

UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet

mr Jelena J. Gulicovski

**Svojstva i primena solova cerijum(IV)-
oksida sintetisanih postupkom forsirane
hidrolize**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND MATALLURGY**

Jelena J. Gulicovski

**Properties and application of cerium(IV)-
oxide sols synthesized by forced hydrolysis
method**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentori:

.....
dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-
metalurški fakultet

.....
dr Ljiljana Živković, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za
nuklearne nauke Vinča

Članovi komisije:

.....
dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-
metalurški fakultet

.....
dr Vladimir Panić, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut
za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane

Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Slobodana Milonjića kome se zahvaljujem na usmeravanju, ukazanom poverenju i pruženoj pomoći tokom izrade rada.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Radi Petrović na strpljenju, razumevanju, sugestijama i savetima vezanim za disertaciju.

dr Ljiljani Živković se zahvaljujem na korisnim sugestijama, kao i za stručne savete vezane za temu disertacije tokom pisanja rada.

Takođe se zahvaljujem dr Jeleni Bajat za ukazanu pomoći tokom eksperimenta u vezi sa zaštitom aluminijuma od korozije i dr Vladimiru Paniću na pomoći i stručnim savetima vezanim za temu disertacije.

Kolegincama dr Snežani Nenadović i dr Mariji Stojmenović zahvaljujem na nesebičnoj pomoći i podršci tokom pisanja rada.

Zahvaljujem se i svim kolegama iz Instituta za nuklearne nauke "Vinča" koji su mi na bilo koji način pomogli.

Dušanu, Dunji i Lenki

IZVOD

Stabilne koloidne disperzije (solovi) cerijum(IV)-oksida dobijeni su metodom forsirane hidrolize, polazeći od cerijum(IV)-nitrata i cerijum(IV)-sulfata u prisustvu različitih količina sumporne i azotne kiseline. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja elektrolita KNO_3 i K_2SO_4 na stabilnost pripremljenih koloidnih disperzija. Takođe, ispitana je mogućnost primene solova CeO_2 za formiranje zaštitne prevlake na površini aluminijuma i primene praha CeO_2 u oblasti skladištenja vodonika.

XRD analiza je pokazala da čestice CeO_2 imaju kristalnu strukturu fluoritskog tipa i da je veličina kristalita sola dobijenog iz rastvora cerijum(IV)-nitrata manja od veličine kristalita sola dobijenog iz rastvora cerijum(IV)-sulfata. Prahovi CeO_2 su dobre kristaliničnosti a veličina kristalita kreće se od 5,7 do 8,6 nm. Određivanjem veličine čestica metodom dinamičkog rasejanja svetlosti (*eng.* DLS), gde su prosečne vrednosti hidrodinamičkih prečnika čestica solova CeO_2 varirale od 37 do 198 nm, pokazano je da su čestice solova dobijene iz nitrata sitnije od čestica dobijenih iz sulfata. Raspodela veličina čestica kod svih solova bila je monomodalna. XPS analiza je potvrdila prisustvo Ce^{3+} u kristalnoj rešetci čvrste faze sintetisanih solova CeO_2 . BET analiza je pokazala da su čestice solova bile mezoporozne, dok vrednost specifične površine raste sa smanjenjem veličine čestica i iznosi od 58 do 92 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Na osnovu UV apsorpcijnih spektara, određene su vrednosti direktnog energetskog procepa CeO_2 .

Uticaj dodataka elektrolita KNO_3 i K_2SO_4 na stabilnost solova cerijum(IV)-oksida ispitan je određivanjem izoelektrične tačke solova, praćenjem vrednosti zeta potencijala u funkciji od pH. Utvrđeno je da izoelektrična tačka CeO_2 u indiferentnom elektrolitu KNO_3 iznosi 7,8, a da prisustvo SO_4^{2-} jona pomera izoelektričnu tačku na $\text{pH}=6,7$.

Korozija aluminijuma sa i bez zaštitne prevlake CeO_2 ispitana je spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI) tokom dugotrajnog (duže od 300 h) izlaganja uzoraka 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl. Morfologija i hemijski sastav pripremljenih i korodiranih uzoraka ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i rendgenskom spektroskopijom dispergovane energije (EDS). SEI podaci su pokazali znatno veću otpornost prema koroziji aluminijuma sa prevlakom CeO_2 u poređenju sa aluminijumom bez prevlake. SEM i EDS analize su pokazale da je glavni produkt korozije aluminijuma sa prevlakom dobro umrežena

struktura igličastih kristala $\text{AlO}(\text{OH})$, za razliku od poroznog sloja $\text{Al}(\text{OH})_3$, koji se formira na površini čistog aluminijuma. Tokom izlaganja, umrežena struktura postaje sve kompaktnija i čini da Al sa prevlakom postaje bolje zaštićen u poređenju sa čistim Al, čija površina je zaštićena klasičnim pasivnim slojem $\text{Al}(\text{OH})_3$.

U cilju ubrzanja procesa dehidriranja MgH_2 , sintetisan je kompozit $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ mlevenjem MgH_2 u prisustvu čvrste faze sola CeO_2 . Korišćenjem temperaturno programirane desorpcije (TPD), ispitan je proces razgradnje kompozita $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$, odnosno izdvajanje H_2 iz MgH_2 . Takođe, praćenjem procesa pri različitim brzinama zagrevanja određena je energija aktivacije procesa dehidriranja u prisustvu CeO_2 , $E = 60 \pm 10$ kJ/mol, čija je vrednost pokazala katalitičku efikasnost sintetisanih nanočestica CeO_2 .

Ključne reči: CeO_2 sol, forsirana hidroliza, nanočestice, površinska svojstva, stabilnost, zaštita aluminijuma od korozije, kataliza dehidrogenacije

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

UKD broj: 661.865.5 : 66.094.941

ABSTRACT

Stable colloidal dispersions (sols) and powders of nanometer-sized cerium(IV)-oxide were obtained by forced hydrolysis of cerium(IV)- nitrate and cerium(IV) -sulfate in the presence of various amounts of sulfuric acid and nitric acid. Special attention was paid to the influence of the electrolyte KNO_3 and K_2SO_4 on the stability of the prepared colloidal dispersions. Possible applications of CeO_2 sols were also examined in order to test their ability as protective coating on the surface of aluminum and application of powder CeO_2 in the field of hydrogen storage.

XRD analysis showed that the particles of CeO_2 have a crystal structure of fluorite type and the crystallite size of the sol solution prepared from cerium(IV)-nitrate is smaller than the crystallite size of the sol solution prepared from cerium(IV)-sulfate. CeO_2 powders were of good crystallinity and the crystallite sizes range from 5.7 to 8.6 nm. XPS analysis confirms the presence of Ce^{3+} in a crystal lattice of the solid phase of the synthesized CeO_2 sols. Determining particle size by DSL method, showed that the average value of the hydrodynamic particle diameter of CeO_2 sols, ranged from 37 to 198 nm, it was shown that the particles of the sols obtained from the nitrate were smaller than the particles obtained from the sulphate. The distribution of particle sizes in all sols were monomodal. BET analysis showed that the particles contained micro- and mesopores, and the value of the specific surface areas increase with decreasing particle sizes, and ranges from 58 to 92 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. The direct band gap of CeO_2 was determined from UV –VIS absorption spectra.

The influence of adding KNO_3 and K_2SO_4 electrolytes on the stability of cerium(IV) oxide sols was examined by determining isoelectric points of the sols, by monitoring values of zeta potential as a function of pH. The value of isoelectric point of CeO_2 in an indifferent electrolyte KNO_3 , was 7.8, and in the presence of SO_4^{2-} ions the isoelectric point moves to $\text{pH} = 6.7$.

Corrosion of aluminum with and without protective CeO_2 coatings were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during the long-term (longer than 300 h) exposure of the samples to 3% NaCl aqueous solution. The morphology and chemical composition of the initial and corroded samples were determined by scanning electron microscopy and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

EIS data showed significantly higher corrosion resistance of aluminum coated CeO_2 compared with uncoated aluminum. SEM and EDS analysis showed that the major product of the corrosion of aluminum-coated was well meshed structure of needle-like crystals of $\text{AlO}(\text{OH})$, in contrast to the porous layer of $\text{Al}(\text{OH})_3$, which is formed on the surface of the pure aluminum. During the exposure, the needle network structure became more compact and it seems that the Al coating became better protected compared to pure Al, which is protected by the typical passive layer of $\text{Al}(\text{OH})_3$.

In order to accelerate the process of dehydration of MgH_2 , the composite of $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ was prepared by mechanical milling of MgH_2 in the presence of CeO_2 . The process of degradation of $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ composite i.e. H_2 separation from MgH_2 , was examined using temperature-programmed desorption (TPD). Also, the activation energy of the process of dehydration in the presence of CeO_2 was determined by monitoring of the process at various heating rates. The determined value of $E_A = 60 \pm 10$ kJ/mol showed a catalytic efficiency of the synthesized nanoparticles of CeO_2 .

Keywords: CeO_2 sol, forced hydrolysis, nanoparticles, surface properties, stability, protection of aluminum corrosion, catalysis dehydrogenation

Scientific field: Chemistry and chemical technology

UDK number: 661.865.5 : 66.094.941

SADRŽAJ

1. Uvod -----	1
2. Teorijski deo -----	3
2.1. Koloidne disperzije oksida metala -----	3
2.2. Sinteza koloidnih disperzija oksida metala -----	4
2.2.1. Formiranje čestica čvrste faze iz rastvora-----	5
2.2.2. Nastajanje čvrste faze hidrolizom i kondenzacijom -----	8
2.2.2.1. Hidroliza neorganskih jedinjenja -----	9
2.2.2.2. Hidroliza alkoksida -----	11
2.3. Stabilnost koloidnih sistema -----	13
2.3.1. Sile koje vladaju između čestica u tečnoj sredini -----	13
2.3.2. Stabilizacija koloidnih disperzija -----	14
2.3.2.1. Elektrostatička stabilizacija koloida ---	14
2.3.2.2. Sterna stabilizacija koloida -----	24
2.4. Svojstva i struktura cerijum(IV)-oksida -----	27
2.4.1. Postupci dobijanja stabilnih koloidnih disperzija CeO ₂ -----	30
2.4.2. Primena materijala na bazi CeO ₂ -----	34
2.5. Primena solova CeO ₂ -----	37
2.5.1. Cerijum(IV)-oksid kao zaštitna prevlaka površine aluminijuma od korozije -----	37
2.5.2. Primena CeO ₂ kako katalizatora za reakciju dehidriranja MgH ₂ -----	39
3. Eksperimentalni deo -----	41
3.1. Sinteza koloidnih disperzija cerijum(IV)-oksida -----	41
3.1.1. Materijali -----	41
3.1.2. Sinteza solova cerijum (IV)-oksida metodom forsirane hidrolize -----	41

3.2.	Karakterizacija dobijenih solova cerijum(IV)-oksida-----	43
3.2.1.	Rendgenska difrakciona analiza -----	43
3.2.2.	Raman spektroskopska analiza -----	44
3.2.3.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija X -zracima -----	44
3.2.4.	Infracrvena spektroskopija -----	44
3.2.5.	Diferencijalno-termijska i termogravimetrijska analiza -----	45
3.2.6.	UV-VIS spektroskopija -----	45
3.2.7.	Određivanje raspodele veličina čestica -----	46
3.2.8.	Visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija -----	46
3.2.9.	Određivanje specifične površine - BET metoda -----	47
3.2.10.	Određivanje izoelektrične tačke cerijum(IV)-oksida-----	48
3.3.	Primena solova i prahova cerijum(IV)-oksida -----	48
3.3.1.	Zaštita površine aluminijuma nanošenjem prevlake cerijum(IV)-oksida -----	49
3.3.2.	Morfologija površine i koroziono ponašanje prevlaka cerijum(IV)-oksida -----	49
3.3.3.	Primena praha cerijum(IV)-oksida kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH ₂ ----	51
3.3.3.1.	Priprema kompozita MgH ₂ -CeO ₂ -----	51
3.3.3.2.	Temperaturno programirana desorpcija	51
4.	Rezultati i diskusija -----	53
4.1.	Karakterizacija sintetisanih solova cerijum(IV)- oksida -----	53
4.1.1.	Rendgeno-strukturna analiza -----	53
4.1.2.	Raman analiza -----	55
4.1.3.	XPS analiza -----	56
4.1.4.	IR analiza -----	58
4.1.5.	Termogravimetrijska analiza -----	59

4.1.6.	UV –VIS analiza -----	60
4.1.7.	Određivanje raspodele veličine čestica solova CeO ₂ --	63
4.1.8.	Visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija -----	64
4.1.9.	Određivanje specifične površine i raspodela veličine pora – BET metoda -----	66
4.1.10.	Određivanje izoelektrične tačke sola cerijum(IV)-oksida -----	69
4.2.	Primena sola CeO ₂ u zaštiti aluminijuma od korozije -----	76
4.2.1.	Izlaganje površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO ₂ rastvoru NaCl koncentracije 0,03 mas % -----	76
4.2.1.1.	Morfologija površine aluminijuma i aluminijuma sa CeO ₂ prevlakom -----	76
4.2.1.2.	Koroziono ponašanje aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom -----	78
4.2.2.	Izlaganje površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO ₂ rastvoru NaCl koncentracije 3 mas % -----	82
4.2.2.1.	Izgled površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO ₂ tokom korozije -----	82
4.2.2.2.	Koroziono ponašanje aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO ₂ tokom delovanja 3 mas % NaCl -----	88
4.2.2.2.1.	Početak izlaganja uzoraka korozivnom medijumu -----	88
4.2.2.2.2.	Produženo izlaganje uzoraka korozivnom medijumu -----	91
4.2.2.2.3.	Parametri ekvivalentnih električnih kola -----	94
4.3.	CeO ₂ kao katalizator za reakciju dehidriranja MgH ₂ -----	97
5.	Zaključci -----	100
6.	Literatura -----	103

1. UVOD

Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima, kao što su: velika apsorpcija UV zračenja, stabilnost na visokim temperaturama, veliki kapacitet "skladištenja" kiseonika, velika tvrdoća i reaktivnost, cerijum(IV)-oksid (CeO_2) nalazi primenu u različitim oblastima nauke i industrije. Primenuje se kao elektrolit u gorivnim ćelijama sa čvrstim oksidom kao elektrolitom, kao katalizator, antibaktericidno sredstvo, luminiscentni materijal, gasni sensor, material za poliranje, feromagnetni materijal, u zaštiti od korozije, itd. Zbog mnogo boljih performansi u odnosu na prahove sa česticama mikronskih veličina, poslednjih godina velika pažnja se posvećuje sintezi nanometarskih prahova CeO_2 hemijskim postupcima iz tečne faze. Razvijene su različite metode za sintezu stabilnih koloidnih disperzija (solova) i nanočestica CeO_2 : hidrotermalna sinteza, koprecipitacija, sol-gel postupci, forsirana hidroliza (hidroliza na povišenim temperaturama), sprej-piroliza i druge. Osnovni zahtevi pri sintezi koloidnih disperzija su dobijanje monodisperznih čestica definisanog oblika i veličine, koje pored ostalih željenih svojstava poseduju i stabilnost u dužem vremenskom periodu. Stoga je mogućnost kontrole veličine i morfologije čestica najvažniji faktor za izbor postupka sinteze. Zahvaljujući jednostavnosti, forsirana hidroliza se često koristi za sintezu solova oksida metala definisanog oblika i veličine čestica.

Predmet ove doktorske disertacije je dobijanje stabilnih koloidnih disperzija (solova) cerijum(IV)-oksida metodom forsirane hidrolize. Ispitan je uticaj parametara sinteze (početne pH vrednosti rastvora, vrste i koncentracije soli cerijuma) na osobine dobijenih solova. Poseban akcenat je dat na određivanje vrednosti izoelektrične tačke, pH_{iet} , u zavisnosti od koriscenih prekursora cerijuma, kao i na ispitivanje stabilnosti solova u prisustvu različitih elektrolita. Kao prekursori cerijuma korišćeni su rastvori cerijum (IV)-nitrata i cerijum(IV)-sulfata. Takođe, ispitana je mogućnost primene solova za zaštitu aluminijuma od korozije i prahova dobijenih izdvajanjem čvrste faze iz solova, kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 .

Aluminijum i legure aluminijuma imaju odlična fizička i mehanička svojstva, ali velika hemijska reaktivnost i slaba koroziona otpornost otežavaju njihovu primenu. Zbog široke primene u gotovo svim granama industrije, zaštita aluminijuma od korozije postala je jedan od najvažnijih zadataka današnjice. U tu svrhu danas se dominantno primenjuje nanošenje zaštitnih prevlaka. U okviru ove doktorske

disertacije ispitana je mogućnost zaštite aluminijuma od korozije formiranjem prevlaka korišćenjem sola CeO_2 dobijenog forsiranom hidrolizom, što do sada nije primenjivano. Elektrohemijska svojstva aluminijuma sa zaštitnom prevlakom ispitivana su tokom izlaganja vodenom rastvoru NaCl kao korozivnom agensu, ispitivanjem impedancije sistema, kao i morfologije i hemijskog sastava prevlaka pre i posle izlaganja korozivnoj sredini.

Da bi vodonik mogao da se koristi kao ekonomičan izvor energije, potrebno je pronaći efikasan i bezbedan način za njegovo čuvanje i transport. Magnezijum-hidrid, sa sadržajem od 7,6 masenih procenata vodonika, je do sada najbolji ispitani materijal za skladištenje vodonika. Međutim, dehidriranje MgH_2 se odigrava sporo i na visokim temperaturama, pri čemu površinska aktivacija uzorka ima veliku (ili čak odlučujuću) ulogu u procesu. U cilju ubrzanja procesa dehidriranja MgH_2 , pripremljen je kompozit $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ postupkom mlevenja MgH_2 sa prahom CeO_2 , dobijenim iz sintetizovanog sola. Uticaj CeO_2 na mehanizam dehidriranja do sada nije ispitivan u literaturi. Takodje je praćen proces dehidriranja sintetisanog $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ kompozita na različitim temperaturama i određena je vrednost energije aktivacije procesa kako bi se ispitao katalitički efekat CeO_2 .

Naučni cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je ispitivanje vrste i koncentracije soli cerijuma, kao i uticaja polazne pH vrednosti soli na karakteristike sintetisanih solova cerijum(IV)-oksida: oblik i veličinu čestica, raspodelu veličina čestica, fazni sastav, kristaliničnost, specifičnu površinu, poroznost i kiselo-bazna svojstva površine čestica. Na osnovu rezultata fizičko-hemijske karakterizacije definisani su optimalni uslovi za dobijanje solova željenih karakteristika i izabran sol CeO_2 koji bi mogao da se koristi za formiranje prevlake na aluminijumu za zaštitu od korozije. Takođe, ispitana je mogućnost primene CeO_2 kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 , ispitivanjem uticaja temperature na proces dehidriranja u prisutvu CeO_2 .

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Koloidne disperzije oksida metala

Pod pojmom koloidne disperzije (sola) podrazumeva se visokodisperzni heterogeni sistem koji poseduje određenu agregacionu stabilnost [1]. Disperzni sistemi se sastoje iz najmanje dve faze, od kojih je jedna u višku i naziva se disperzna sredina, a druga je disperzna faza. U slučaju koloidne disperzije oksida metala, disperznu fazu predstavljaju čestice ovih oksida, dok je disperzna sredina obično voda ili neki organski rastvarač. Usvojeno da se sistemi u kojima se veličina čestica disperzne faze kreće u granicama 1-100 nm nazivaju koloidnim sistemima [1, 2]. Koloidne čestice sadrže od 100 do 10^9 atoma ili molekula. Zbog velikog odnosa površine i zapremine, značajan broj atoma ili molekula materijala se nalazi na površini tako da površinske pojave imaju veliki uticaj na svojstva koloidnih čestica. Smanjivanjem veličine čestica povećava se stepen disperznosti, odnosno specifična površina čvrste faze sistema. Teorijski, svaka supstanca bi mogla da se prevede u koloidno stanje smanjenjem dimenzija čestica [1-3].

Koloidni sistemi se dele prema: veličini dispergovanih čestica, obliku dispergovanih čestica, agregatnom stanju disperzne faze i disperznog sredstava, solvataciji (prema afinitetu dispergovanih čestica prema disperznom sredstvu), unutrašnjoj građi koloidnih čestica. Karakteristično za koloide je da se zbog male mase koloidne čestice ne talože, ne mogu se filtrirati (prolaze kroz filter papir, ali ne kroz membrane), već ostaju dispergovane, obrazujući koloidnu disperziju. Važno svojstvo koloidnih disperzija je da pokazuju Tyndall-ov efekt, odnosno da koloidne čestice rasipaju svetlost.

Koloidi se prema interakciji sa disperzionim sredstvom dele na liofilne i liofobne. *Liofilni* (hidrofilni- kada je voda disperzno sredstvo) koloidi odlikuju se time što na površini vrlo lako adsorbuju molekule tečnosti u kojoj su dispergovani i sa njom grade stabilne komplekse. Tečni omotač čvrsto se drži sa česticom koloida i ne odvaja se od nje čak ni pri spajanju više čestica u veće čestice, odnosno agregate. Ta velika količina tečnosti koja je vezana za čestice koloida bitno utiče na osobine liofilnih koloida a naročito na njihovu stabilnost. *Liofobnim* (hidrofobnim-kada je voda disperzno sredstvo) koloidima nazivaju se disperzije kod kojih je dispergovana supstanca nerastvorljiva u disperzionom sredstvu, odnosno koloidne čestice nemaju

afinitet prema molekulima disperzionog sredstva. Zbog te osobine, koloidne čestice nisu solvatisane, odnosno hidratirane i lakše koagulišu u poređenju sa liofilnim koloidima [4].

