjom dva bojila – metilensko plavilo i rodamin B.

XRD analiza pokazuje da dopiranje cirkonijem ne mijenja značajno osnovnu kristalnu strukturu  $\text{CeO}_2$  te se  $\text{CeO}_2$  ističe kao dominantna faza u svim uzorcima. Isto potvrđuju rezultati FTIR analize, ali i ukazuju da je u uzorcima zaostalo malo nitrata iz prekursora te adsorbirane vode. EDS analiza pokazala je da se s povećanjem udjela cirkonija značajno mijenja kemijski sastav uzoraka, dok SEM analiza otkriva da uzorci s višim udjelima cirkonija imaju izraženije porozne strukture. UV-Vis DRS analiza otkriva smanjenje energije zabranjene zone ( $E_g$ ) s povećanjem udjela Zr, što utječe na optička svojstva materijala.

Fotokatalitička ispitivanja pokazuju da je adsorpcija značajnija kod rodamina B, nego kod metilenskog plavila. Kod oba bojila, uzorak s najvećim udjelom dopiranog cirkonija (30Zr: $\text{CeO}_2$ ) pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost, s više od 90 % razgradnje bojila unutar 2 sata.

## 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

ATR – oslabljena ukupna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*)

DRS – difuzna refleksijska spektroskopija (engl. *diffuse reflectance spectroscopy*)

EDS/EXR – energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija (engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

FWHM – puna širina na pola maksimuma (engl. *full width at half maximum*)

SEM – pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*)

TEM – prijenosna elektronska mikroskopija (engl. *tunneling electron microscope*)

XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)

## 7. LITERATURA

1. F. Jović i V. Tomašić (2011). Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. *Kem. Ind.* 60 (7-8), 387.
2. Mužina, K. et al. (2021). True doping levels in hydrothermally derived copper-doped ceria. *Journal of Nanoparticle Research* 23, 149
3. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/cirkonij> (pristupljeno 20. lipnja 2024.)
4. Filipović, I., Lipanović, S. (1985). *Opća i anorganska kemija . Dio 2. Školska knjiga*, 969.
5. Saridag, S., Tak, O., & Alniacik, G. (2013). Basic properties and types of zirconia: An overview. *World Journal of Stomatology*, 2(3), 40-47.
6. Bumajdad, A., Eastoe, J., & Mathew, A. (2009). Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Advances in colloid and interface science*, 147, 56-66.
7. Haeussler, A. et al. (2019). Recent progress on ceria doping and shaping strategies for solar thermochemical water and CO<sub>2</sub> splitting cycles. *AIMS Materials Science*. 6. 657-684.
8. Trovarelli, A. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. *Catalysis Reviews*.
9. Wang, X. et al. (2015). Role of oxygen vacancies in CeO<sub>2</sub>-supported metal catalysts. *Chemical Reviews*.
10. Mogensen, M. et al. (2000). Doped ceria as a solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*.
11. Suresh, P. et al. (2018). Influence of dopant cations on the thermochemical stability and oxygen release kinetics of CeO<sub>2</sub>-based oxides. *Journal of Physical Chemistry C*.

12. Wang, Z. et al. (2002). Synthesis and properties of doped ceria-based materials via co-precipitation method. *Journal of the European Ceramic Society*.
13. Fumo, D. et al. (1996). Synthesis of CeO<sub>2</sub>-based oxides by the combustion method. *Journal of Materials Science*.
14. Bhattacharya, A. K. (2013). Fuel selection in combustion synthesis of oxides: A critical review. *Journal of Materials Science*.
15. Secerov, B. et al. (2008). Combustion Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nanopowder. *Acta chimica slovenica*. 55. 486-491.
16. Fujishima, A., Rao, T., & Tryk, D. (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1. 1-21.
17. Siwińska-Stefańska, K., & Jesionowski, T. (2017). Advanced Hybrid Materials Based on Titanium Dioxide for Environmental and Electrochemical Applications.
18. Chong, M. et al. (2010). Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water research*. 44. 2997-3027.
19. Lucky, S., Soo, K., & Zhang, Y. (2015). Nanoparticles in Photodynamic Therapy. *Chemical Reviews*. 115.
20.  
[https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin and Marshall College/Introduction to Materials Characterization CHM 412 Collaborative Text/Diffraction Techniques/X-ray diffraction \(XRD\) basics and application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application) (pristupljeno 11. kolovoza 2024.)
21. Stuart, B. (2005). *Infrared Spectroscopy*.
22. Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*.
23. Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.



24. Hassanzadeh Afruzi, F. (2022). *Chemistry of micro and nanoscale composites*.
25. Reimer, L. (1997). *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer.
26. Mishra, M., Srivastava, A., & Soni, V. (2023). *Unveiling the nanoscale: A Journey through Scanning Electron Microscopy (SEM)*.
27. Torrent, J., & Barrón, V. (2015). *Diffuse Reflectance Spectroscopy*.
28. IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (the „Gold Book“)*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
29. Klug, H.P., & Alexander, L.E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition. John Wiley and Sons, New York, 618-708.
30. Mužina, K., Minga, I., Mandić, V., & Kurajica, S. (2018). Uvod u nanotehnologiju. Materijali za vježbe iz kolegija Nanomaterijali i nanotehnologije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
31. López, R., & Gomez, R. (2011). Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 61.
32. Li, L. et al. (2018). Modulation of oxygen vacancy in hydrangea-like ceria via Zr doping for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Appl. Surf. Sci.* 452, 498–506.
33. Roque-Ruiz, J.H., & Reyes-López, S.Y. (2016). Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process. *J. Mater. Sci. Eng.* 6, 1000305.

34. Beniwal, D. et al. (2023). EDS-PhaSe: Phase Segmentation and Analysis from EDS Elemental Map Images Using Markers of Elemental Segregation. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 12, 924–933.
35. Choudhury, B., Chetri, P., & Choudhury, A. (2014). Oxygen defects and formation of Ce<sup>3+</sup> affecting the photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *RSC Adv.* 4, 4663–4671.
36. Kim, D., Lee, K., & Moon. (2019). Synthesis of Spherical TiO<sub>2</sub> Particles with Disordered Rutile Surface for Photocatalytic Hydrogen Production. *Catalysts.* 9. 491.
37. Khan, M. et al. (2019). Enhanced visible light-driven photocatalytic performance of Zr doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 30. 1-10.
38. Rytwo, G., & Zelkind, A. L. (2022). Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin. *Catalysts.* 12 (24).