2.2. Sintaza koloidnih disperzija oksida metala

Zbog opštih karakteristika (velika tvrdoća, dobra termička stabilnost i hemijska otpornost) kao i specifičnih svojstava (optičkih, električnih, magnetnih...), oksidi metala dobijeni iz monodisperznih koloidnih disperzija, našli su veliku primenu u različitim granama industrije. Stoga je razvijen niz postupaka za dobijanje koloidnih čestica oksida metala koje poseduju zahtevane morfološke karakteristike [2,5,6]. U zavisnosti od načina pripreme, veličina čestica disperzne faze može varirati u širokom intervalu, a od oblika i veličine čestica zavise fizičko-hemijska svojstva koloidnih disperzija.

Koloidni sistemi mogu se dobiti putem *disperzionih* ili *kondenzacionih* metoda.

Disperzione metode podrazumevaju da se sitnjenjem čestica makroskopskih veličina dobijaju čestice koloidnih dimenzija najčešće dejstvom mehaničke sile, tzv. mehaničko dispergovanje - intenzivno mlevenje u specijalnim mlinovima, odnosno mikronizacija. Usitnjavanje čestica se može postići i ultrazvučnim talasima visoke frekvencije- dispergovanje ultrazvukom (talasima frekvencije od 10^5 do 10^6 Hz se disperguju ulja, živa, hidroksidi metala, belančevine i dr.), zatim dispergovanje električnom strujom (jednosmernom ili naizmničnom) npr. za dobijanje koloidnih disperzija metala u indiferentnim rastvaračima, kao i hemijskim dispergovanjem.

Hemijsko dispergovanje se može izvršiti na dva načina: spontanom rastvaranjem supstance u pogodnim rastvaračima do čestica koloidnih dimenzija, bez dodavanja sredstva za dispergovanje, ili peptizacijom. Peptizacija je dispergovanje taloga i njegovo prevođenje u koloidno stanje dodavanjem reagensa-peptizatora. Pomoću peptizatora se nenaelektrisane čestice taloga prevode u istoimeno naelektrisane, koje se međusobno odbijaju i prelaze u sol. Prelaz u sol se može ostvariti i dodavanjem liofilnog koloida, koji se adsorbuje na liofobnim česticama, i na taj način sprečava koagulaciju. Ove supstance nazivaju se zaštitni koloidi.

Nedostatak dobijanja koloidnih čestica disperzionim metodama je nemogućnost kontrolisanja veličine, oblika i raspodele veličina dobijenih čestica [1,8].

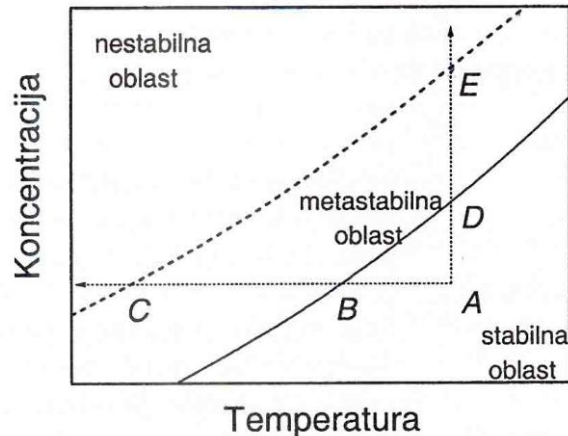
Za razliku od disperzionih, *kondenzacione metode* zasnivaju se na grupisanju sitnijih čestica (molekula ili atoma) u krupnije agregate koloidnih dimenzija [7,8]. Zbog niza prednosti koje se manifestuju u dobijanju nanočestica na nižim temperaturama, manjoj veličini kristalita, uskoj raspodeli veličina čestica, velikom stepenu fazne čistoće i velikoj specifičnoj površini, kondenzacione metode se češće primjenjuju u praksi nego disperzione. Dobijanje koloidnih sistema kondenzacionim metodama obično se postiže hemijskim reakcijama: oksidacijom, redukcijom ili hidrolizom.

Najčešće korišćene hemijske metode za sintezu koloidnih čestica su metode sinteze iz tečne faze: sol-gel metoda, metoda reverznih micela, hidro(solvo)termalna sinteza, forsirana hidroliza [9-14]. Zajedničko za sve metode je to da se polazi od rastvora prekursora i da tokom sinteze dolazi do hemijske reakcije u kojoj se formiraju čestice čvrste faze. Formiranje čestica čvrste faze u rastvoru se odigrava nizom sukcesivnih transformacija polaznih jedinjenja koje se mogu predstaviti na sledeći način [15]:



2.2.1. Formiranje čestica čvrste faze iz rastvora

Da bi se formirale čestice čvrste faze u određenoj tečnoj ili gasnoj sredini, koncentracija izgrađivačkih jedinica (atoma, jona ili molekula) mora biti veća od koncentracije koja odgovara zasićenju, C_0 , odnosno, neophodno je da dostigne nivo zasićenja, C_s [16].



Slika 1. Dijagram koncentracije u funkciji temperature sa krivama zasićenja i presićenja [17]

Na slici 1 punom linijom je predstavljena kriva zasićenja (odnosno koncentracija zasićenja u funkciji temperature), dok je isprekidanom linijom predstavljena kriva koja daje vrednost koncentracije na kojima se javlja spontano formiranje čvrste faze, u funkciji temperature. Dijagram se može podeliti na tri oblasti: *stabilna* (nezasićena) oblast gde nije moguće formiranje čestica, zatim *metastabilna* oblast gde nije moguće formiranje čestica, ali prisutne čestice mogu da rastu i *nestabilna* oblast gde je moguće formiranje čestica (nukleacija i rast).

Zasićenje i presićenje u odnosu na željenu fazu se može postići:

- promenom temperature (putanja ABC na slici 1)
- isparavanjem rastvarača (povećanje koncentracije usled smanjenja zapremine, putanja ADE na slici 1)
- dodatkom određenog hemijskog agensa

Tokom procesa formiranja čestica čvrste faze mogu se razdvojiti dva procesa, a to su nukleacija i rast.

Nukleacija može biti homogena (nisu prisutne strane čestice u rastvoru) ili heterogena (potpomognuta stranim česticama u rastvoru).

Prilikom formiranja nove čvrste faze iz matične (tečne) faze postoje dva doprinosa promeni slobodne energije sistema (ΔG). Prvi - formiranje granične površine između embriona i tečne faze rezultira u porastu ukupne slobodne energije sistema, i pripisuje se tzv. površinskoj energiji, ΔG_s , i drugi - formiranje središnje

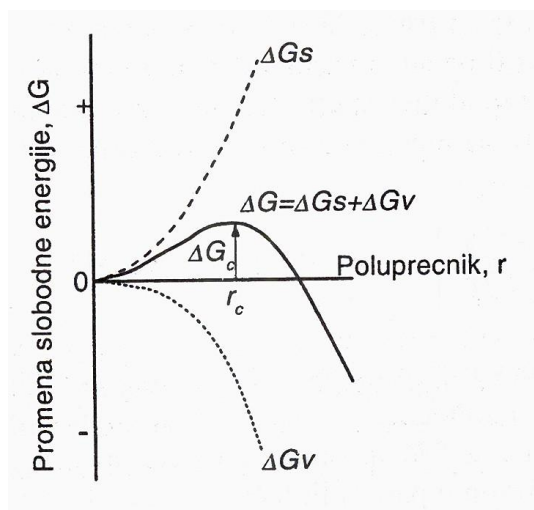
strukture u odnosu na okolnu fazu što dovodi do smanjenje slobodne energije sistema, a pripisuje se tzv. zapreminskoj energiji, ΔG_V :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_S - 4/3\pi r^3 \Delta G_V \quad (1)$$

gde je r – poluprečnik embriona (nukleusa)

Jednačina (1) pretpostavlja sferični oblik čestice i nezavisnost slobodne površinske energije od veličine čestice.

Ukupna slobodna energija sistema se povećava sa povećanjem poluprečnika, r , dok ne dostigne maksimum za kritični poluprečnik embriona, r_c , slika 2. Daljim rastom se snižava slobodna energija a samim tim stabilnost sistema je veća. Nestabilne čestice čiji je poluprečnik manji od r_c se nazivaju *embrioni*. Embrioni koji savladaju početnu energetska barijeru i dostignu kritičnu veličinu, nastaviće kontinualno da rastu uz smanjenje slobodne energije, pri čemu se pretvaraju u tzv. *nukleuse*. Da bi se formirao stabilan nukleus, potrebno je da koncentracija bude veća od koncentracije zasićenja, odnosno potreban je određen stepen presićenja.



Slika 2. Zavisnost promene slobodne energije od poluprečnika embriona (nukleusa) pri homogenoj nukleaciji [17]

Rast je proces povećanja dimenzija embriona kritičnog radijusa. U procesu rasta transport atoma, jona ili molekula se vrši difuzijom kroz matičnu fazu, kroz međufaznu granicu i unutar samog nukleusa. Najsporiji stupanj procesa, koji određuje brzinu rasta, može biti ili difuzija jona ili ugradnja jona, odnosno molekula na površinu nukleusa (površinska reakcija) [17, 18]:

- a) *difuziono kontrolisan rast* gde difuzija atoma, jona ili molekula do nukleusa kontroliše brzinu procesa. Tada je brzina rasta obrnuto proporcionalna veličini čestice, odnosno veće čestice rastu sporije od manjih.
- b) *rast kontrolisan površinskom reakcijom* gde sam proces vezivanja atoma, jona ili molekula za površinu čestice kontroliše brzinu rasta. U ovom slučaju razlikuju se dva tipa rasta: mononuklearni i polinuklearni. Kod mononuklearnog mehanizma rasta prvo se stvara kompletan sloj, pa tek onda dolazi do rasta novog sloja, dok u slučaju polinuklearnog rasta površinska nukleacija novog sloja je brza, pa se pri rastu ne stvara kompletan monosloj, već rast započinje na površini čestice na nekoliko mesta; brzina rasta je nezavisna od površine čestice.

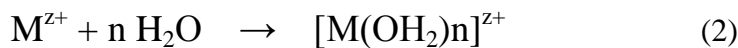
2.2.2. Nastajanje čvrste faze hidrolizom i kondenzacijom

U zavisnosti od toga koji se prekursori koriste za sintezu koloidnih disperzija oksida metala, razlikuju se dva tipa procesa koji dovode do formiranja čestica čvrste faze iz tečne, neorganski i organski. Neorganski postupak podrazumeva hidrolizu i kondenzaciju u vodenim rastvorima jona metala (elektrolita), dok organski postupak podrazumeva hidrolizu i kondenzaciju u alkoholnim rastvorima metal-organskih jedinjenja (alkoksida metala). Prvi korak sinteze je hidroliza prekursora, a kondenzacijom nastalih hidrolizovanih vrsta dolazi do stvaranja oksida metala.

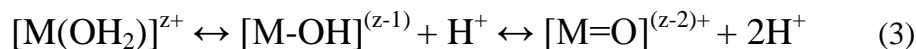
2.2.2.1. Hidroliza neorganskih jedinjenja

Za sintezu koloida oksida metala često se zbog svoje jednostavnosti koristi proces hidrolize neorganskih soli. Zbog velike rastvorljivosti neorganskih soli u vodi i relativno lakog formiranja hidroksida metala koji se lako razlažu i prevode u okside, ova metoda sinteze koloida se često koristi.

Joni metala su u vodenom rastvoru hidratizirani. Hidratacija uključuje transfer elektrona između centralnog katjona metala, M^{z+} , i molekula vode koji ga okružuju, uz rezultujuće slabljenje OH veze u molekulima vode:



To uzrokuje porast parcijalnog naelektrisanja vodonika i veću "kiselost" molekula vode [19]. U zavisnosti od "kiselosti" molekula vode, koja zavisi od prirode M^{z+} jona, uspostavlja se ravnoteža reakcije hidrolize:



Jednačina (3) definiše tri tipa liganada, koji se javljaju u vodenim sredinama, u kojima se ne stvaraju kompleksi, a to su: akva ($M(OH_2)$), hidrokso ($M-OH$) i okso ($M=O$). Isto tako, moguća je pojava i kompleksnih oblika: hidrokso-akva $[(M(OH_2)_n(OH)_p]^{(z-p)+}$ ili okso-hidrokso $[MO_p(OH)_{n-p}]^{(n+p-z)-}$ kompleksa. Od naelektrisanja, z , koordinacionog broja, n , elektronegativnosti metala i pH vrednosti rastvora zavisi koji će oblik nastati.

Nastale hidrolizovane vrste mogu se međusobno povezati procesom koji se naziva *kondenzacija*, odnosno hidrolizom hidratiziranih katjona formiraju se prekursori čijom kondenzacijom nastaju jezgra budućih kristalita:



Do kondenzacije dolazi čim se u koordinacionoj sferi jona M nađe jedna OH grupa. Da bi nastale vrste koje su podložne kondenzaciji neophodno je obezbediti

takve uslove u kojima će dominirati hidrokso-kompleksi (osim u slučaju koordinaciono nezasićenih prekursora). Ovi uslovi se postižu dodatkom baze ili oksidujućih agenasa u rastvor koji sadrži dominantno akva komplekse, ili dodatkom kiseline ili redukcionih agenasa u rastvor koji sadrži dominantno okso-komplekse.

Reakcije kondenzacije, tj. formiranje oksida, uključuju reakcije oksolacije i reakcije olacije, odnosno proces povezivanja metalnih centara okso (M–O–M) ili hidrokso (M–OH–M) mostovima stvarajući tako metal-oksi ili metal-hidroksi polimere u solu:



Brzine reakcija hidrolize i kondenzacije su bitni faktori koji utiču na svojstva finalnog proizvoda. Generalno, sporija i kontrolisana hidroliza vodi stvaranju manjih i uniformnijih čestica. U ovim procesima priroda katjona, temperatura, pH, koncentracija elektrolita i priroda anjona imaju važnu ulogu.

Brzina hidrolize jona metala je određena njihovom kiselošću, koja raste sa povećanjem naelektrisanja i smanjenjem radijusa jona. Na osnovu kiselosti, joni se dele u nekoliko grupa [20]:

- I. katjoni koji nisu kiseli (npr. Na^+ u $NaCl$) i koji ne podležu hidrolizi; dodatkom baze u rastvor ovih katjona ne dolazi do formiranja nerastvornih taloga (hidroksida);
- II. katjoni veoma male kiselosti, $pK_a = 11-14$ (npr. Ba^{2+} u $BaCl_2$); hidroksidi ovih katjona su u određenoj meri rastvorni u vodi, ali mnogo manje nego hidroksidi katjona I grupe;
- III. slabo kiseli katjoni, $pK_a = 6-11$ (npr. Fe^{2+} u $FeCl_2$); pri rastvaranju soli ovih katjona u vodi, pH vrednost se u maloj meri snižava, a dodatkom baze dolazi do taloženja hidroksida;
- IV. srednje kiseli katjoni, $pK_a = 1-6$ (npr. Fe^{3+} u $FeCl_3$); pri rastvaranju u vodi, dolazi do značajnog sniženja pH vrednosti; hidroksidi se talože na $pH = 3$ ili višim i nerastvorni su u višku baze;

- V. jako kiseli katjoni, $pK_a = -4$ do 1 (npr. Ti^{4+} u $TiCl_4$); reaguju burno sa vodom, uz oslobađanje velikih količina toplote, formirajući okside (TiO_2),
- VI. izuzetno jako kiseli katjoni, $pK_a = < -4$ (npr. P^{5+} u PCl_5); reaguju veoma burno sa vodom, formirajući rastvore oksikiselina (npr. H_3PO_4 kada PCl_5 reaguje sa vodom). Rastvor je veoma kiseo i ne formira se precipitat dodatkom baze, jer dolazi do neutralizacije formirane kiseline.

Jon Ce^{4+} , čija hidroliza je predmet rada ove doktorske disertacije, pripada grupi jako kiselih katjona i veoma brzo hidrolizuje, formirajući nerastvorni talog hidroksida/oksida. Brzine hidrolize se može smanjiti dodatkom kiseline u rastvor jona (jednačina 4), što omogućuje formiranje čestica uniformne raspodele veličina. Takođe, imajući u vidu da se rastvorljivost CeO_2 povećava sa povišenjem temperature [21] hidroliza na povišenim temperaturama će omogućiti dobijanje manjih čestica uniformnije raspodele veličina u poređenju sa hidrolizom na sobnoj temperaturi.

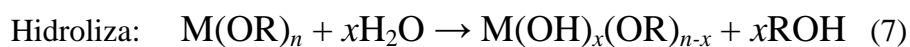
2.2.2.2. Hidroliza alkoksida

Alkoksidi su jedinjenja opšte formule $M(OR)_n$, gde je R alkil grupa. Postoji nekoliko postupaka dobijanja alkoksida koji pre svega zavise od elektronegativnosti metala: a) direktnom redukcijom alkohola elektropozitivnim metalima, b) reakcijama supstitucije polazeći od anhidrovanih hlorida relativno elektronegativnih metala ili nekim drugim mešovitim postupcima. Za dobijanje alkoksida manje aktivnih metala neophodno je prisustvo katalizatora. [22].

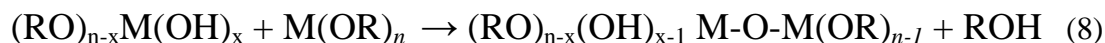
Od prirode elementa koji gradi alkoxid i od prirode alkil grupe zavisi reaktivnost alkoksida prema reakcijama hidrolize i kondenzacije. Hemijska reaktivnost, u reakciji hidrolize, raste sa porastom koordinacione nezasićenosti i elektrofilnog karaktera elementa koji gradi alkoxid, dok brzina hidrolize opada sa povećanjem razgranatosti alkil grupa, zbog steričnih smetnji. [22].

Kod koordinaciono zasićenih metala, reakcije hidrolize i kondenzacije, bez prisustva katalizatora, odigravaju se mehanizmom nukleofilne supstitucije (S_N), koja uključuje nukleofilnu adiciju (A_N), praćenu transferom protona sa molekula koji se

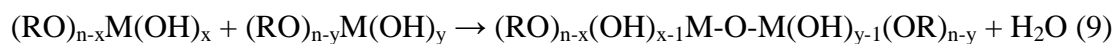
adira na alkokso ili hidrokso ligand u prelaznom stanju, a zatim uklanjanje protonovane vrste u obliku alkohola (alkoholizacija) ili vode (oksolacija) [23-25]:



Kondenzacija reakcijom alkoholizacije može se prikazati jednačinom (8):



dok se reakcija oksolacije može prikazati jednačinom (9):



U slučaju koordinacione nezasićenosti metala, kondenzacija se javlja uz formiranje OH mostova, u procesu koji se naziva olacija [19]:



Struktura kondenzacionih produkata zavisi od relativnih brzina reakcija hidrolize i kondenzacije. Doprinos svake od ovih reakcija zavisi kako od internih parametara, kao što su priroda metala katjona i alkoksidnih grupa, tako i od eksternih parametara kao što su odnos voda/alkoksid, prisustvo i priroda katalizatora, vrsta rastvarača, pH, temperatura i drugo.

2.3. Stabilnost koloidnih sistema

Kako bi u praksi koloidne disperzije (solovi) ostale stabilne u dovoljno dugom vremenskom periodu, potrebno je poznavati faktore koji utiču na njihovu stabilnost. Solovi, zbog velike specifične površine čvrste faze, sadrže višak slobodne površinske energije u odnosu na zapreminu i termodinamički su nestabilni. Solovi spontano teže stanju sa manjim odnosom površina/zapremina, odnosno stanju sa većim brojem međusobno povezanih čestica. To dovodi do aglomerizacije i koagulacije, pri čemu dolazi do smanjenja slobodne površine čestica, odnosno smanjenja slobodne energije i dostizanja termodinamički stabilnijeg stanja. Bez obzira na termodinamičku nestabilnost, solovi su kinetički stabilni. Kinetička stabilnost postoji zahvaljujući energetske barijeri koja potiče od površinskog naelektrisanja čestica, solvatacije čestica i sternih smetnji, a koju čestice moraju da savladaju da bi se približile jedna drugoj i povezale se [26, 27].

Poznavanjem hemije površine koloidnih čestica, odnosno poznavanjem procesa koji se odvijaju na graničnoj površini faza čvrsto/tečno, kao i razumevanjem sila koje vladaju između čestica u tečnoj sredini stabilnost koloidnih sistema može se uspešno kontrolisati. [22, 26, 27].

2.3.1. Sile koje vladaju između čestica u tečnoj sredini

Čestice koloidnih veličina se u tečnoj sredini kreću, one se kreću usled Brownovog kretanja [17], konvekcije i gravitacionog delovanja i pri tome se često sudaraju. Da li će se čestice nakon sudara razdvojiti i nastaviti da se kreću slobodno ili će sudar rezultirati obrazovanjem trajnih međučestičnih kontakata, zavisi od sila koje deluju među njima. Čestice su izložene dejstvu različitih sila [17, 28-30]. Pored interakcija sa disperzionim medijumom, čestice su izložene dejstvu: van der Waals-ovih, elektrostatičkih, hidratacionih sila i sternih smetnjama. Neto rezultujuća sila određuje stabilnost čestica disperzije. Ako je ona privlačna, čestice dolaze u kontakt i formiraju agregate, a ako je odbojna, sistem je stabilan i sve čestice se kreću kroz tečnu fazu

slobodno. Dakle, za postizanje stabilnosti koloidne disperzije potrebno je doprineti stvaranju odbojnih sila koje će dugoročno nadmašiti delovanje van der Waals-ovih privlačnih sila među česticama.

2.3.2. Stabilizacija koloidnih disperzija

Dva najčešća mehanizma stabilizacije liofobnih koloida su elektrostatička i sterma stabilizacija, a ostvaruju se adsorpcijom određenih vrsta jona ili molekula na površini koloidne čestice. Koji tip stabilizacije će biti prisutan kod datog koloida određeno je procesom sinteze.

2.3.2.1. Elektrostatička stabilizacija koloida

Usled mogućnosti razvijanja površinskog naelektrisanja koloidi se mogu stabilisati stvaranjem elektrostatičkog odbijanja između čestica, i tako sprečiti dejstvo uvek prisutnih van der Waals-ovih sila koje dovode do aglomeracije. Elektrostatičke sile zavise od veličine površinskog naelektrisanja i debljine difuzionog dvojnog sloja na šta utiču vrednost pH i jonska jačina rastvora.

Površinsko naelektrisanje je rezultat:

- a) Preferencijalne adsorpcije jedne vrste jona (katjona ili anjona)
- b) Disocijacije površinskih funkcionalnih grupa
- c) Izomorfne supstitucije u strukturi jonom različitog naelektrisanja
- d) Adsorpcije naelektrisanog polimera (polielektrolita)-elektrosterna stabilizacija

Površinsko naelektrisanje čestica sola oksida ili hidroksida metala u vodenoj sredini, koje na svojoj površini poseduju funkcionalne grupe amfoternog karaktera, uglavnom se postiže adsorpcijom H^+ i OH^- jona iz rastvora. Površinsko naelektrisanje i potencijal površine su u tom slučaju funkcija pH, te se H^+ i OH^- joni označavaju kao joni koji određuju potencijal na graničnoj površini čvrsto/rastvor [31].

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{tn} , predstavlja pH vrednost pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze jednaka nuli, odnosno, broj pozitivno naelektrisanih mesta približno jednak broju negativno naelektrisanih površinskih mesta. Gustina površinskog naelektrisanja, σ_o , se definišine kao ukupno povećanje koncentracije H^+ jona na površini čestice, odnosno ukupno smanjenje H^+ jona :

$$\sigma_o = F [C_p(H^+) - C_p(OH^-)] \quad (11)$$

gde je :

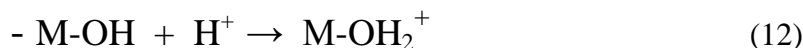
σ_o - Gustina površinskog naelektrisanja, $C \text{ m}^{-2}$

F - Faradejeva konstanta (96500 C mol^{-1})

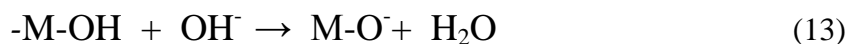
$C_p(H^+)$ - površinska koncentracija H^+ jona (mol m^{-2})

$C_p(OH^-)$ - površinska koncentracija OH^- jona (mol m^{-2})

Pri $pH < pH_{\text{tn}}$ površinske funkcionalne grupe se protonuju, pri čemu se stvaraju pozitivno naelektrisane površinske grupe:



S druge strane, pri $pH > pH_{\text{tn}}$ površinske funkcionalne grupe se deprotonuju i stvaraju se negativno naelektrisane površinske grupe:



Na taj način pri $pH > pH_{\text{tn}}$ površina čestica je negativno naelektrisana, dok je pri $pH < pH_{\text{tn}}$ površina čvrste faze pozitivno naelektrisana. Što je veća razlika između pH i pH_{tn} to je površinsko naelektrisanje veće.

Tačka nultog naelektrisanja je svojstvena datoj čvrstoj fazi i zavisi od prirode oksida: stehiometrije i stepena hidratacije površine, kristalne strukture i morfologije oksidne čestice, razlike u kiselim i baznim konstantama površinskih grupa itd. [32].

Električni dvojni sloj

Zahvaljujući naelektrisanju na površini, oko čestice se formira sloj suprotno naelektrisanih jona, tzv. električni dvojni sloj, slika 3. Električni dvojni sloj se sastoji od adsorpcionog dela, odnosno Stern-ovog sloja, koji je čvrsto vezan za česticu i kreće se zajedno sa njom, i difuzionog dela koji zaostaje za česticom, jer dolazi do smicanja po ravni klizanja koja je bliska granici između adsorpcionog i difuzionog dela električnog dvojnog sloja [33, 34].

Usled efekta zaklanjanja, potencijal opada sa rastojanjem od površine čestice. U Štern-ovom sloju, čija debljina zavisi od veličine adsorbovanih jona, protivjoni i polarni molekuli su čvrsto vezani za površinu čestice i ne mogu slobodno da se kreću, pa potencijal opada linearno sa rastojanjem. S druge strane, u difuzionom delu dvojnog sloja, protivjoni difunduju slobodno, pri čemu potencijal opada eksponencijalno sa udaljavanjem od površine čestice, slika 3.

Debljina električnog dvojnog sloja, κ^{-1} , tzv. Debye–Hückel-ova aproksimacija, može se izračunati pomoću sledeće jednačine:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{F^2 \sum N_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (14)$$

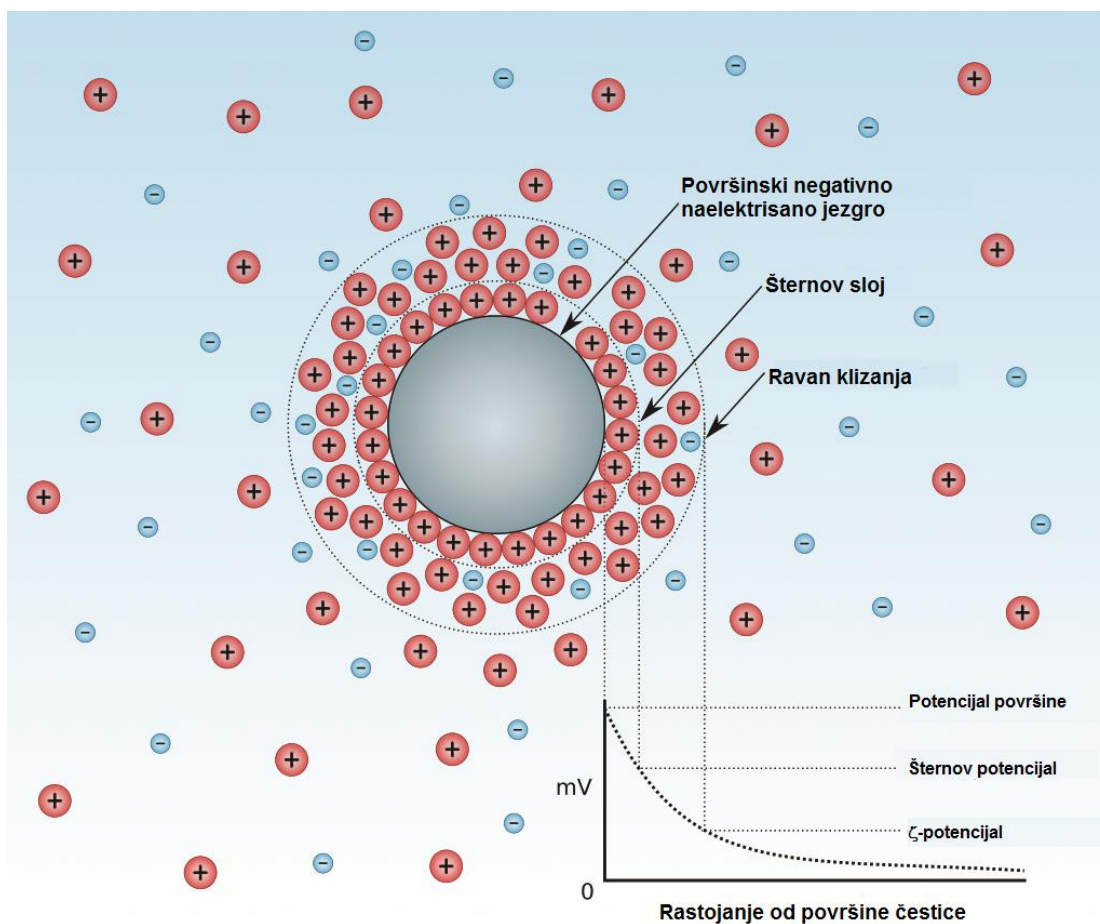
gde su: ε_r i ε_0 - relativna permitivnost i permitivnost u vakuumu, redom

F – Faraday-eva konstanta

z – naelektrisanje jona

N – koncentracija svakog tipa jona u tečnosti

Debljina električnog dvojnog sloja i profil potencijala u njemu, dakle, zavise od naelektrisanja površine čestice i koncentracije jona u rastvoru; veća koncentracija jona usloviće manju debljinu dvojnog sloja i obrnuto.



Slika 3. Shematski prikaz strukture električnog dvojnog sloja i promene potencijala sa udaljenošću od površine čestice, modifikovano iz [35]

U koloidnim disperznim sistemima čestice su u stalnom kretanju. Potencijal koji čestica u kretanju pokazuje prema disperzionoj sredini nije jednak potencijalu površine, već je jednak potencijalu na ravni klizanja i naziva se “zeta” potencijal, ζ -potencijal. Ravan klizanja predstavlja graničnu površinu između pokretnog i nepokretnog dela difuznog dela električnog dvojnog sloja. “Zeta” potencijal je merljiva veličina, odnosno fizičko svojstvo, i od presudnog je značaja za stabilnost koloidnih čestica: što je ζ -potencijal veći, veće su i odbojne sile između koloidnih čestica, pa je disperzija stabilnija [36]. Pokazano je da pri vrednostima ζ -potencijala > 30 mV čestice u disperziji su stabilne i ne dolazi do njihovog povezivanja.

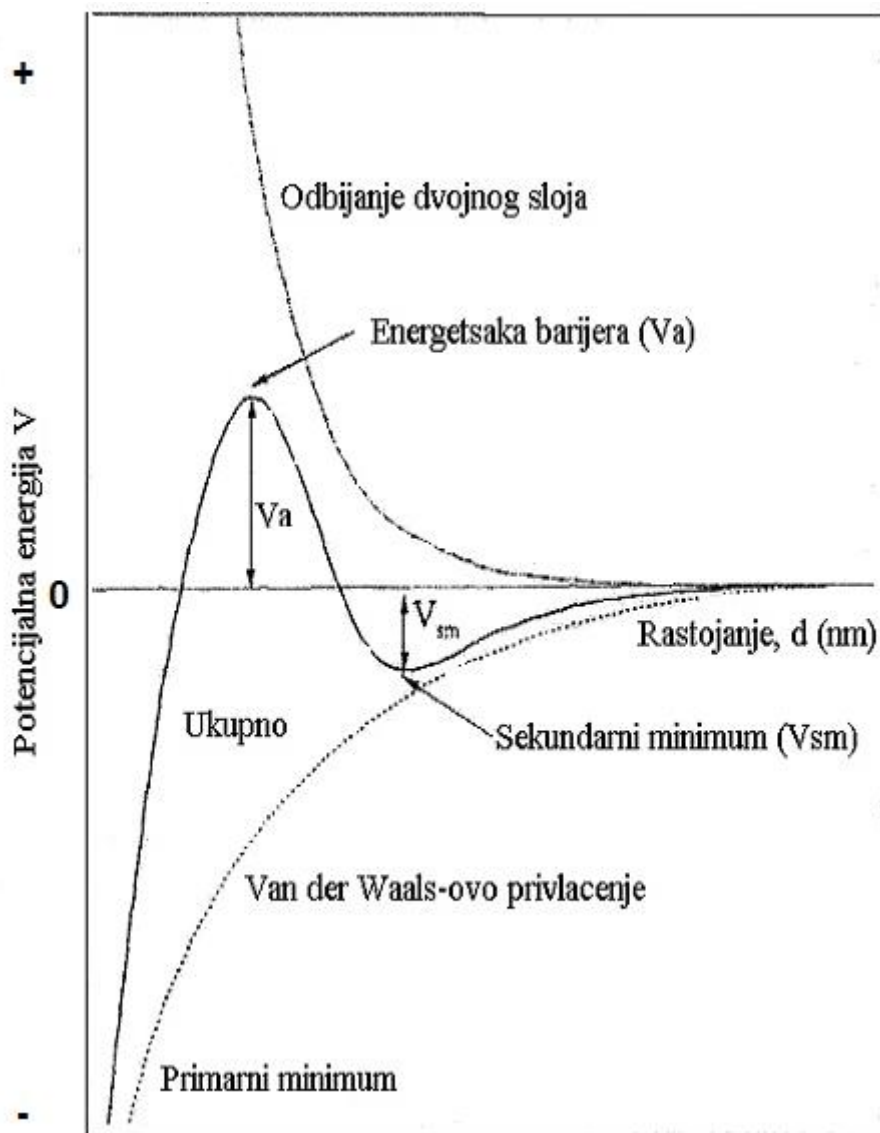
Izoelektrična tačka, pH_{iet} , je pH vrednost pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli i postiže se kada debljina električnog dvojnog sloja postane jednaka debljini Štern-ovog sloja.

Tačka nultog naelektrisanja je jednaka izoelektričnoj tački samo u odsustvu specifične adsorpcije protivjona. Pod specifičnom adsorpcijom podrazumevaju se različite interakcije između površine čvrste faze i hemijskih vrsta u graničnoj oblasti između faza: obrazovanje jonskog para katjon-anjon, obrazovanje hemijskog kompleksa između adsorbata i aktivnog površinskog centra i drugo. Tako na primer, u slučaju jona kao što su SO_4^{2-} ili $Cr_2O_7^{2-}$ pored elektrostatičkog efekta dolazi i do interakcije sa površinom čestica. Specifična adsorpcija ovih jona na površini pozitivno naelektrisanih koloidnih čestica bitno snižava naelektrisanje površine i dovodi do destabilizacije sola [37].

Specifična adsorpcija protivjona pomera pH_{mn} i pH_{iet} u suprotnim smerovima. Tako, specifična adsorpcija katjona pomera pH_{mn} prema nižim vrednostima pH , dok se izoelektrična tačka pomera prema višim vrednostima. U slučaju adsorpcije anjona, trend je obrnut.

Teorija stabilnosti koloidnih čestica

Stabilnost koloida prema agregaciji i flokulaciji opisana je DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), teorijom koja uzima u obzir sve sile koje deluju na dispergovanu česticu na osnovu čega se može izračunati energetska barijera koju je potrebno savladati da bi se čestice prilikom sudara spojile [38-40]. Prilikom približavanja dve istoimeno naelektrisane čestice, prema DLVO teoriji, ukupna potencijalna energija rezultat je sabiranja van der Waals- ovih sila privlačenja između čestica i Coulombo-vih elektrostatičkih slika odbijanja, slika 4.



Slika 4. Zavisnost ukupne potencijalne energije, V , od rastojanja, d , između koloidnih čestica [41]

Zahvaljujući maksimumu na krivoj ukupne potencijalne energije, koji odgovara energetskej barijeri, čestice ne dolaze u međusobni kontakt. Ukoliko dođe do smanjivanja visine energetske barijere čestice se približavaju na rastojanja gde vladaju privlače sile i dolazi do koagulacije, što odgovara primarnom minimumu. Međutim, kada čestice poseduju energiju koja nije dovoljna da se savlada energetska barijera, ali je dovoljna da drži čestice na rastojanjima koja odgovaraju sekundarnom minimumu, odnosno kada je sekundarni minimum dovoljno dubok, dolazi do geliranja. Sekundarni minimum se uspostavlja kada se čestice približe jedna drugoj na

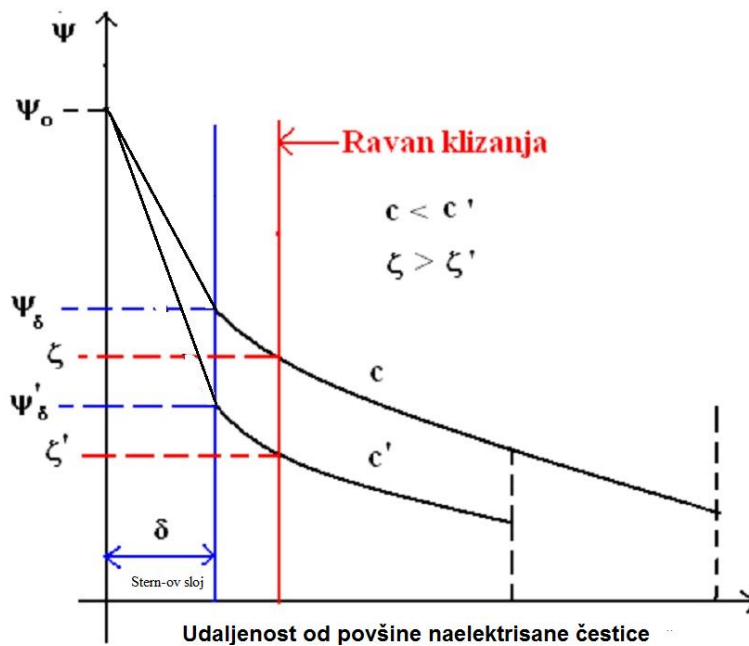
rastojanje reda veličine njihovih dimenzija (obično > 20 nm), za razliku od primarnog minimuma koji se uspostavlja na malom međučestičnom rastojanju (< 5 nm) [35].

Na visinu energetske barijere i dubinu sekundarnog minimuma može se uticati promenom intenziteta privlačnih i odbojnih sila. Kako je na privlačne van der Waals-ove sile praktično nemoguće uticati, zato što zavise od svojstava čestica i rastvarača, ukupna potencijalna energija a samim tim i stabilnost solova zavise prvenstveno od veličine elektrostatičkih sila odbijanja, na čiji se intezitet može uticati promenom [22, 32].

Kod solova kod kojih se površinsko naelektrisanje postiže adsorpcijom H^+ ili OH^- jona, promenom pH vrednosti sistema, menja se površinsko naelektrisanje čestica. Takođe, površinsko naelektrisanje čestica se može menjati specifičnim interakcijama površine i jona iz rastvora ili molekula rastvarača. Adsorpcijom istoimenih jona povećava se površinsko naelektrisanje, dok se adsorpcijom protivjona smanjuje površinsko naelektrisanje, što dovodi do destabilizacije sola. Adsorpcijom molekula rastvarača formira se strukturni sloj na površini čestice, koji usled sternih smetnji sprečava aglomeraciju i obezbeđuje stabilnost disperzije.

Faktori koji utiču na debljinu električnog dvojnog sloja

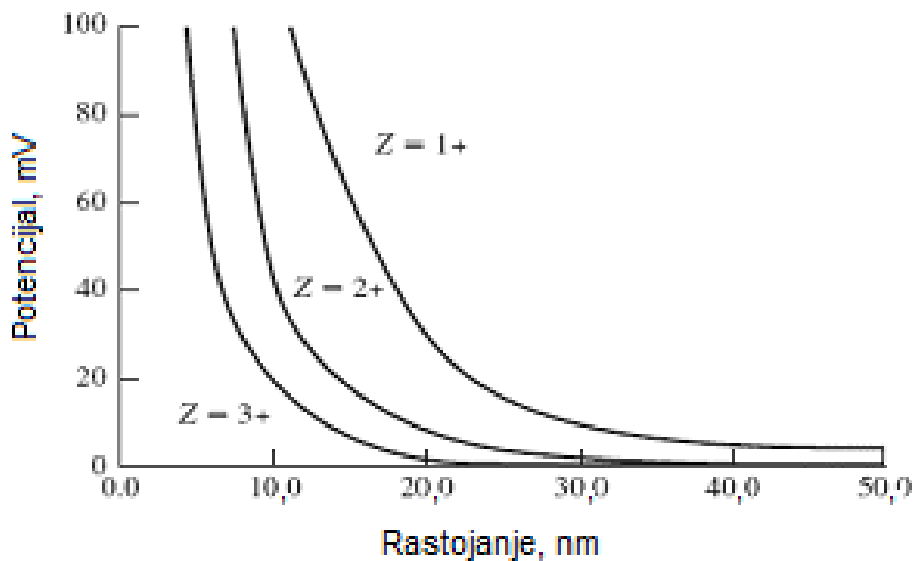
Promena debljine električnog dvojnog sloja naelektrisanih koloidnih čestica od presudnog je značaja za stabilnost solova. Sa smanjenjem debljine ovog sloja smanjuje se intenzitet odbojnih sila između čestica, čestice se sudaraju zahvaljujući Brown-ovom kretanju i ostaju povezane usled van der Waals-ovih privlačnih sila, što dovodi do destabilizacije solova. Promena jonske jačine rastvora utiče na debljinu difuzionog dela dvojnog sloja, a to se postiže ili dodavanjem elektrolita u sol ili uparavanjem rastvarača (vode), čime se povećava koncentracija elektrolita u solu. Na slici 5 prikazan je uticaj koncentracije elektrolita na ζ -potencijal.



Slika 5. Uticaj koncentracije elektrolita na ζ -potencijal

Porastom koncentracije elektrolita u rastvoru smanjuje se razlika između koncentracije katjona u neposrednoj blizini čestica i koncentracije u rastvoru, odnosno opada koncentracioni gradijent koji uslovljava formiranje difuzione atmosfere. Kada koncentracija elektrolita u rastvoru postane jednaka koncentraciji u difuzionom električnom dvojnog sloju, dolazi do nestanka dvojnog sloja i ζ -potencijal ima vrednost nula [22,27].

Ako je koncentracija elektrolita u rastvoru nepromenjena, ζ -potencijal zavisi od prirode protivjona, hidratacije i naelektrisanja. U slučaju negativno naelektrisanih koloidnih čestica, dodavanjem soli koje sadrže male katjone naelektrisanja 1^+ , električno polje biće redukovano na nulu mnogo bliže površini čestice, nego u slučaju kada su prisutni veliki katjone malog naelektrisanja. Katjona čije je naelektrisanje 1^+ će biti potrebno više po broju u odnosu na katjone većeg naelektrisanja, pa će zauzeti više prostora oko čestice. Debljina električnog dvojnog sloja i vrednost ζ -potencijala će opadati sa porastom naelektrisanja katjona, kao što je prikazano na slici 6.



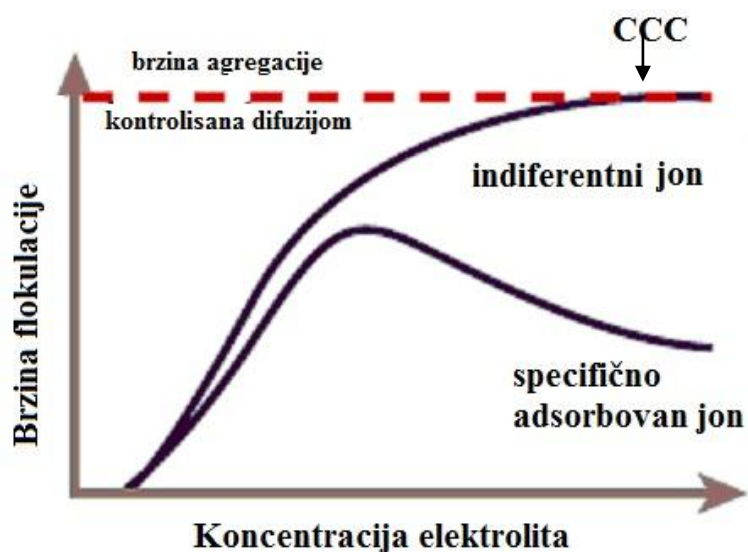
Slika 6. Uticaj naelektrisanja protivjona (Z) na električni potencijal [22].

U smeru povećanja ζ -potencijala će delovati jako hidratizirani katjoni naelektrisanja 1^+ , dok će mali katjoni većeg naelektrisanja delovati nepovoljno na vrednost ζ -potencijala i redukujući ga usloviti aglomeraciju i koagulaciju čestica.

Pošto su joni u vodi hidratizirani, za vrednost ζ -potencijala odlučujuća je vrednost hidrodinamičkog, a ne jonskog radijusa. Sa porastom jonskog radijusa hidratacija katjona opada, dok sa naelektrisanjem katjona raste.

Koncentracija jona koja rezultuje u smanjenju električnog dvojnog sloja do vrednosti pri kojoj dolazi do flokulacije jeste kritična koncentracija za koagulaciju (*eng.* critical coagulation concentration - CCC). Pod pretpostavkom da ne dolazi do specifične adsorpcije ili precipitacije elektrolita, odnosno kada su u pitanju indiferentni elektroliti, važi *Schulze-Hardy-jevo pravilo*: Valentnost i koncentracija jona čije je naelektrisanje suprotno naelektrisanju koloidne čestice ima odlučujući uticaj na CCC.

Na slici 7 prikazan je uticaj koncentracije različitih tipova elektrolita na brzinu flokulaciju.

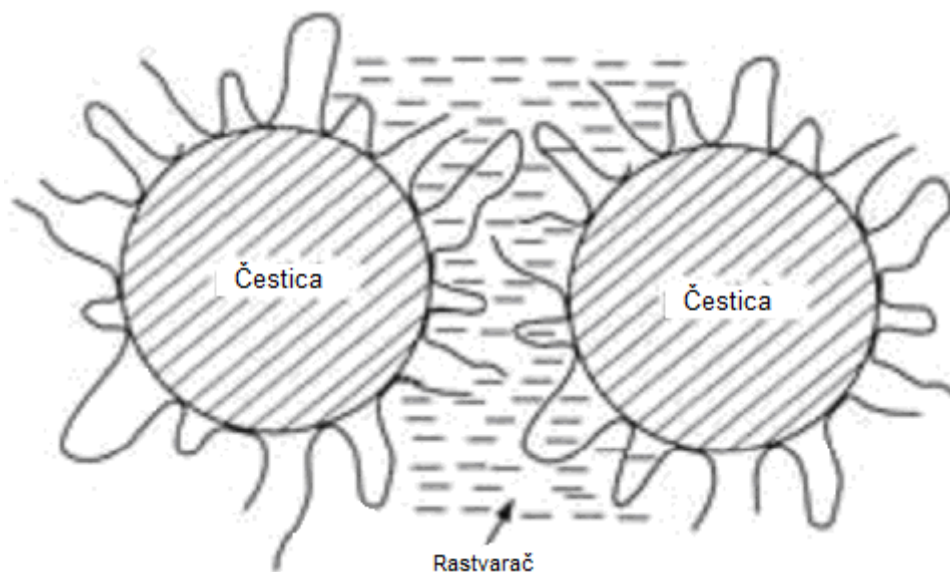


Slika 7. Uticaj koncentracije različitih tipova elektrolita na brzinu flokulacije, modifikovano iz [42]

Dodatkom indiferentnih elektrolita, zeta potencijal kontinualno opada sa porastom koncentracije elektrolita i na krivoj zavisnosti uočava se maksimum CCC, odnosno flokulacija se odigrava pri velikim koncentracijama elektrolita. Nasuprot tome, specifična adsorpcija elektrolita uzrokuje prvo smanjenje površinskog naelektrisanja i povećanje brzine flokulacije, a zatim, pri većim koncentracijama promenu naelektrisanja, koja može biti dovoljna da se koloid ponovo stabilizuje.

2.3.2.2. Sterna stabilizacija koloida

Solovi se mogu stabilizovati i sterim smetnjama tako što se na površinu koloidnih čestica adsorbuju različite vrste polimera, slika 8. Mehanizmi adsorpcije mogu biti različiti i zavise od fizičkih i hemijskih karakteristika kako koloidne čestice, tako i polimera [43, 44].



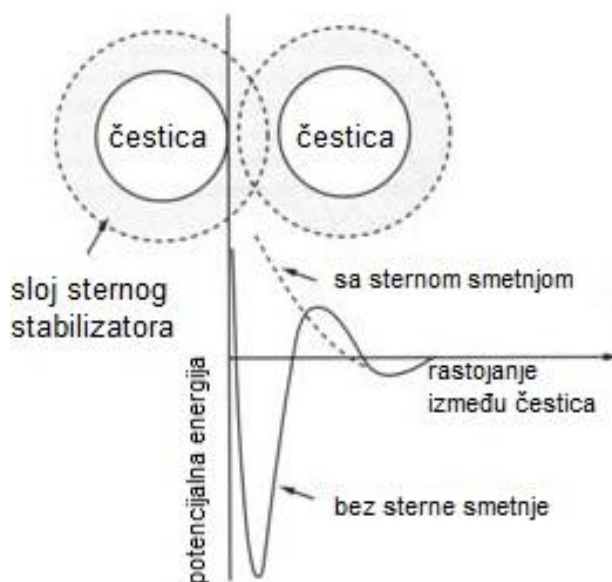
Slika 8. Čestice sa adsorbovanim polimerima, modifikovano iz [45].

Adsorpcija nejonskih vodorastvornih polimera, kao što su: polietilenoksid, polisaharidi, polivinil alkohol i dr., koji se fizički adsorbuju na površinu oksidnih čestica, podrazumeva više tački kontakta između polimernog lanca i površine čestice. Delovi polimernog lanca koji su fizički adsorbovani preko svojih polarnih grupa grade vodonične veze sa naelektrisanim grupama na površini oksidnih čestica, a ostali delovi grade petlje i „slobodne krajeve” što doprinosi boljoj sternoj stabilizaciji čestica [46-48]. Takođe, postoji mogućnost stabilizacije čestica i primenom naelektrisanih makromolekula koji se jače adsorbuju na naelektrisanu površinu oksida metala nego neutralni makromolekuli. U pitanju su polielektroliti i jonske površinski aktivne materije, kod kojih jačoj interakciji doprinose privlačne elektrostatičke sile između suprotno naelektrisanih grupa na polimernim lancima i na površini oksida. [49-52]. Kod polielektrolita, naelektrisane grupe su raspoređene duž fleksibilnih polimernih lanaca. Zbog odbijanja istoimenih naelektrisanja na lancu, ovi lanci se adsorbuju na

površinu bez formiranja petlji i „slobodnih krajeva”. Fizički vezane polimere moguće je desorbovati promenom pH.

Za razliku od fizički vezanih polimera za površinu čestica, stabilizacija hemijskim vezivanjem polimera (*eng.* grafting) za funkcionalne grupe na površini čestice pruža mnogo bolju disperzionu stabilnost čestica. Polimeri se mogu hemijski vezati za površinu čestica na dva načina. Prvi, tako što će neka funkcionalna grupa sa polimernog lanca hemijski reagovati sa nekom funkcionalnom grupom na površini čestice, tzv. „kalemljenje na” metod (*eng.* grafting to). Drugi način je kada se inicijator za reakcije polimerizacije hemijski veže za površinu čestice, pa se *in situ* polimerizacijom monomera dobijaju hemijski vezani polimeri za površinu čestice, tzv. „kalemljenje od” metod (*eng.* grafting from) [53-55]. Takođe, hemijskim vezivanjem polimera se može postići dobra hidrofobizacija površine čestica i mogu se dobiti organsko-neorganski hibridni materijali.

Za razliku od elektrostatičke stabilizacije, sterna stabilizaciju karakterišu odbojne sile kratkog dometa. Sterna stabilizacija uslovljava odbijanje na manjim rastojanjima od debljine električnog dvojnog sloja, jer zavisi od dužine polimernog lanca. Kriva ukupne potencijalne energije sterno stabilizovanih čestica nema primarni energetski minimum, slika 9.



Slika 9. Zavisnost ukupne potencijalne energije od rastojanja između koloidnih čestica sa i bez sterne stabilizacije, modifikovano iz [45].

Optimalna gustina, debljina i prekrivenost čestica polimernim slojem obezbeđuje formiranje energetske barijere prema privlačnim van der Waals-ovim silama. Da bi polimer bio efikasan stabilizator koloidne disperzije treba da je jako adsorbovan na površini čestice i da je istovremeno dobro rastvoran u rastvaraču.

Može se zaključiti da su mehanizmi elektrostatičke i sterne stabilizacije koloidnih disperzija, kao i njihova kombinacija, osjetljivi, ali vrlo poželjni mehanizmi koji dugoročno mogu obezbediti stabilnost čestica u disperziji.

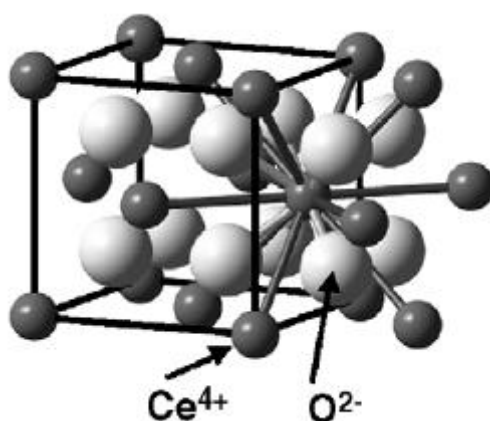
2.4. Svojstva i struktura cerijum(IV)-oksida

Cerijum(IV)-oksid, CeO_2 , pripada grupi oksida retkih zemalja odnosno lantanoida. To je najčešći i najstabilniji oksid cerijuma na vazduhu, čija su osnovna svojstva data u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovne karakteristike cerijum(IV)-oksida

Svojstvo	Vrednosti
Molska masa	172,1 g / mol
Izgled	Prah bele ili svetlo žute boje
Gustina	7,2 g/cm ³
Tačka topljenja	2400 °C
Tačka ključanja	3500 °C
Specifični toplotni kapacitet	460 J/(kg K)
Toplotna provodljivost	12 W/(m K)
Indeks refleksije	2,1- vidljiva oblast 2,1- infra crvena oblast
Jungov modul	165 x 10 ⁹ N/m ²

CeO_2 ima kristalnu strukturu fluoritskog tipa (sl.10.) i kristališe u prostornoj grupi tipa $Fm\bar{3}m$, sa parametrom jedinične ćelije koja za monokristalni cerijum(IV)-oksid iznosi $a_0 = 5,411(1) \text{ \AA}$ [56].



Slika 10. Kristalna struktura cerijum(IV)-oksida fluoritskog tipa [57].

U strukturi CeO_2 joni cerijuma formiraju gusto pakovane slojeve koji su postavljeni tako da grade površinski centriranu kubnu kristalnu rešetku. U okviru ove rešetke nalaze se tetraedarske i oktaedarske šupljine, gde je broj oktaedarskih šupljina jednak broju jona cerijuma, dok je broj tetraedarskih šupljina dvostruko veći. Stehiometrijski odnos cerijuma prema kiseoniku, kao u CeO_2 rešetci, postiže se tako što anjoni kiseonika popunjavaju tetraedarske šupljine podrešetke jona cerijuma. Svaki jon cerijuma je u koordinaciji sa 8 jona kiseonika, odnosno koordinacioni poliedar je kocka, dok joni kiseonika u koordinaciji sa 4 jona cerijuma formiraju tetraedar kao koordinacioni poliedar [58]. Kako joni kiseonika grade primitivnu kubnu rešetku u strukturi CeO_2 , kristalna rešetka samog CeO_2 može se posmatrati i kao kombinacija dve podrešetke jona Ce i O.

Kako fluoritna struktura ima nepopunjene oktaedarske šupljine, ovaj tip strukture pokazuje veliki stepen tolerancije za nastanak defektnih stanja, koja se mogu dobiti redukcionim reakcijama ili dopiranjem.

Mogensena i saradnici [59] su objavili da se redukcija CeO_2 odvija po modelu kiseoničnih vakancija, odnosno da se formiranje kiseoničnih vakancija tokom redukcije kompenzuje stvaranjem Ce'_{Ce} defekata u strukturi CeO_2 . Proces redukcije CeO_2 može se predstaviti izrazom:



gde je O_O atom kiseonika, Ce_{Ce} označava Ce^{4+} jon, a $V_O^{\bullet\bullet}$ vakanciju kiseonika. Ce'_{Ce} predstavlja Kröger-Vink-ovu oznaku defekta, koja označava Ce^{4+} sa jednim dodatnim elektronom.

Drugim rečima, kada atom kiseonika napusti rešetku CeO_2 ostaju dva elektrona i kiseonična vakancija $V_O^{\bullet\bullet}$. Zaostala dva elektrona se lokalizuju na energijski najniža slobodna stanja, odnosno na $4f$ orbitalama cerijuma usled čega dolazi do promene valence cerijuma iz IV u III.

Pri sniženom parcijalnom pritisku kiseonika u atmosferi u površinskom sloju atomi kiseonika napuštaju rešetku CeO_2 stvarajući $V_O^{\bullet\bullet}$ vakancije, što je praćeno povećanjem koncentracije Ce^{3+} jona na površini nanokristalita [60]. Kako se većina praktičnih primena CeO_2 bazira na reakciji redukcije Ce^{4+} u Ce^{3+} jona, valentnost cerijuma u oksidima predstavlja važan parametar.

2.4.1. Postupci dobijanja stabilnih koloidnih disperzija i nanoprahova CeO₂

Hemijskim postupcima sinteze iz tečne faze mogu se dobiti disperzije CeO₂ nanometarskih veličina čestica i uske raspodele veličina, velike specifične površine, velike homogenosti i hemijske čistoće, čime se mogu poboljšati svojstva materijala na bazi CeO₂.

CeO₂ se može dobiti polazeći od različitih vrsta soli cerijuma (hloridi, nitrati, sulfati, karbonati ili acetati) u širokom opsegu temperatura, pritiska, kao i korišćenjem različitih rastvarača ili atmosfere. Shodno tome, razvijen je niz postupaka za dobijanje stabilnih koloidnih disperzija i nanočestica CeO₂.

Najčešći postupci koje se navode u literaturi su hidrotermalni, odnosno solvotermalni postupci sinteze [61-64], koprecipitacija [65, 66], sol-gel postupci [67-71], sprej piroliza [72], mikrotalasna sinteza [73-76], elektrohemijaska metoda [77], forsirana hidroiza [11], metoda reverznih micela i dr. [78]

Matijević i saradnici [11] dobili su forsiranom hidrolizom sol CeO₂ polazeći od cerijum(IV)-sulfata (Ce(SO₄)₂·4H₂O) i amonijum,cerijum(IV)-sulfata (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O u prisustvu razblažene sumporne kiseline. Takođe, ispitan je i uticaj dodataka različitih elektrolita (NaNO₃ i Na₂SO₄) na morfologiju čestica u rastvoru cerijum(IV)-sulfata pri različitim vrednostima pH rastvora.

U okviru preliminarnih ispitivanja, autori su ispitivali hidrolizu jona pri različitim koncentracijama soli i kiseline, da bi utvrdili optimalne uslove za dobijanje solova sa česticama određene morfologije i uske raspodele veličina čestica. Utvrđeno je pri kojim koncentracijama ne dolazi do formiranja čvrste faze, kao i pri kojim koncentracijama dolazi do nekontrolisane precipitacije. Pokazano je da u odsustvu kiseline, pri većim koncentracijama jona cerijuma, dolazi do brze precipitacije, što onemogućava dobijanje čestica koloidnih dimenzija i uske raspodele veličina. Dodatno, da bi se dobile stabilne disperzije, bilo je neophodno višestruko ispiranje dobijene čvrste faze, da bi se uklonili joni uneti sa korišćenim hemikalijama.

Utvrđeno je da morfologija čestica zavisi od koncentracije reaktanata i prirode anjona u rastvoru. Tako su čestice sfernog oblika, uniformne raspodele veličine čestica, dobijene pri nižim koncentracijama cerijum(IV)- sulfata i H₂SO₄, dok se pri većim koncentracijama formiraju čestice CeO₂ štapićastog oblika. Prečnik dobijenih

čestica je u opsegu od 30 do 240 nm. Pokazalo se da se sa povećanjem koncentracije soli cerijuma i koncentracije kiseline po pravilu dobijaju krupnije čestice.

Rezultati dobijeni prilikom određivanja uticaja elektrolita na morfologiju čestica, pokazali su da dodatak NaNO_3 uzrokuje smanjene prečnika čestica od 120 do ~ 80 nm, pri koncentraciji NaNO_3 od $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, dok je dodatak Na_2SO_4 , $c \sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti od koncentracije rastvora cerijum(IV)-sulfata, prouzrokovao različite veličine i oblike dobijenih čestica CeO_2 . Pri nižim koncentracijama cerijum(IV)-sulfata od 6×10^{-3} do $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, izdvojile su se čestice štapićastog oblika, dok se pri koncentracijama većim od $0,6 \text{ mol/dm}^{-3}$ dobijaju čestice različitih oblika (štapićaste, igličaste, šestougaone i mešovite)

He i saradnici [79] su poredili svojstva prahova i solova CeO_2 dobijenih na dva načina. Prvi način nazvan je "cerijum (IV) metoda", a CeO_2 sol dobijen je homogenom precipitacijom u kiseloj sredini polazeći od $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ kao prekursora. Drugi način nazvan "cerijum (III) metoda", gde je CeO_2 sol dobijen hidrotermalnim postupkom u baznoj sredini, polazeći od $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ i H_2O_2 kao prekursora. Hidrolizom i kondenzacijom cerijum(IV)- i cerijum(III)-nitrata dobijeni su precipitati molekularnih formula $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [ili $\text{Ce}(\text{OH})_4$] i $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [ili $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{O}$], redom. CeO_2 sol dobijen "cerijum (IV) metodom" je stabilan u širem pH opsegu (pH= 1 do pH=4) i visoko je koncentrovan ($c = 300 \text{ g}_{\text{CeO}_2}\text{L}^{-1}$), dok je CeO_2 sol dobijen "cerijum (III) metodom" stabilan u uskom pH opsegu (pH=1,5 do pH=2,5) najveće koncentracije od $c = 20 \text{ g}_{\text{CeO}_2}\text{L}^{-1}$. Zbog visoke koncentracije čvrste faze CeO_2 sol dobijen "cerijum (IV) metodom" viskoziji je i manje transparentan u poređenju sa solom dobijenim "cerijum (III) metodom". Takođe, razlikuje se i oblik primarnih čestica. U prvom slučaju čestice su sfernog oblika (veličine kristalita ~ 4 nm) dok su u drugom slučaju čestice više spljoštene (veličine kristalita ~ 7 nm). Razlike u svojstvima dobijenih CeO_2 pripisane su različitim prekursorima koji su korišćeni za sintezu solova što je uslovalo različita svojstva čestica formiranih u koraku hidrolize i kondenzacije tokom procesa sinteze CeO_2 .

Kako bi smanjili defekte koji se javljaju u procesu poliranja površine tokom hemijsko mehaničkih procesa, He i saradnici [80] su predložili da se kao abrazivni dodatak umesto do tada korišćenog kalcinisanog praha CeO_2 , koristi koloid CeO_2 .

Autori su za sintezu koloidnog CeO₂ koristili sol-gel metodu, polazeći od Ce(NO₃)₃·6H₂O, pufera CO(NH₂)₂ i disperzanta PVP (polivinilpirolidol) rastvorenih u dejonizovanoj vodi. Rastvor je postepeno zagrevan od sobne temperature do 65°C, pri konstantnom mešanju u trajanju od 1 h kako bi se dobio homogen rastvor. Nakon toga u rastvor je dodat NH₃(aq) i reakcija se odigrala u par sekundi, što je uočeno na osnovu pojave ljubičaste boje. Takođe, posle nekoliko sati boja rastvora se promenila u svetložutu, a promena boje pripisana je hemijskim promenama, odnosno oksidaciji Ce³⁺ u Ce⁴⁺ oksidacijom vazдушnim kiseonikom. Tokom sinteze osim temperature (25-65°C), koncentracije soli cerijuma (0,05, 0,1 i 0,2 mol dm⁻³), autori su varirali i vreme reakcije (8, 24 i 72 h). Utvrđeno je da PVP samo pri određenim temperaturama pokazuje disperzioni efekat (65°C) i da sa povećanjem koncentracije soli u rastvoru dolazi do postepenog povećanja precipitacije a samim tim i destabilizacije hidrosola. Takođe, izveden je zaključak da duže vreme reakcije uslovljava veću kristaliničnost CeO₂, ali nije došlo do promene veličine čestica.

Kako bi obezbedili stabilnost disperzije, Darroudi i saradnici [81] su sintetisali nanočestični CeO₂ sol-gel metodom u želatinastom medijumu, polazeći od Ce(NO₃)₃ i NH₃(aq). Želatin je protein iz kolagena i zbog svoje strukture koja poseduje i pozitivno i negativno naelektrisanje, vezuje se za površinu čestice a time se postiže dobra hidrofobizacija površine čestica, odnosno postiže se sterna stabilizacija disperzije. XRD analizom potvrđena je fluoritna struktura CeO₂, dok širina dobijenih pikova ukazuje na malu veličinu kristalita, manju od 10 nm.

Ivanov i saradnici [82] su proučavali mehanizam dobijanja nanočestičnog CeO₂ homogenom precipitacijom polazeći od vodenog rastvora cerijum(III)-nitrata i heksametilentaamina (HMTA). Dobijen je dobro kristalizovan nanoprah CeO₂ uske raspodele veličine čestica. Pored toga, proces homogene precipitacije omogućava kontrolu veličine čestica variranjem uslova sinteze (temperatura zagrevanja, količina prekursora, brzina mešanja itd). Međutim, mehanizam formiranja nanočestičnog CeO₂ u ovakvim rastvorima je suštinski neistražen. Rezultati dobijeni tokom proučavanja hidrolize rastvora cerijum(III)-nitrata u prisustvu HMTA ukazuju na to da se formira međuproizvod cerijum(III)-hidroksikarbonat (Ce(OH)(CO₃) koji je stabilan pri niskim temperatura i koji zatim pri višim temperaturama (50-90°C) lako oksiduje u CeO₂. Takođe je dokazano da na morfologiju praha značajno utiču parametri sinteze kao što su temperatura i sastav rastvora. Sintezom na 50°C dolazi do rasta čestica CeO₂, odnosno nastaju krupni aglomerati, koji se sastoje od kristalita veličine 6-7 nm.

Povišenjem temperature na 70°C veličina kristalita se povećala na 10-12 nm i uočen je manji stepen agregacije. Daljim povišenjem temperature na 90°C značajno se smanjio stepen agregacije dok je veličina kristalita iznosila 20-21 nm. Takođe je uočeno da promena odnosa cerijum(III)-nitrata i HMTA dovodi do promene veličine kristalita. Povećanjem koncentracije HMTA veličina čestica (određivana TEM analizom) smanjila se sa 30-40 nm na 7-8 nm. Istovremeno, povećanje koncentracije cerijum(III)-nitrata ima mali uticaj na veličinu čestica CeO₂ koja suštinski ostaje konstantna i iznosi 10-13 nm.

U najnovijim istraživanjima, kako bi dokazali da CeO₂ pokazuje dobru fotokatalitičku efikasnost i antibakterijsku aktivnost, Ravishankar i saradnici [83] su postupkom sagorevanja iz rastvora sintetisali nanočestični CeO₂ pomoću amonijum,cerijum-nitrata (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ kao oksidansa i etilendiamintetraacetata (EDTA) kao goriva na 450°C. EDTA se koristi kao gorivo zbog netoksičnosti, niske cene i velikog sadržaja ugljenika, azota, kiseonika i vodonika koji se oslobađaju kao njihovi odgovarajući oksidi tokom sagorevanja. Oslobađanje ovih gasova dovodi do formiranja visokoporoznog nanočestičnog CeO₂ velike specifične površine. Veličina kristalita ovako sintetisanog CeO₂ iznosila je 35 nm, a specifična površina iznosila je $S_{\text{BET}} = 163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Autori su pokazali da nanočestični CeO₂ pokazuje značajnu fotokatalitičku aktivnost u procesu razgradnje tripan plave boje (*eng.* trypan blue method). Takođe je uočeno da čestice CeO₂ pokazuju antibakterijsko dejstvo protiv patogene bakterije *Pseudomonas aeruginosa* i da aktivno redukuju Cr (VI) do Cr (III) pod dejstvom UV zračenja na pH=3,5.

2.4.2. Primena materijala na bazi CeO₂

Monodisperzne koloidne disperzije oksida metala koriste se najčešće za proizvodnju nosača katalizatora, keramičkih i vatrostalnih proizvoda, vezivnih sredstava, adsorbenata, specijalnih tankih filmova, cementa, prevlaka i dr. Problematika dobijanja stabilnih koloidnih disperzija posebno je zastupljena poslednjih godina u oblasti keramike, jer se koloidnim procesiranjem prahova može postići znatno sniženje temperature sinterovanja keramičkih materijala. Takođe, koloidne disperzije oksida metala su pogodne za izučavanje različitih procesa kao što su: adsorpcija, adhezija, korozija i dr.

Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima, kao što su: izuzetna apsorpcija UV zračenja, velika stabilnost na visokim temperaturama, veliki kapacitet "skladištenja" kiseonika, velika tvrdoća i reaktivnost, cerijum(IV)-oksid nalazi primenu u različitim oblastima nauke i industrije.

Kao materijal sa visokim indeksom prelamanja i visokom transparentnošću u vidljivoj oblasti, CeO₂ je našao primenu u optičkoj [84, 85] i elektrooptičkoj tehnologiji [86]. Zahvaljujući velikoj apsorpciji UV zračenja, CeO₂ se primenjuje u zaštiti od UV zračenja [87]. Cerijum(IV)-oksid apsorbuje UV zračenje $\lambda < 370$ nm, zračenje istih talasnih dužina koje apsorbuje TiO₂. Primena TiO₂ kao fotokatalizatora zasniva se na njegovim poluprovodničkim svojstvima. Međutim, TiO₂ kao katalizator ne apsorbuje vidljivu svetlost, tako da se samo 3-4% sunčeve svetlosti iz UV dela spektra može iskoristiti u procesu fotokatalize. Prednosti cerijum(IV)-oksida u odnosu na TiO₂ potvrđena je u mnogim dosadašnjim istraživanjima [88-92] i predstavlja izazov za buduća istraživanja.

Interesantan je podatak da je konstanta rešetke CeO₂ slična konstanti rešetke Si, pa je veoma pogodan izolatorski materijal u silicijumskim tehnologijama [93], mikroelektronici i u tehnologijama visokotemperaturnih superprovodnika [94].

Poslednjih godina CeO₂ u obliku tankih slojeva ili nanoprahova privlači veliku pažnju naučnika [95-98] jer ima različita svojstva u poređenju sa odgovarajućim makroskopskim kristalima. Drugačija svojstva proističu pre svega iz dimenzije kristalita, kristalne strukture i morfologije.

Kako dopiranje CeO₂ oksidima dvovalentnih ili trovalentnih metala dovodi do stvaranja velikog broja anjonskih vakancija, jonska provodljivost se povećava [90], a

to omogućuje nove primene dopiranih nanoprahova CeO_2 . Naime, dopirani nanokristali CeO_2 se odlikuju još većom jonskom provodnošću u odnosu na čist CeO_2 zato što transport O^{2-} jona kroz vakancije, odnosno jonska provodnost, prevazilazi elektronsku provodnost na vazduhu u domenu umerenih temperatura (500 - 700 °C), a materijal postaje odličan elektrolit za primenu u gorivim ćelijama. Takođe, pokazalo se da se fluoritna struktura CeO_2 značajno ne narušava dopiranjem, pa je zbog toga pogodna za izučavanje uticaja dopiranja na mehanizme provođenja.

Zbog velikog kapacitet "skladištenja" kiseonika i netoksičnosti [99], CeO_2 i složeniji sistemi na bazi CeO_2 koriste se kao katalizatori, optičke prevlake, gasni senzori i, kao najvažnije, elektroliti u čvrstim gorivnim ćelijama [100-106].

Mogućnost otpuštanja velikog broja atoma kiseonika iz kristalne rešetke (redukcija) i ponovno popunjavanje novim O atomima (oksidacija), je najvažnije svojstvo koje se zahteva od materijala za gorivne ćelije. Ovi procesi treba da budu brzi i visoko reverzibilni, tako da se procesi redukcije i oksidacije materijala mogu obaviti više puta. Primena CeO_2 u srednjetemperaturnim (400-700 C) čvrstim gorivnim ćelijama najavljuje čistu tehnologiju, odnosno osnovna karakteristika gorivnih ćelija je direktna konverzija energije goriva u električnu energiju, uključujući visoku efikasnost i pouzdanost [107, 108,]. Za razliku od gorivnih ćelija, konvencionalni energetski uređaji hemijsku energiju prvo pretvaraju u toplotnu, zatim u mehaničku i na kraju u električnu energiju.

Otporni kiseonični senzori na bazi cerijum(IV)-oksida predstavljaju novu vrstu senzorskih uređaja. CeO_2 je kao materijal veoma otporan na korozivne gasove [109], a spada u red najotpornijih materijala na gasove kao što su CO, NO, Cl_2 , SO_2 što je veoma značajno za produženje radnog veka senzorskih uređaja. Senzorska svojstva ovog materijala zasnovana su na površinskim reakcijama, koje nastaju pri izlaganju gasovima, a kojima posebno pogoduje nanokristalni oblik oksida [102] zbog velikog odnosa površine i zapremine materijala.

Većina praktičnih primena CeO_2 bazira se na reakciji redukcije Ce^{4+} i Ce^{3+} jona, tako da je proučavanje zavisnosti svojstava nanomaterijala na bazi CeO_2 od veličine nanočestica postalo usko povezano sa određivanjem odnosa $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ jona u nanometarskim CeO_2 kristalima [58, 110].

Takođe, na oksido-redukcionoj sposobnosti CeO_2 zasniva se i primena u automobilske industriji. Koristi se kao aktivna komponenta za oksidaciju CO i CH_4 kao i za redukciju $(\text{NO})_x$ u izduvnim gasovima [111].

Savremeni napredak u sintezi i dizajniranju materijala sintetisanih na bazi CeO_2 otkrio je čitav niz mogućih primena u raznim granama medicine koji se najbolje mogu primeniti u klasi sledećih materijala: Biomaterijali i biomolekularni materijali, koji predstavljaju različite tipove materijala kompatibilnih sa ljudskim tkivima i/ili biološkim fenomenima kao i materijali koji imaju biološko poreklo. Primenu nalaze u farmaciji, medicini, stomatologiji, a od posebnog su značaja u regenerativnoj medicini i ciljanoj terapiji malignih oboljenja. Istraživanja su pokazale da nanočestični CeO_2 poseduje prirodnu citotoksičnost za ćelije raka, anti-invazivna svojstva i sposobnost da učini ćelije raka osetljivijim prema zračenju koje ih ubija, uz istovremenu zaštitu okolnog zdravog tkiva. Budući da su ćelijski nivoi reaktivnih vrsta kiseonika (*eng.* ROS) jako kontrolisani u zdravim ćelijama, sposobnost da menja redukciono-oksidacioni status ćelija ima primenu u bolestima gde su nivoi ROS postali nekontrolisani ili su izmenjeni tretmanima. Dakle, nanočestični CeO_2 ima veliki potencijal kao terapeutsko sredstvo za lečenje kancera kao i drugih bolesti gde je uključen ROS (dijabetes, ateroskleroza, neurodegenerativne bolesti i dr.), [112-120].

U novije vreme CeO_2 nalazi primenu i u medicinskoj dijagnostici [121-124], kao i u biomedicinskim istraživanjima kao potencijalni agens koji sprečava starenje ćelija [125, 126].

CeO_2 je čest aditiv mnogim keramičkim materijalima, pigment za boje, materijal za poliranje stakla, luminiscentni material a zbog svoje netoksičnosti i relativno niske cene sve više nalazi primenu u oblasti zaštite životne sredine.

U ovom radu ispitana je mogućnost primene cerijum(IV)-oksida kao zaštitne prevlake površine aluminijuma od korozije i kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 .

2.5. Primena solova CeO₂

2.5.1. Cerijum (IV)-oksid kao zaštitna prevlaka površine aluminijuma od korozije

Aluminijum i njegove legure imaju odlična fizička i mehanička svojstva, međutim velika hemijska reaktivnost i slaba koroziona otpornost ograničavaju njihovu primenu u praksi. Zbog interakcije sa sredinom, korozija ili propadanje materijala predstavlja veliki industrijski problem, kao i ekonomski gubitak. Kako se Al koristi u gotovo svim industrijama, njegova zaštita od korozije postala je veoma važan zadatak. Među nekoliko metoda korišćenih za zaštitu aluminijuma od korozije, istraživanja su pokazala da dominantnu ulogu ima nanošenje zaštitnih prevlaka na površinu metala, pošto se tako značajno povećava njegova koroziona otpornost.

Aluminijum se spontano prevlači tankim slojem (oko 1 µm) aluminijum(III)-oksida čime je delimično zaštićen od dalje oksidacije. Sloj nije dovoljno debeo da bi predstavljao zadovoljavajuću zaštitu i zbog toga se aluminijumski delovi dodatno štite nanošenjem zaštitnih prevlaka. Prevlake su najčešće na bazi neorganskih i/ili organskih jedinjenja i imaju izraženo barijerno dejstvo. Kako bi se znatno umanjio korozivni uticaj vode, kiseonika i agresivnih jona, prevlaka treba da bude kompaktna, da dobro prijanja za površinu metala i da ima sposobnost samoobnavljanja na mestima gde je došlo do njenog oštećenja. Da bi se odgovorilo na ove zahteve, do sada su se u industriji najčešće koristile zaštitne prevlake na bazi šestovalentnog hroma. Međutim, zbog visokotoksičnih i kancerogenih svojstava ove vrste prevlaka se sve više povlače iz industrijskih procesa, uz intenziviranje istraživanja na području pronalaženja adekvatnih prevlaka koje bi zamenile hromatne prevlake, odnosno prevlaka koje bi obezbedile jednako dobru ili bolju zaštitu od korozije i koje bi bile ekološki prihvatljivije [127, 128].

Mnoga istraživanja su pokazala da jedinjenja retkih zemalja, kao što su cerijum, lantan, neodijum i itrijum, mogu poboljšati otpornost aluminijuma prema koroziji. Hinton i saradnici [129, 130] su među prvima koristili jedinjenja lantanoida za zaštitu aluminijuma. Rezultati eksperimentalnih istraživanja su pokazali da formiranje filma hidratisanog oksida retkih zemalja na površini Al direktno sprečava kontakt između površine aluminijuma i korozivnih agenasa. Dokazano je da se najveći stepen inhibicije korozije postiže primenom prevlaka na bazi cerijum (IV)-oksida [131-134].

Značajnu ulogu u istraživanjima prevlaka na bazi CeO_2 imaju postupci njihovog nanošenja na površinu metala. Nanošenje zaštitnih prevlaka moguće je primenom fizičkih, hemijskih ili elektrohemijskih postupaka. Postupak nanonešenja treba da bude jednostavan, da obezbedi kako ravnomerno nanošenje tako i dobru adheziju prevlake za površinu metala, kao i da bude ekonomski isplativ. Najčešće korišćen postupak zasnovan je na potapanju aluminijuma ili njegovih legura u vruć vodeni rastvor CeO_2 tokom dužeg vremenskog perioda (nekoliko dana) [135-139]. Na površini aluminijuma se tada stvara film CeO_2 koji znatno poboljšava njegovu otpornost na koroziju. Dodavanjem vodonik-peroksida u rastvor jona cerijuma Hinton i Wilson su smanjili vreme deponovanja filma oksid/hidroksi cerijuma na površinu Al [140-143]. Osim vremena potapanja, ispitivani su i parametri kao što su temperatura, pH rastvora soli cerijuma i jona cerijuma [144].

Morfologija prevlaka cerijum (IV)-oksida ima značajnu ulogu u zaštiti materijala od korozije. Veoma je važno da se prilikom nanošenja filma dobije ravnomerna prevlaka sitnozrnaste strukture koja se brzo suši i nema tendenciju ka pucanju. Sol-gel postupak je do sada već dobro poznat kao tehnologija za dobijanje tankih filmova i prevlaka ovih karakteristika. Kao glavna prednost u odnosu na konvencionalne metode nanošenja navodi se upravo lakša kontrola sastava i mikrostrukture deponovanih filmova ili prevlaka, kao i lakše dobijanje prevlaka bez pukotina [145, 146].

Imajući u vidu ova razmatranja, u disertaciji su analizirane mogućnosti zaštite aluminijuma od korozije kompaktnim prevlakama na bazi cerijum (IV)-oksida koje su dobijene sol-gel postupkom. Ujedno, ovo je i prvi pokušaj da se kao zaštita aluminijuma koristi CeO_2 prevlaka koja je formirana od sola cerijum (IV)-oksida dobijenog forsiranom hidrolizom $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ [147].

2.5.2. Primena CeO₂ kako katalizatora za reakciju dehidriranja MgH₂

Oblast vodonične energetike je izuzetno aktuelna u svetu u eri ispitivanja novih, čistih izvora energije koji treba da zamene fosilna goriva.

Hemijska energija (toplota sagorevanja) vodonika, koja iznosi 142 MJ kg⁻¹, je najmanje tri puta veća od energije koju poseduju ostala hemijska goriva (npr. ekvivalentna vrednost za tečne ugljovodonike je 47 MJ/kg). Vodonik, iako je najzastupljeniji element u vasioni, sa 88,6 masenih procenata, na Zemlji se javlja hemijski vezan u vodi i u ugljovodicima, pa je potrebno trošiti energiju na njegovo dobijanje u čistom obliku. Jednom proizveden H₂/O₂, u gorivnim ćelijama vodonik je čisto gorivo: sagorevanjem sa kiseonikom oslobađa se vodena para i energija. Sve ove osobine ga čine idealnim gorivom.

Da bi vodonik mogao da se koristi kao ekonomičan izvor energije trebalo bi pronaći jeftin i bezbedan način njegovog čuvanja i transporta. Za mobilnu i stacionarnu primenu, gustina uskladištenog vodonika je od presudnog značaja. Vodonik može da se čuva u svom elementarnom obliku, kao gas ili tečnost, ili u obliku hemijskog jedinjenja. Kondenzacija u tečno stanje ili prelaz u gasovito stanje sa stanovišta povećanja mase uskladištenog vodonika po zapremini su vrlo interesantni, ali zbog visokog pritiska nepraktični. Zato je poslednjih decenija pažnja usmerena ka skladištenju vodonika vezivanjem u hidride metala ili legura, u kojima je parcijalni pritisak vodonika blizak atmosferskom. Na žalost, većina hidrida je ili previše stabilna za efikasno hidriranje ili nestabilna, pa se desorpcija dešava čak i ispod sobnih temperatura, a adsorpcija zahteva izuzetno visoke pritiske vodonika.

Rezultati ispitivanja u ovoj oblasti još uvek nemaju praktičnu primenu jer za sada nisu zadovoljeni svi potrebni uslovi, dati od strane Međunarodne agencije za energiju, za materijale za čuvanje vodonika gde idealni čvrsti materijal za čuvanje vodonika treba da zadovolji pet osnovnih uslova:

- da poseduje visok kapacitet čuvanja: minimum 6,5 zapreminskih procenata zastupljenosti vodonika i najmanje 65g/l dostupnosti iz materijala
- da brzo apsorbuje i deorbuje vodonik u intervalu temperatura 60-120 °C
- reverzibilnost termalnog adsorpciono/desorpcionog ciklusa: niska temperatura desorpcije i nizak pritisak apsorpcije
- niska cena proizvodnje
- niska toksičnost i inertnost u vodenoj sredini i na vazduhu

Svi ovi uslovi su podjednako važni i do sada nije pronađen medijum koji zadovoljava sve uslove

Dizajniranje novih materijala za čuvanje vodonika optimalnih osobina predstavlja veliki naučni i tehnološki izazov. Visok maseni udeo uskladištenog vodonika može se postići hidriranjem elemenata male gustine, kao što su kalcijum i magnezijum. Magnezijum hidrid sa sadržajem od 7,6 masenih procenata vodonika jeste do sada najbolji kandidat za skladištenje vodonika. Međutim, izdvajanje vodonika iz MgH_2 je sporo i na visokim temperaturama.

Mehaničko mlevenje MgH_2 je dobro poznat metod mehaničke deformacije koji dovodi do smanjenja veličine čestica i kristalita kao i povećanja specifične površine uzorka. U cilju sniženja temperature dehidriranja ispitan je uticaj raznih aditiva i /ili katalizatora koji su dodavani tokom mehanohemijske aktivacije MgH_2 : korišćeni su metali i oksidi metala kao i prelazni metali i oksidi prelaznih metala [148-155]. Njihovim dodavanjem postignuto je sniženje temperature i ubrzanje procesa dehidriranja MgH_2 . Iako je utvrđeno da su najveće brzine dehidriranja postignute dodavanjem V_2O_5 i Fe_3O_4 [148, 149], primećen je i pozitivan efekat dodatka CeO_2 na kinetiku desorpcije MgH_2 [156].

U cilju ubrzanja procesa dehidriranja MgH_2 u ovoj doktorskoj disertaciji sintetisan je kompozit MgH_2-CeO_2 mehaničkim mlevenjem MgH_2 u prisustvu praha CeO_2 (dobijenog izdvajanjem čvrste faze sola), koji do sada nije ispitan.

3 EKSPERIMENTALNI DEO

Ekperimentalni deo je obuhvatio sintezu stabilnih koloidnih disperzija cerijum(IV)-oksida, kao i karakterizaciju dobijenih solova i prahova cerijum(IV)-oksida. Osim toga, ispitana je mogućnost primene solova cerijum(IV)-oksida za zaštitu aluminijuma od korozije formiranjem prevlaka na bazi cerijum(IV)-oksida, kao i mogućnost primene praha cerijum(IV)-oksida kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 .

3.1. Sinteza koloidnih disperzija cerijum(IV)-oksida

3.1.1. Materijali

Kao polazni materijali za sintezu solova cerijum(IV)-oksida korišćeni su sledeći materijali:

1. $Ce(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (Merck, p.a.)
2. Vodeni rastvor 0,25 M $Ce(NO_3)_4$ stabilisan azotnom kiselinom (Alfa Aesar)
3. H_2SO_4 , 96%, p.a.
4. HNO_3 , 65%, p.a.
5. Dejonizovana voda

3.1.2. Sinteza solova cerijum (IV)-oksida metodom forsirane hidrolize

U ovom radu koloidne disperzije cerijum(IV)-oksida su dobijene metodom forsirane hidrolize u rastvoru cerijum(IV)-sulfata i cerijum(IV)-nitrata, pri različitim uslovima sinteze (tabela 2). Koncentracije kiselina i soli cerijuma izabrane su na osnovu prethodnih ispitivanja tako da se dobiju sferne čestice [11]

Pripremljeni su 0,05 M i 0,07 M rastvori sumporne kiseline i 0,1 M, 0,2 M i 0,5 M rastvori azotne kiseline. Potrebne količine $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ili 0,25 M $Ce(NO_3)_4$ (tabela 2) su rastvorene u 500 mL pripremljenog rastvora kiseline. U ključali rastvor kiseline zapremine 1500 mL, dodavan je sveže napravljen rastvor $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ili 0,25 M $Ce(NO_3)_4$ zapremine 500 mL, kap po kap, uz neprestano mešanje mehaničkom

mešalicom. Rastvor je održavan na temperaturi ključanja (osim u slučaju uzorka 4, kod koga je rastvor zagrevan na 40 °C) u troglom balonu, smeštenom u grejnu kalotu, pri čemu je obezbeđen refluks loptastim kondenzatorom. Kada je dodata celokupna količina rastvora soli cerijuma, rastvor je zagrevan u toku 2, 20 ili 24 h, nakon čega je dobijena disperzija ohlađena do sobne temperature. Zavisno od eksperimentalnih uslova, dobijene disperzije su bile mutne ili prozirne, žućkaste boje, a stabilnost je varirala od nekoliko sati do nekoliko dana. U slučaju uzorka 4, dobijen je talog Ce(OH)₄. pH vrednost dobijenih disperzija (tabela 2) je takođe varirala u zavisnosti od eksperimentalnih uslova.

Da bi se dobile koloidne disperzije stabilne u dužem vremenskom periodu, nakon taloženja čvrste faze sola, tečna faza je odvojena dekantiranjem, pa je dodata ista zapremina dejonizovane vode. Ova procedura je ponavljana nekoliko puta, sve do dobijanja stabilne disperzije. Dodatno, sulfatni/nitratni joni su uklonjeni iz disperzija postupkom ultrafiltracije. Ultrafiltracija je izvedena u Amicon ćeliji sa mešalicom i polietarsulfonskom membranom (PB i PM serija, NMWL=10000) do negativne rekacije na sulfatne ili nitratne jone u permeatu. Na ovaj način pripremljene koloidne disperzije cerijum(IV)-oksida bile su stabilne u dužem vremenskom periodu (više od godinu dana).

Tabela 2. Uslovi sinteze solova CeO₂

Sol CeO ₂	Prekursori		Količine soli	pH	Vreme zagrevanja, h
	So	Kiselina/voda			
1	Ce(SO ₄) ₂ 4H ₂ O	0,05 M H ₂ SO ₄	10 g	1,21	24
2	Ce(SO ₄) ₂ 4H ₂ O	0,07 M H ₂ SO ₄	5 g	0,96	24
3	Ce(SO ₄) ₂ 4H ₂ O	0,07 M H ₂ SO ₄	5 g	1,02	2
4	Ce(SO ₄) ₂ 4H ₂ O*	0,07 M H ₂ SO ₄	5 g	1,08	24
5	0,25 M Ce(NO ₃) ₄	Dejonizovana voda	120 mL	0,50	20
6	0,25 M Ce(NO ₃) ₄	0,1 M HNO ₃	150 mL	0,35	20
7	0,25 M Ce(NO ₃) ₄	0,2 M HNO ₃	120 mL	0,43	20
8	0,25 M Ce(NO ₃) ₄	0,2 M HNO ₃	20 mL	0,66	20
9	0,25 M Ce(NO ₃) ₄	0,5 M HNO ₃	20 mL	0,41	20

* Zagrevanje na 40 C

Čvrsta faza iz sintetisanih solova CeO_2 dobijena je gravimetrijski iz potrebne količine uzoraka, uparavanjem do konstantne mase, na temperaturi od 105-110 °C i nakon toga hlađenjem u eksikatoru do sobne temperature. Osušeni prahovi, u zavisnosti od prekursora i eksperimentalnih uslova, bili su od svetlo žute do žuto – zelene boje.

3.1. Karakterizacija dobijenih solova cerijum (IV)-oksida

3.2.1. Rendgenska difrakciona analiza

Prisutna kristalna faza CeO_2 su detektovane pomoću automatskog difraktometra SIEMENS KRISTALOFLEX D-500, Nemačka. Korišćena je rendgenska cev sa bakarnom anodom zračenja $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ talasnih dužina (1,54051 i 1,54433 Å). Električno polje između katode i anode je definisano naponom od 35 KV i strujom od 20 mA. Podaci su beleženi digitalno u ugaonom opsegu 2θ od 20 do 80, sa korakom $0,02\theta$. Brojač se zadržavao na svakom koraku 1s. Za identifikaciju kristalnih faza korišćene su PDF katicice [157].

Veličina kristalita izračunata je korišćenjem Scherrer-ove jednačine:

$$D = 0,90 \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta); \quad (16)$$

gde su:

D – veličina kristalita, odnosno prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se rendgenski zraci difraktuju (nm)

λ – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja za CuK_α (0,15405 nm)

$\beta_{1/2}$ – širina difrakcione linije nastala kao posledica uticaja isključivo strukturnih faktora, odnosno veličine kristalita i mikronaprezanja (rad)

θ – Bragov ugao difrakcije (°)

3.2.2. Raman spektroskopska analiza

Budući da su vibracije kristalne rešetke veoma osjetljive na interakcije najbližih suseda, merenjem Raman spektara mogu se detektovati lokalno atomsko uređenje i uređenje na kratkim rastojanjima u nanosistemima.

Za merenje Raman spektara na sobnoj temperaturi cerijum (IV)-oksida korišćen je spektrometar za Raman spektroskopiju Jobin Yvon, model T64000. Kao izvor svetlosti primenjen je Ar^+/Kr^+ jonski kontinualni laser na talasnoj dužini od 514,5 nm u spektralnom opsegu 200 - 800 cm^{-1} . Takođe je korišćen i Symphony 1024 \times 256 Cryogenic Open Electrode CCD detektor.

3.2.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija X –zracima

Metoda fotoelektronske spektroskopije korišćena je za određivanje oksidacionog stanja cerijuma u kristalnoj rešetci čvrste faze sintetisanih solova cerijum(IV)-oksida. XPS spektar dobijen je korišćenjem PHI Quantera (USA) opreme sa baznim pritiskom u komori za analiziranje od 10^{-9} torr. Izvor rendgenskih zraka bila je monohromatska Al K α radijacija ($h\nu = 1486,6$ eV) sa energetsom rezolucijom od 0,7 eV. Instrument je kalibrisan korišćenjem C 1s linije na 284,8 eV, karakteristične za adsorbovane ugljovodonike na površini uzorka.

3.2.4. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrveni (IR) spektri sadrže informacije o vibracijama atoma u molekulu. Svaki molekul poseduje sebi svojstven spektar u IR oblasti (od 4000 do 400 cm^{-1}) [158, 159]. Infracrveni refleksioni spektri prahova cerijum(IV)-oksida mereni su na uređaju ThermoNicolett NEXUS 670 FTIR, na sobnoj temperaturi, u spektralnom opsegu od 4000-400 cm^{-1} i rezolucije 4 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni u KBr medijumu, pri odnosu uzorak/KBr = 1/100.

3.2.5. Diferencijalno-termijska i termogravimetrijska analiza

Diferencijalno-termijskom analizom uzoraka detektuju se promene koje su praćene oslobađanjem ili utroškom toplote, dok se termogravimetrijskom analizom prate promene mase uzorka tokom zagrevanja.

DT i TG analize cerijum(IV)-oksida izvedene su na uređaju TA Instruments SDTQ600. Uzorci mase ~2 mg uravnotežavani su na temperaturi od 50 °C u trajanju od 5 minuta. Merenja su vršena u protočnoj atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.

3.2.6. UV-VIS spektroskopija

Apsorbacioni spektri sola cerijum(IV)-oksida snimljeni su na UV-VIS spektrofotometru "Uvicon" 810/820 (Kontron Instruments, Austria). Kao izvor svetlosti pri kome je intenzitet za sve frekvencije konstantan, korišćene su volframova i deuterijumska lampa. Apsorbanca je merena na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih dužina od 190 do 500 nm, sa promenom od 10 nm. Solovi cerijum(IV)-oksida su ispitivani u standardnim spektrofotometrijskim ćelijama-kivetama (10 mm x 10 mm x 44 mm), sa planparalelnim zidovima.

Apsorbacioni spektri, zbog prisustva karakterističnih apsorpcionih traka atomskih grupa omogućavaju i određivanje veličine i vrste energetskog procepa materijala. Najčešće primenjivan model za određivanje energetskog procepa kristalnih materijala je Tauc-ov model koji omogućava određivanje direktnog energetskog procepa materijala. Model je definisan jednačinom:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (17)$$

α – optički koeficijent apsorpcije materijala

$h\nu$ – energija fotona,

A – konstanta materijala

E_g – energetski procep

Vrednost energetskog procepa sola cerijum (IV)-oksida dobijena je fitovanjem eksperimentalnih podataka iz apsorpcionih spektara.

3.2.7. Određivanje raspodele veličina čestica

Veličina čestica i raspodela veličina čestica sintetisanih solova cerijum(IV)-oksida merena je na uređaju Zeta-sizer Nano, Malvern, UK. Metoda se zasniva na analizi difrakcije laserske svetlosti na česticama u rastvoru. Laserska difraktometrija (LD) se bazira na činjenici da je prostorni raspored rasejane svetlosti funkcija veličine čestica uzorka koji se analizira. Instrument meri veličinu čestica u opsegu od 0,6 nm do 6 μm . Dobijene vrednosti veličine čestica i raspodele veličine čestica sintetisanih solova predstavljaju prosečne vrednosti od 10 uzastopnih merenja.

3.2.8. Visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija

Za određivanje morfoloških karakteristika nanočestica solova cerijum(IV)-oksida korišćen je transmisioni elektroski mikroskop koji je opremljen objektivom visoke rezolucije, marke JEOL JEM-2100. Fazni sastav i veličina kristalita cerijum(IV)-oksida određeni su analizom difraktograma.

Kako bi se odredila veličina pojedinačnih nanokristala posebno su analizirane HRTEM slike nanokristalnih područja (SAED), dok je u svrhe postizanja što bolje uočljivosti nanokristala u eksperimentalnim HRTEM slikama urađeno filtriranje u recipročnom prostoru pomoću tzv. Bragg-ove maske.

Uzorci su pripremljeni tako što je kap razblažene vodene disperzije cerijum(IV)-oksida naneta na bakarnu mrežicu sa ugljeničnom membranom i ostavljena da vodeni medijum prirodno ispari na sobnoj temperaturi.

3.2.9. Određivanje specifične površine - BET metoda

Specifična površina prahova određivana je na osnovu količine adsorbovanog gasovitog azota po jedinici mase praha u zavisnosti od relativnog pritiska N_2 . Merenja su vršena McBain-ovom vagom.

Adsorpcija azota je merena na temperaturi tečnog azota $T = -196$ °C. Specifična površina je izračunata na osnovu BET metode (Brunauer-Emmett-Teller) [130], koja se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija gasa vrši u monomolekulskom sloju. Mere se pritisak azota i promena mase adsorbenata usled adsorpcije azota koji se uvodi u sistem. Na rezultate adsorpcije primenjuje se BET jednačina:

$$\frac{p}{n(p_o - p)} = \frac{1}{n_{mC}} + \frac{(C-1)p}{n_{mC}p_o} \quad (18)$$

u kojoj je:

p – pritisak azota

p_o – pritisak zasićene pare (napon pare) azota na temperaturi T

n – količina (mol) adsorbovanog azota po jedinici mase praha pri relativnom pritisku p/p_o i temperaturi T

n_{mC} – količina (mol) adsorbovanog azota u monomolekulskom sloju po jedinici mase praha pri istim uslovima temperature i pritiska

C – konstanta

Iz nagiba i odsečka linearnog dela adsorpcione zavisnosti izoterme, koja je obično linearna u opsegu relativnog pritiska azota $0,05 \leq p/p_o \leq 0,35$, određuje se količina adsorbovanog gasa u monomolekulskom sloju n_m , a vrednost specifične površine materijala S (m^2/g) dobija se iz izraza:

$$S = n_m a_{N_2} N_A \quad (19)$$

Gde je:

N_A – Avogadrov broj ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_{N_2} – površina poprečnog preseka molekula azota koja iznosi $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

Iz dobijenih izoterma za ispitivane prahove CeO_2 izračunate su i raspodela veličina pora, mezoporoznost uključujući spoljašnju površinu, S_{mezo} i zapremina mikropora, V_{mikro} . Raspodela veličina pora određena je primenom BJH metode [160] iz desorpcionog područja izoterma. Površina mezopora (zajedno sa spoljašnjom površinom) i površina mikropora, određene su α_s metodom [161-166]. Površina mikropora izračunata je kao razlika ukupne površine S_{BET} i površine mezopora S_{mezo} .

3.2.10. Određivanje izoelektrične tačke cerijum(IV)-oksida

Izoelektrična tačka cerijum(IV)-oksida određena je primenom laser doppler tehnike (LDE) uz korišćenje metode elektroforetskog rasejanja svetlosti (*eng.* ELS). Merenja su izvedena na uređaju Zeta-sizer Nano, ZS (He-Ne laser, $\lambda=633 \text{ nm}$) koji je opremljen autotitratorom (Malvern, UK).

Sol CeO_2 je razblažen rastvorom KNO_3 , koncentracije $0,001 - 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, u odnosu 1:1 i titrisan $0,1 \text{ M KOH}$ u oblasti od $\text{pH}=4$ do $\text{pH}=9$. Vrednosti zeta potencijala, ζ (mV), izračunate su primenom jednačine Smoluchowski-og [167].

Za određivanje uticaja SO_4^{2-} jona na vrednost izoelektrične tačke cerijum (IV)-oksida, 5ml sola razblaženo je u 5 ml vodenog rastvora ($5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4} \text{ M}$) K_2SO_4 .

Istovremeno sa merenjem elektrokinetičkog potencijala sola cerijum(IV)-oksida merena je i veličina čestica CeO_2 .

3.3. Primena solova i prahova cerijum (IV)-oksida

Ispitana je mogućnost primene sola cerijum(IV)-oksid kao zaštitnog sloja (prevlake) površine aluminijuma. Osim toga ispitan je mogućnost primene praha CeO_2 , dobijenog iz sola CeO_2 , kao katalizatora u reakciji dehidriranja MgH_2 .

3.3.1. Zaštita površine aluminijuma nanošenjem prevlake cerijum (IV)-oksida

- Priprema površine aluminijuma

Kao supstrat korišćene su aluminijumske pločice dimenzija 20 mm × 18 mm. Površina substrata mehanički je polirana brusnim papirom finoće zrna: 800, 1200, 2400 i 4000.

Ovako pripremljeni supstrati zatim su odmašćivani u alkalnom rastvoru, čiji je sastav dat u tabeli 3.

Tabela 3. Sastav rastvora za odmašćivanje supstrata

Komponenta	Koncentracija, g/L
NaOH	7,5
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	45
Na ₂ SiO ₃	4
Površinski aktivna materija*	3

*etoksilat nonilfenola sa 9 molekula etilen oksida, dodat u rastvor zagrejan na 40°C

Priprema površine aluminijuma se sastojala od potapanja supstrata u alkalni rastvor tokom 60 s, na temperaturi od 65-75 °C, ispiranja destilovanom vodom i sušenja na vazuhu na sobnoj temperaturi.

- Formiranje prevlake sola cerijum(IV)-oksida na aluminijumu

Sol CeO₂ je nanošen nakapavanjem na pripremljenu površinu aluminijuma, u tri sloja od po 30 µl. Nakon svakog nanošenja, sušenjem na 35 °C je otparavana voda.

3.3.2. Morfologija površine i koroziono ponašanje prevlaka cerijum(IV)-oksida

Morfologija površine ponašanje prevlaka cerijum (IV)-oksida na aluminijumskoj površini ispitana je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Koroziono ponašanje prevlaka cerijum (IV)-oksida ispitano je primenom energetsko dispergovane spektroskopije (EDS), kao i spektroskopijom

elektrohemijske impedancije (SEI). Kvalitativna analiza prevlaka cerijum(IV)-oksida urađena je metodom energetski disperzione spektroskopije X – zraka pomoću Isis 3.2 spektrometra, opremljenog sa Si (Li) detektorom (Oxford Instruments, UK) povezanim sa skenirajućim elektroskim mikroskopom i kompjuterom sa višekanalnim analizatorom.

SEM i EDS merenja izvršena su pre i posle izlaganja dobijenih prevlaka cerijum (IV)-oksida korozivnoj sredini (0,03 % i 3 mas. % NaCl u destilovanoj vodi). Morfologija i debljina dobijenih prevlaka praćena je na elektronskom mikroskopu (SEM) JOEL, model JSM-5800 (Japan). Kako bi se ostvarila bolja rezolucija snimanja neki od uzoraka snimljeni su pomoću visokorezolucionog skenirajućeg mikroskopa (field emission scanning electron microscop, *eng.*, FESEM) TESCAN, model Mira 3 XMU (SAD) pri radnom naponu od 20 KV.

Elektrohemijske i korozivne karakteristike aluminijuma sa prevlakama cerijum (IV)-oksida određene su primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije. Pločice su izlagane dejstvu 0,03 % i 3 mas. % NaCl u destilovanoj vodi od 1 h do 552 h. Sva elektrohemijska merenja obavljena su u trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji: radna elektroda je bila pločica aluminijuma, sa i bez prevlake cerijum(IV)-oksida, kao kontra elektroda je korišćena mrežica od platine velike radne površine, a kao referentna elektroda zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Podaci su sakupljeni na potencijalu otvorenog kola, pomoću Gamry, Reference 600 potentiostat / galvanostat / ZRA (SAD). Impedansna merenja su izvedena u opsegu frekvencija od 300 kHz do 1 mHz sa amplitudom sinusoidalnog napona od 10 mV.

Podaci su analizirani i fitovani pomoću programa ZView software, Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC.

3.3.3. Primena praha cerijum(IV)-oksida kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH₂

3.3.2.1. Priprema kompozita MgH₂-CeO₂

Da bi se ispitala mogućnost primene praha CeO₂ kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH₂, sintetisan je kompozit MgH₂-CeO₂. Kompozit je dobijen mlevenjem komercijalnog praha MgH₂ (Alfa Aesar, SAD) i čvrste faze sintetisanog sola cerijum(IV)-oksida u visokoenergetskom mlinu Turbula Type 2TC Mixer (Švajcarska) u atmosferi argona 10 h. Za mlevenje su korišćene kuglice od kaljenog čelika. Odnos mase kuglica prema masi uzorka bio je 10:1. Mlevenje je izvedeno na sobnoj temperaturi. Kompozit je sintetisan sa 5 mas. % cerijum(IV)-oksida.

3.3.3.1. Temperaturno programirana desorpcija (TPD)

Za ispitivanje procesa razgradnje MgH₂, odnosno izdvajanja H₂ iz MgH₂, korišćena je metoda temperaturno programirane desorpcije, na uređaju koji je opremljen kvadripolnim masenim spektrometrom EXTORR XT300 napravljenim u Institutu "Vinča". Merenja su izvršena pri različitim brzinama zagrevanja od 5 K/min do 25 K/min, u temperaturskom opsegu od sobne temperature (295 K) do 973 K i pri početnom vakuumu od 3x10⁻⁶ mbar.

Vrednost energije aktivacije, E , procesa razgradnje vodonika dobijena je iz TPD merenja pri različitim brzinama zagrevanja, primenom Kissinger-ove jednačine [168]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{\max}} \text{-----(20)}$$

gde je:

β - linearna brzina zagrevanja sistema, tj.uzorka (K/min)

T_{\max} - temperatura na kojoj se dostiže maksimum brzine razgradnje MgH₂(K)

R - univerzalna gasna konstanta (J/mol K)

E - energija aktivacije procesa (J/mol)

A - predeksponencijalni faktor

Iz linearne zavisnosti $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)$ dobija se vrednost $\frac{E}{R}$ iz nagiba prave iz koga se određuje vrednost E , a iz odsečka na ordinati, $\ln\frac{AR}{E}$, se može odrediti vrednost predeksponencijalnog faktora A .

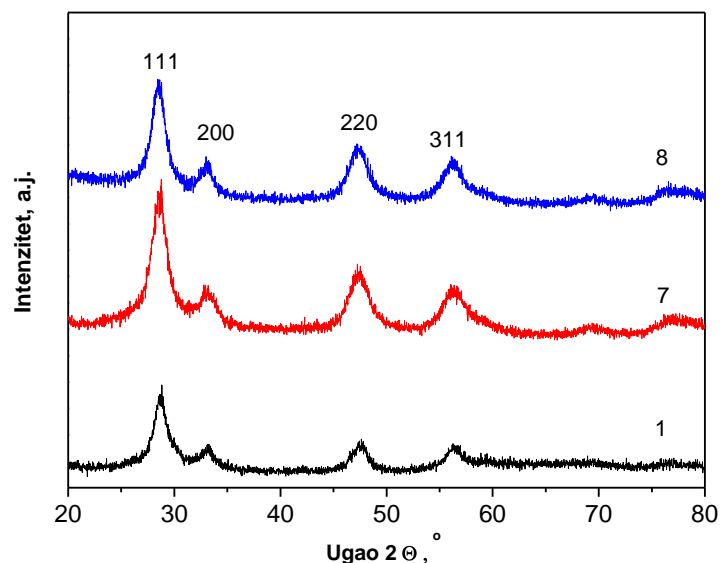
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija sintetisanih solova cerijum (IV)- oksida

U ovom poglavlju prikazani su rezultati dobijeni u eksperimentalnom radu, njihova analiza i diskusija, kao i poređenje sa podacima iz literature. Detaljno su ispitana svojstva (oblik i veličina čestica, raspodela veličina čestica, fazni sastav, kristaliničnost, specifična površina, poroznost i kiselo-bazna svojstva površine čestica) solova CeO_2 1, 7, 8 i 9 (tabela 2) koji su izabrani kao reprezentativni uzorci za dalju analizu na osnovu početne (pre ultrafiltracije) stabilnosti disperzije. Na osnovu rezultata fizičko-hemijske karakterizacije definisani su optimalni uslovi za dobijanje solova željenih karakteristika i izabran je sol CeO_2 koji je dalje korišćen za formiranje prevlake na aluminijumu kao zaštite od korozije. Takođe, ispitana je mogućnost primene praha CeO_2 dobijenog iz sola, kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 , ispitivanjem uticaja temperature na proces dehidriranja u prisutvu CeO_2 .

4.1.1. Rendgenska strukturna analiza

Difraktogrami čvrste faze CeO_2 dobijenih solova 1, 7 i 8, prikazani su na slici 12. Prema XRD dijagramu, dobijeni prahovi su monofazni CeO_2 (JCPDS No. 34-0394) sa pikovima karakterističnim za fluoritsku strukturu, koji se nalaze na $2\theta = 28,5; 33,1; 47,5$ i $56,2$ i odgovaraju atomskim ravnima: (111), (200), (220) i (311), redom [56]. Za sva tri ispitivana uzorka uočavaju se izuzetno široki pikovi koji su karakteristični za materijale izrazito male veličine kristalita, odnosno niskog stepena kristaliniteta.



Slika 11. Difraktogrami čvrste faze solova 1, 7 i 8.

Veličina kristalita, kao i strukturni parametri dati su u tabeli 4. Slične vrednosti veličine kristalita su navedene i u radovima drugih autora koji su sintetisali CeO_2 u prisustvu površinski aktivne supstance [169], taloženjem oksida iz soli cerijuma [170-172], kao i metodama zasejavanja [173] i mikroemulzije [174].

Tabela 4. Strukturni parametri sintetisanih CeO_2 solova.

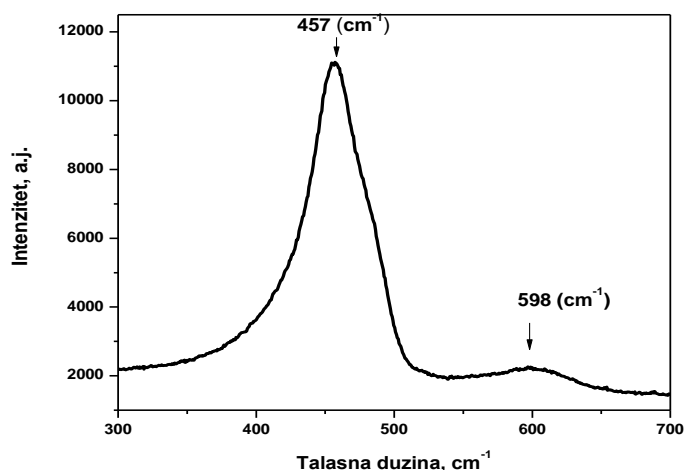
Sol CeO_2	Parametar rešetke a_0 , Å	Veličina kristalita (D), nm
1	5,4360	8,6
7	5,4228	5,8
8	5,4286	5,7

Vrednosti parametara jedinične ćelije čvrste faze (tabela 4) su veće od standardne vrednosti parametara za monokristal CeO_2 (5,41134 Å) [175]. Širenje kristalne ćelije sa smanjenjem veličine kristalita se može povezati sa pretpostavkom o prisustvu veće koncentracije kiseoničnih vakancija, V_{O}^{\bullet} [176], kao i pratećih Ce^{3+} jona u nanočestičnom CeO_2 . S obzirom da je kod CeO_2 radijus vakancije kiseonika (1,164 Å) znatno manji od radijusa O^{2-} - jona (1,38 Å) [177], razlog za povećanje parametara

kristalne rešetke CeO₂ je razlika u veličini Ce³⁺- i Ce⁴⁺- jona, pri čemu je radijus Ce³⁺ veći od i Ce⁴⁺.

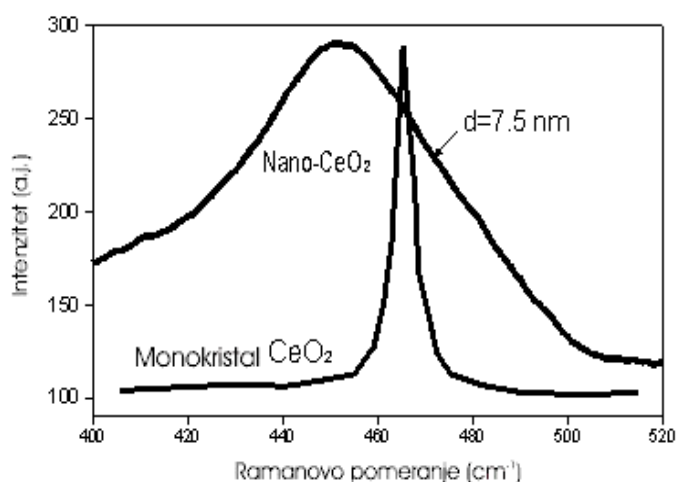
4.1.2. Raman analiza

Da bi se utvrdilo prisustvo defekata u kristalnoj rešetci sintetisanih solova CeO₂ primenjena je Raman spektroskopija kao metoda vibracijske spektroskopije. Raman spektar praha dobijenog uparavanjem sola 8 prikazan je na slici 12 i pokazuje prisustvo dva moda. Raman mod prvog reda pozicioniran je na talasnoj dužini od 457 cm⁻¹, dok je Raman mod drugog reda pozicioniran na 598 cm⁻¹.



Slika 12. Raman spektar čvrste faze nanočestičnog sola 8

Poznato je [178] da se za monokristalne uzorke CeO₂ Raman mod prvog reda F_{2g} simetrije nalazi na frekvenciji od 465 cm⁻¹ i predstavlja trostruko degenerisane istežuće vibracije CeO₈ kompleksa, gde u procesu vibracije učestvuju samo atomi kiseonika, dok atom cerijuma miruje. Raman spektroskopija nanokristalnog CeO₂ pokazuje da se sa smanjenjem dimenzije nanokristala, F_{2g} mod pomera ka nižim frekvencijama, dok širina moda raste uz izraženu asimetričnost. To se najbolje vidi na slici 13, gde je dat uporedni prikaz Raman spektara monokristalnog i nanočesticnog CeO₂ [179].



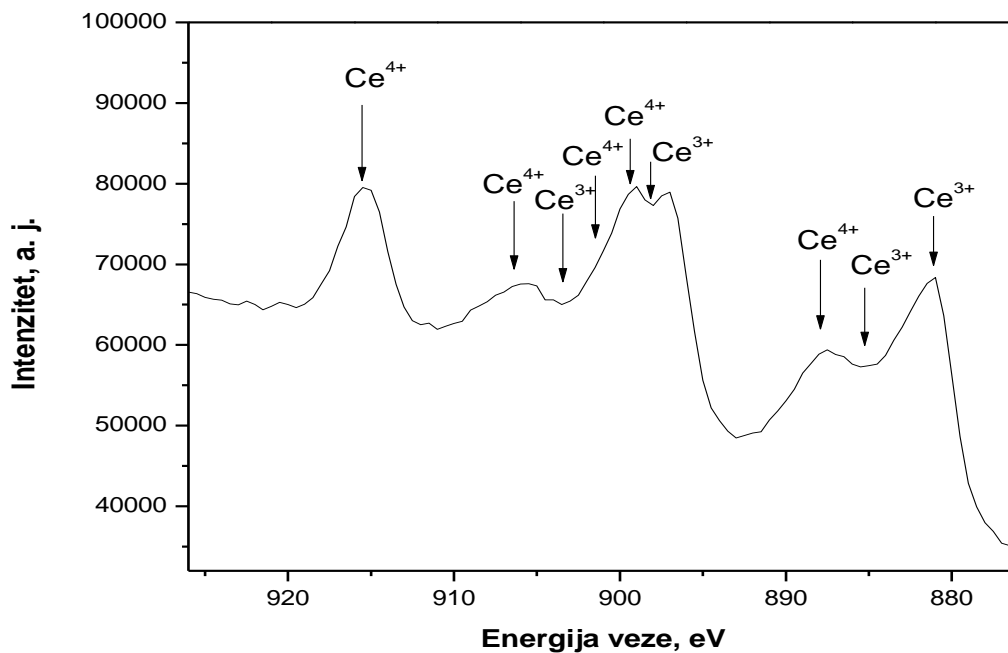
Slika 13. Uporedni prikaz Raman spektara monokristalnog i nanočestičnog CeO₂ [179].

Na slici 13., uticaj veličine čestice na F_{2g} mod čvrste faze Sola CeO₂ 8, ogleda se u pomeranju njegovog položaja približno na 457 cm⁻¹, uz izraženu asimetričnost pika. Pored toga, pojava aktivnog Raman moda drugog reda [52] približno na 598 cm⁻¹ nastaje kao posledica interakcije Ce³⁺ jona i kiseoničnih vakancija. Sa opadanjem veličine kristalita dolazi do povećanja površine koja više nije u ravnoteži sa parcijalnim pritiskom kiseonika iz atmosfere, pri čemu kiseonik napusta rešetku CeO₂ ostavljajući vakanciju i dva elektrona koja se lokalizuju na atomima cerijuma. Kao posledica ovog procesa dolazi do formiranja Ce³⁺ jona i stvaranja novog moda koji odgovara Ce³⁺.

4.1.3. XPS analiza

Prisustvo katjona Ce³⁺ u kristalnoj rešetci čvrste faze sintetisanog sola CeO₂ 8, potvrđeno je XPS analizom. Primenom XPS metode se veoma precizno može odrediti prisustvo Ce³⁺ i Ce⁴⁺ katjona u površinskom sloju uzorka [180, 181]. Karakteristični elektronski pikovi cerijuma 3d 3/2 i 3d 5/2 se nalaze u delu XPS spektra koji odgovara intervalu od 875 do 925 eV.

Na slici 14 prikazan je karakterističan Ce 3d spektar elektronskih pikova, koji potiču od 3d 3/2 i 3d 5/2 spektralnih linija.



Slika 14. Ce 3d XPS spektar čvrste faze sola CeO_2 8

Pikovi na oko 882,9 i $897,2 \pm 0,2$ eV pripadaju Ce 3d 5/2 elektronskom prelazu (Ce^{3+}), dok pikovi na 888,0, 898,0, 902,2, 907,0 i $917 \pm 0,2$ eV potiču od Ce 3d 3/2 elektronskih prelaza (Ce^{4+}). Ostali elektronski pikovi cerijuma kao što su 4p 1/2 i 4p 3/2, nisu uočeni

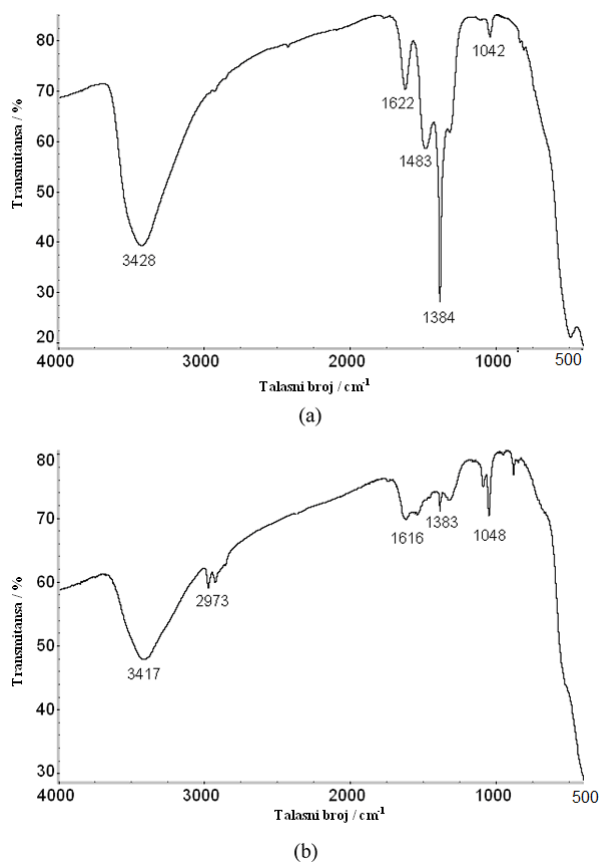
Predstavljeni rezultati XPS analize su u dobroj saglasnosti sa rezultatima Raman analize na osnovu kojih je dokazano prisvo Ce^{3+} jona u u kristalnoj rešetci čvrste faze sintetisanog sola 8.

Kako se većina praktičnih primena CeO_2 bazira na redukciji Ce^{4+} do Ce^{3+} jona, proučavanje zavisnosti svojstava materijala na bazi CeO_2 od veličine čestica postalo je usko povezano sa određivanjem odnosa $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ jona u nanometarskim CeO_2 kristalima. Pokazalo se da je veća koncentracija Ce^{3+} jona zastupljena kod sitnijih nanočestica [179].

4.1.4. IR analiza

Za određivanje vrste veza zastupljenih u čvrstoj fazi CeO_2 korišćena je infracrvena spektroskopija. Iako je nakon sinteze primenjen proces ultrafiltracije, rezultati IR spektroskopije čvrste faze sola 8 sušenog na $105\text{ }^\circ\text{C}$, ukazuju na prisustvo zaostalih nitratnih jona (slika 15a): Pikovi u oblasti talasnih brojeva od 1300 do 1600 cm^{-1} , sa izraženom spektralnom trakom na 1384 cm^{-1} pripisani su ν_3 nitratnim vibracijama [182]. Spektralna traka na 3428 cm^{-1} karakteristična je za hidrosilnu grupu, dok je slabo izražen pik na oko 2300 cm^{-1} pripisan CO_2 iz vazduha. Prisustvo fizički vezane vode potvrđuje pojava trake na 1042 cm^{-1} [182]. Spektralna traka u oblasti $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ pripisna je Ce-O vibracijama. [183].

Hidrosilne grupe i zaostala voda se najčešće detektuju u sveže pripremljenim uzorcima, nezavisno od metode sinteze koja se koristi za dobijanje CeO_2 i dalji termički tretman je neophodan za njihovo otklanjanje. U te svrhe čvrsta faza sola 8 kalcinisana je na $450\text{ }^\circ\text{C}$, i IR rezultati prikazani su na slici 15 b.

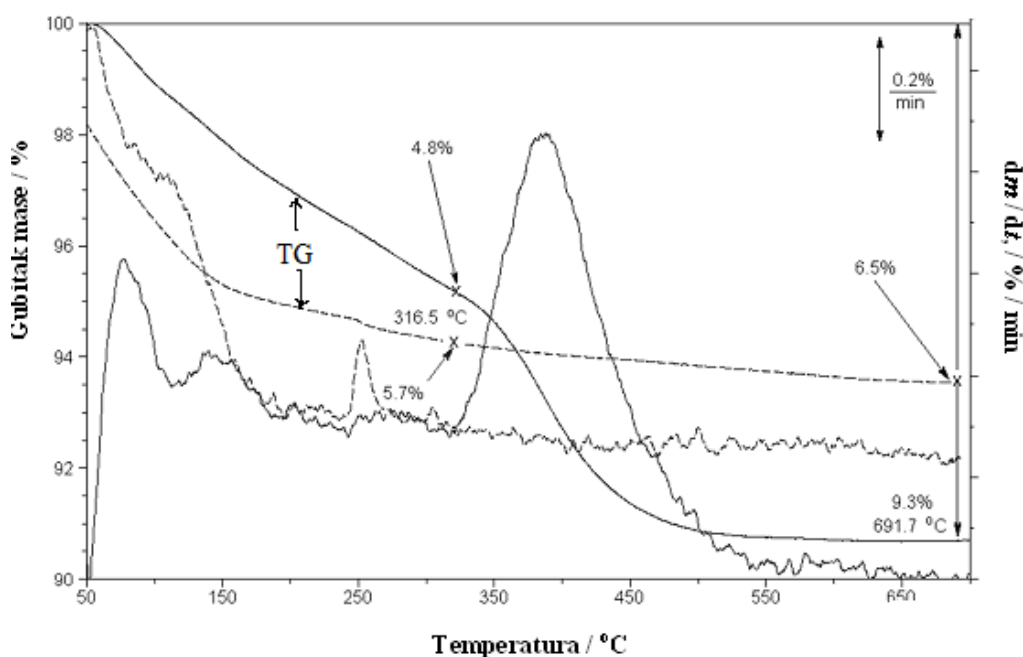


Slika 15. IR spektar čvrste faze sola 8: a) sušenog na $105\text{ }^\circ\text{C}$, i b) kalcinisanog na $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati IR spektra kalcinisanog uzorka sola 8 pokazuju da su pikovi (od 1300 do 1600 cm^{-1}), koji ukazuju na prisustvo zaostalih nitratnih jona u sušenom uzorku na 105 $^{\circ}\text{C}$ kompletno nestali nakon kalcinacije uzorka na 450 $^{\circ}\text{C}$, dok spektralna traka koja je prisutna na 1384 cm^{-1} , i pripada νNO_3 , drastično opada u odnosu na uzorak koji je sušen na 105 $^{\circ}\text{C}$. Takođe, intenzitet pikova, pripisanih hidroksilnim grupama i vezanoj vodi, se značajno smanjio. Da bi se potvrdilo prisustvo zaostalih nitratnih jona i vode u osušenom uzorku urađena je termogravimetrijska analiza.

5.1.5. Termogravimetrijska analiza

Uporedne TG–DTG krive čvrste faze sola 8 sušenog na 105 $^{\circ}\text{C}$ i kalcinisanog na 450 $^{\circ}\text{C}$ prikazane su na slici 16:



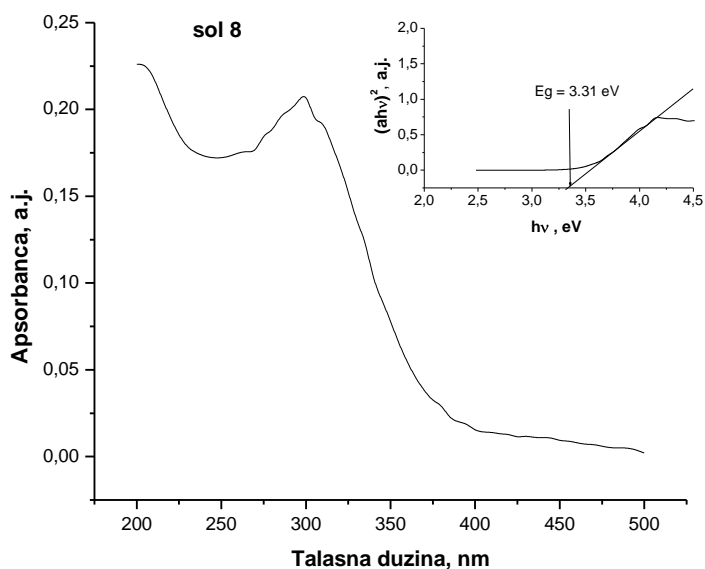
Slika 16. Termalna analiza čvrste faze sola 8: puna linija- uzorak sušen na 105 $^{\circ}\text{C}$, isprekidana linija– uzorak kalcinisan na 450 $^{\circ}\text{C}$.

U slučaju sušenog uzorka (puna linija na dijagramu), gubitak mase nije uočen tokom procesa uravnotežavanja na 50 $^{\circ}\text{C}$. Ukupan gubitak mase do 690 $^{\circ}\text{C}$ je oko 9,3 % i sastoji se od dve dobro definisane oblasti. Do minimuma DTG krive (kriva dobijena diferenciranjem) na 315 $^{\circ}\text{C}$ oko polovina od ukupne količine vode (4,8 %) ispari. Daljim zagrevanjem do 500 $^{\circ}\text{C}$ odigrava se proces koji je praćen gubitkom mase od ~

4,5%. Može se pretpostaviti da dolazi do razgradnje nitratnih jona. Kalcinisan uzorak je higroskopan i njegov gubitak mase na sobnoj temperaturi iznosi oko 1,3 %. Ukupan gubitak mase na 315 °C, uključujući gubitak površinski vezane vode, iznosi 5,7 %. Na višim temperaturama, gubitak mase je veoma mali, tako da ukupan gubitak mase na 690 °C iznosi 6,5 % što je manje za 2,8 % nego u slučaju nekalcinisanog uzorka. Razlika u ukupnom gubitku mase je rezultat prethodne kalcinacije uzorka na 450 °C, tokom koje su uklonjeni nitrati joni, pa se na TG krivoj kalcinisanog uzorka ne uočava gubitak mase u temperaturnom intervalu od 315-450 °C usled razgradnje nitrata. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima IR analize.

4.1.6. UV –VIS analiza

Kako optička svojstva karakterišu međuzonske elektronske prelaze u materijalu, za određivanje vrednosti energetskog procepa CeO_2 snimljeni su UV –VIS apsorpcioni spektri solova CeO_2 . Na slici 17 prikazan je UV- VIS spektar sola 8.



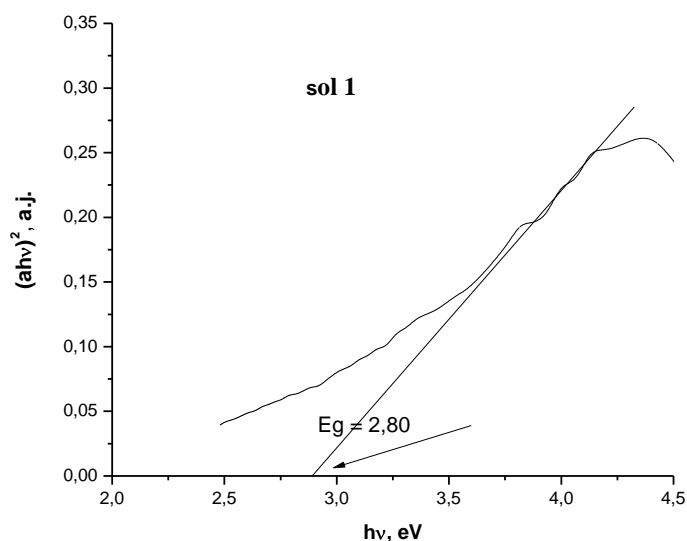
Slika 17. UV vidljivi apsorpcioni spektar sola 8. Detalj: Određivanje direktnog energetskog procepa: $(ahv)^2$ u funkciji energije, $h\nu$.

Nanočestice sola 8 pokazuju veliku apsorpciju u oblasti ispod 400 nm talasne dužine sa dobro definisanim apsorpcionim maksimumom na talasnoj dužini od 300 nm.

Teorijske analize [184] pokazuju da se minimalna energija direktnog elektronskog prelaza dobija produžavanjem strmog dela zavisnosti kvadrata koeficijenta apsorpcije, kako je to prikazano na slici 17 u gornjem desnom uglu.

Vrednost energetskog procepa sola cerijum (IV)-oksida se može dobiti linearnom ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka apsorpcije direktnim prelaskom na jednačinu 17 koja definiše Tauc-ov model za određivanje energetskog procepa kristalnih materijala.

Važno je istaći da veličina kristalita ima značajnu ulogu u poboljšanju optičkih osobina materijala. Shodno tome, određena vrednost energetskog procepa za sol 8, veličine kristalita 5,7 nm (tabela 4), iznosi $E_g = 3,31$ eV, dok je za sol 1, veličine kristalita 8,6 nm (tabela 4), ta vrednost $E_g = 2,80$ eV, slika 18.



Slika 18. Određivanje energetskog procepa CeO_2 sola 1 iz položaja minimalne energije direktnog prelaza.

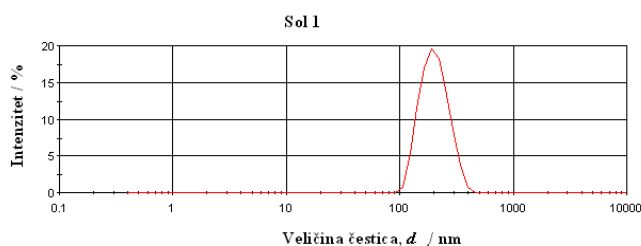
Očekivano, dobijene vrednosti direktnog energetskog procepa rastu sa smanjenjem veličine kristalita. Pregledom literaturnih podataka za vrednosti energetskog procepa nanočestičnog CeO_2 prikazanih u tabeli 5, može se zaključiti da su rezultati dobijeni ovim istraživanjem u dobroj saglasnosti sa podacima iz literature.

Tabela 5. Direktne vrednosti energetskog procepa nanočestičnog cerijum(IV)-oksida dobijenog različitim metodama sinteze

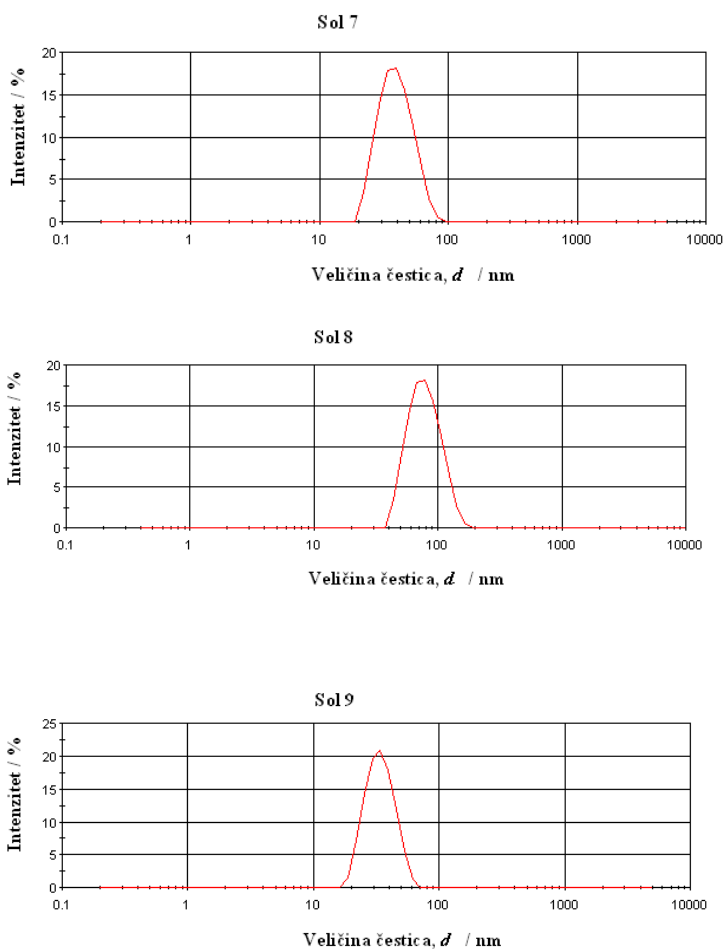
Metode sinteze	Veličina kristalita, nm	E_g , eV	Literatura
Hidrotermalna hidroliza	4,6	3,31	185
	8,6	2,80	
Autodisperzija (RAD process, eng.)	4,1	3,42	186
	5,8	3,37	
Mikroemulzijska Sinteza	2,6	3,44	187
	4,1	3,48	
Sonoheмиjska sinteza	3,6	3,03	188
	3,3	3,68	
Hidrotermalna hidroliza	1,8	3,7	189
Mikroemulzijska sinteza	3,7	3,31	190
Hidrotermalna sinteza	9,9	3,28	191
Solvotermalna sinteza	8,5	2,7	192
Mikrotalasna sinteza	7,2	3,48	193
	5,1	5,16	
	4,9	5,33	
Mikrotalasna sinteza	6,45	3,48	194
Metoda raspršivanja	-	2,53	195
Metoda Elektroforetsko deponovanja	-	3,07	196

4.1.7. Određivanje raspodele veličina čestica solova CeO₂

Za određivanje veličina i raspodele veličina čestica cerijum(IV)-oksida DLS metodom korišćeni su pripremljeni solovi: 1, 7, 8 i 9, tabela 2. Na slici 19 prikazana je raspodela veličina čestica po intenzitetu za sol 1 koji je dobijen iz cerijum(IV)-sulfata, dok su uporedne raspodele veličine čestica za solove 7, 8 i 9 dobijenih iz cerijum(IV)-nitrata prikazane na slici 20.



Slika 19. Raspodela veličine čestica sola 1.



Slika 20. Raspodela veličina čestica solova a) 7, b) 8 i c) 9

U zavisnosti od vrste i koncentracije soli, kao i koncentracije kiseline iz koje je dobijen sol CeO_2 , prosečne vrednosti hidrodinamičkih prečnika čestica, određene DSL metodom, iznosile su: za sol 1 $d_{\text{sr}} = 198$ nm, a za solove 7, 8 i 9 $d_{\text{sr}} = 37, 71$ i 65 nm, redom. Raspodela veličina čestica kod svih solova je monomodalna. Podaci dati za d_{sr} predstavljaju prosečne vrednosti od 10 merenja za sve merene uzorke solova.

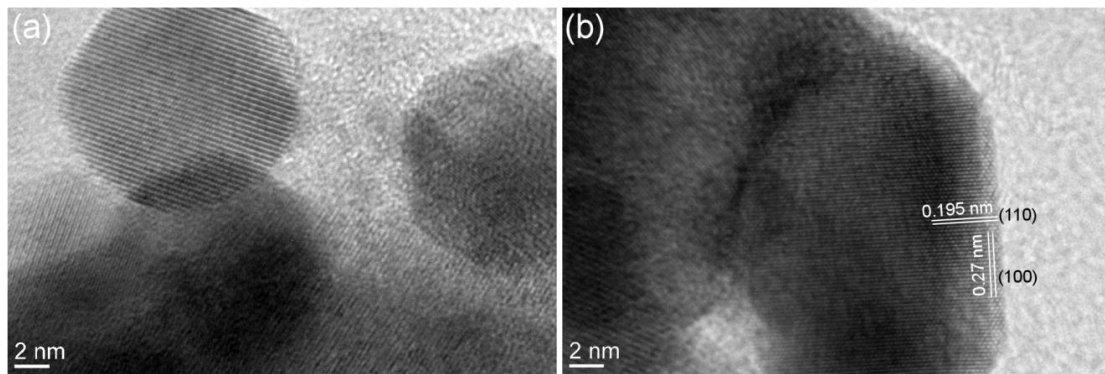
Dobijeni rezultati pokazuju da se veličina čestica menja promenom vrste i koncentracije reaktanta. Tako su npr. čestice uniformne raspodele veličina čestica, prečnika 37 nm (sol 7), dobijene pri višim koncentracijama cerijum(IV)-nitrata, dok se sa smanjenjem koncentracije soli cerijuma i kiseline po pravilu dobijaju krupnije čestice.

Uočeno je da veličina čestica zavisi od prisustva drugih anjona u disperznoj sredini. Prisustvom sulfatnih jona u disperznoj sredini dobijaju se krupnije čestice. U skladu sa tim, najveća vrednost prečnika čestica dobijena je za sol 1, 198 nm. Pretpostavlja se da sulfatni kompleksi cerijuma uzimaju učešće kao intermedijari u procesu nastajanja čestica.

Kako je veličina kristalita računatih iz XRD merenja (tabela 4) značajno manja od vrednosti prečnika čestica izmerenih DSL metodom, pretpostavlja se da je u solovima došlo do aglomeracije primarnih čestica, odnosno kristalita. Aglomeracija je posledica smanjenja slobodne površine čestica, odnosno smanjenja slobodne energije i dostizanja termodinamički stabilnijeg stanja [173]. Da bi se potvrdila ova pretpostavka dodatno su urađena ispitivanja visoko-rezoluciono transmisiono elektronskom mikroskopijom.

4.1.8. Visoko-rezoluciono transmisiono elektronska mikroskopija

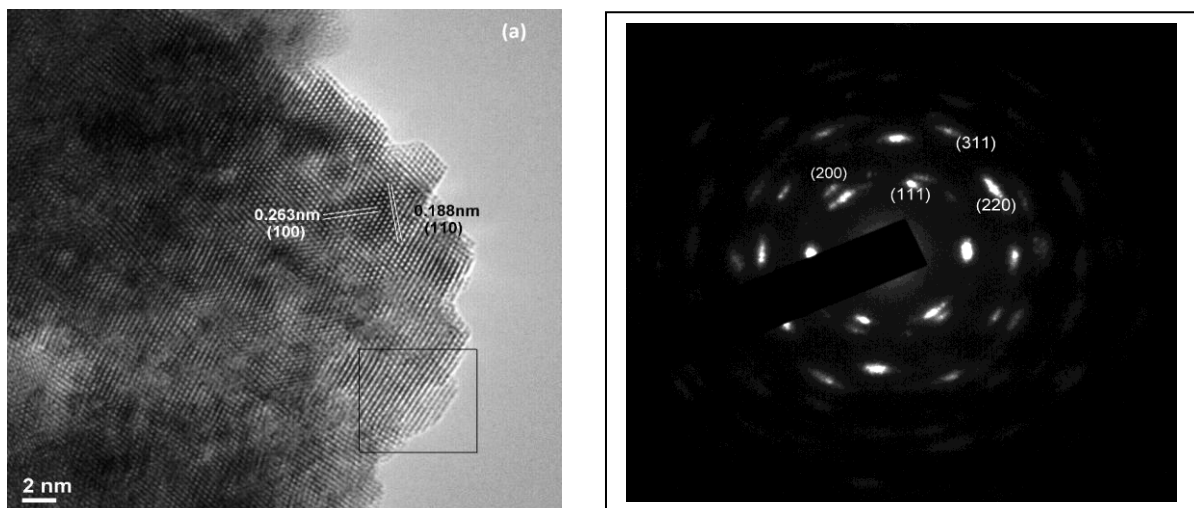
Veličina nanočestica i kristalna struktura CeO_2 određena je pomoću visoko rezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa. Na slici 21 prikazane su mikrografije čvrste faze nanočestičnog sola 1.



Slika 21. a) HRTEM mikrografija nanočestičnog sola 1, b) HRTEM mikrografija nanokristalita CeO_2 sa spoljašnjom (100) ravni koja odgovara kubnom CeO_2 .

Na HRTEM mikrografijama se uočavaju individualni kristali, čija je prosečna veličina određena direktnim merenjem dimenzija nekoliko kristala na HRTEM mikrografiji. Dobijena vrednost veličine kristala je u dobroj saglasnosti sa veličinom kristala od 8,6 nm [185], koja je dobijena iz XRD dijagrama korišćenjem Scherrer-ove jednačine (jednačina 16) Međutim, može se primetiti da se nanostrukturni CeO_2 sastoji od različito orijentisanih manjih jedinica (sl. 21.b.), što ukazuje na polikristalnu strukturu cerijum(IV)-oksida. Udaljenost od 0,275 nm i 0,195 nm između susednih ravni rešetke odgovara (100) i (110) ravnima kubne rešetke CeO_2 .

Slika 22 pokazuje HRTEM mikrografiju čvrste faze nanočestičnog sola 8 i odgovarajuću elektronsku difrakciju.



Slika 22. a) HRTEM mikrografija nanočestičnog sola 8, b) odgovarajuća elektronska difrakcija

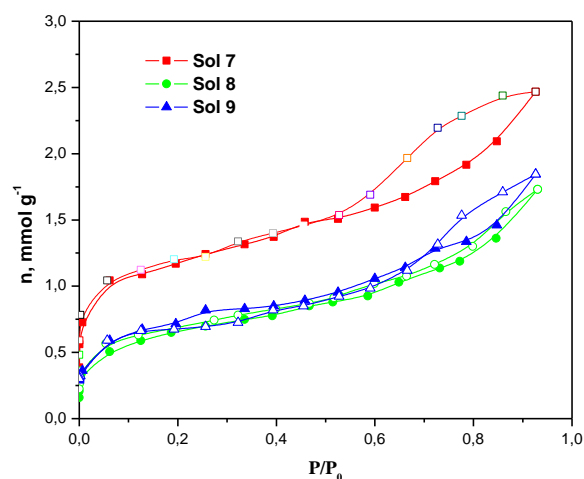
Elektronska difrakcija prikazana na slici 22.b potvrdila je formiranje visoko polikristalnog CeO₂, sa kristalnom strukturom koja odgovara kubnoj fluoritnoj strukturi. Ovo je u dobroj saglasnosti sa podacima iz literature [197-199]. Slična polikristalna priroda kao kod nanočesticnog sola 1, može se uočiti i kod sola 8 (slika 22.a.). Pored toga, HRTEM analizom utvrđeno je formiranje nanokristalita koji su orijentisani duž (100) i (110) ravni dok veličina kristalita sola 8 iznosi 4,4 nm, što je potvrđeno i XRD analizom, gde je dobijena slična vrednost, odnosno izračunata vrednost prečnika kristalita čvrste faze sola 8 iznosi 5,7 nm. [185].

Kao što se može videti sa HRTEM mikrografija evidentno je da većina čestica ima dobro definisan poliedarski oblik što je u saglasnosti sa podacima iz literature za nanočestični CeO₂ (3-10 nm) [197, 200], gde dominira oblik zarubljenog oktaedra koji je okružen (100) i (111) spoljašnjim ravnima (pljosnima).

Takođe, rezultati istraživanja pojedinih autora koji se odnose na sintezu nanočestičnog cerijum(IV)-oksida metodama obrnute micelarne sinteze [201], hidrotermalnim postupcima [197, 171] i drugim mokrim postupcima hemijske sinteze [202], su u saglasnosti sa rezultatima prikazanim ovim istraživanjem a odnose se na određivanje morfologije nanočestičnog CeO₂.

4.1.9. Određivanje specifične površine i raspodela veličine pora – BET metoda

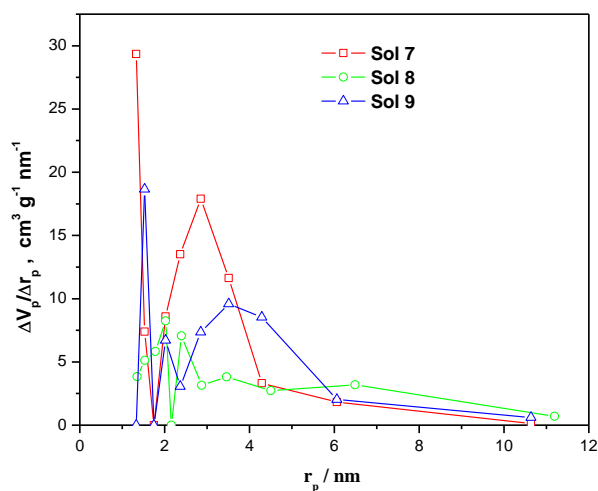
Adsorpciono–desorpcione izoterme azota, na –196 °C, za čvrste faze solova 7, 8 i 9, prikazane su na slici 23. Prema IUPAC klasifikaciji [203] oblik dobijenih izoterma pripada tipu IV. Karakteristika ovakvih izoterma je da imaju uočljivu histereznu petlju, koja je karakteristična za mezoporozne materijale.



Slika 23. Izoterme adsorpcije azota čvrste faze solova 7, 8 i 9, predstavljene kao zavisnost količine adsorbovanog N₂ od relativnog pritiska. (Puni simboli predstavljaju adsorpciju, a prazni desorpciju azota).

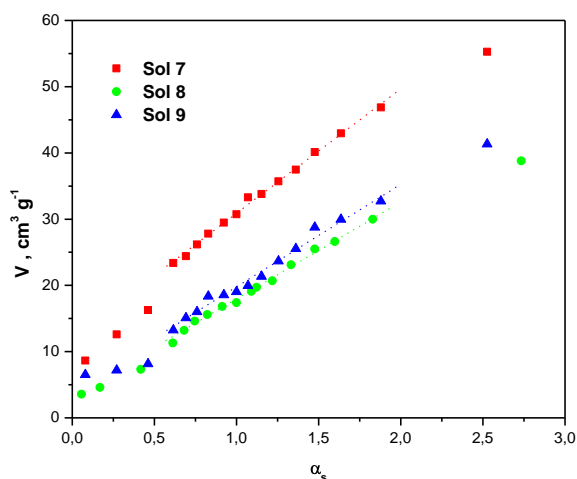
Na osnovu prikazanih izoterma izračunata je specifična površina uzoraka S_{BET} , primenom BET jednačine (jednačina 18).

Na slici 24 prikazane su raspodele veličina pora čvrste faze solova 7, 8 i 9 CeO₂ uzoraka, dobijene na osnovu desorpcionih izoterma. Sa dijagrama se vidi da je raspodela pora bimodalna (mikro i mezopore) za sve uzorke. Udeo mezopora je sličan kod sva tri uzorka, dok je količina mikropora najveća kod sola 7. Poluprečnici pora se kreću u opsegu od ≈ 2 do 11 nm.



Slika 24. Raspodela veličina pora čvrste faze solova 7, 8 i 9.

α_s dijagrami, dobijeni na osnovu izoterme adsorpcije azota su prikazani na slici 25. Iz nagiba prave (u delu srednjih vrednosti α_s regiona) izračunata je površina mezopora uključujući i doprinos spoljašnje površine (S_{meso}), dok je zapremina mikropora (V_{mic}) određena na osnovu njenog odsečka.



Slika 25. α_s -krive za čvrstu fazu solova 7, 8 i 9 uzoraka.

Vrednosti parametara dobijenih primenom BET jednačine kao i BJH metode (S_{BET} , S_{mezo} , S_{mic} , V_{mic}) čvrste faze sintetisanih solova CeO_2 su prikazane u tabeli 6.

Tabela 6. Parametri poroznosti čvrste faze solova CeO_2 .

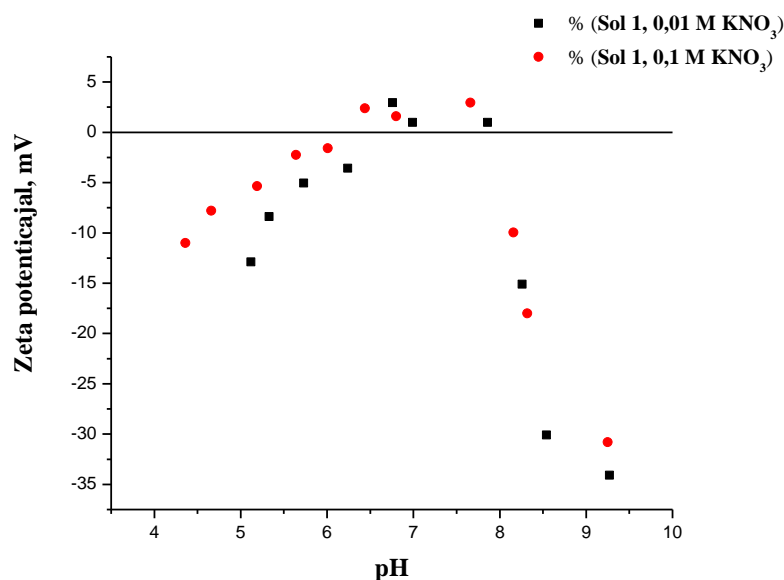
Uzorak	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	$S_{meso}, m^2 g^{-1}$	$S_{mic}, m^2 g^{-1}$	$V_{mic}, cm^3 g^{-1}$
sol 7	92	52	40	0,019
sol 8	51	40	11	0,005
sol 9	58	42	4	0,007

Iz rezultata prikazanih u tabeli 6 može se zaključiti da specifična površina svih uzoraka dominantno potiče od površine mezopora. Takođe, vrednosti specifične površine mogu se dovesti u vezu sa veličinom čestica solova CeO_2 . Naime, sa smanjem veličine čestica raste specifična površina CeO_2 . Tako su vrednosti specifične površine i velične čestica CeO_2 za solove 8 i 9 ($d_{sr} = 71$ i 65 nm, redom) veoma slične, dok je najveća specifična površina CeO_2 izmerena kod sola 7 čiji je $d_{sr} = 37$ nm.

Upravo zbog najveće vrednosti specifične površine sol 7 je dalje korišćen u cilju poboljšanja osobina dehidriranja MgH_2 , odnosno CeO_2 je korišćen kao katalizator za reakciju dehidriranja MgH_2 (poglavlje 4.4).

4.1.10. Određivanje izoelektrične tačke sola cerijum (IV) oksida

Da bi se odredila površinska svojstva sintetisanih solova određivana je vrednost elektrokinetičkog potencijala pri različitim pH vrednostima. Zeta potencijal, ζ , sola 1, određen je na temperaturi od 25 °C pri različitim koncentracijama vodenog rastvora KNO_3 . Dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 26.

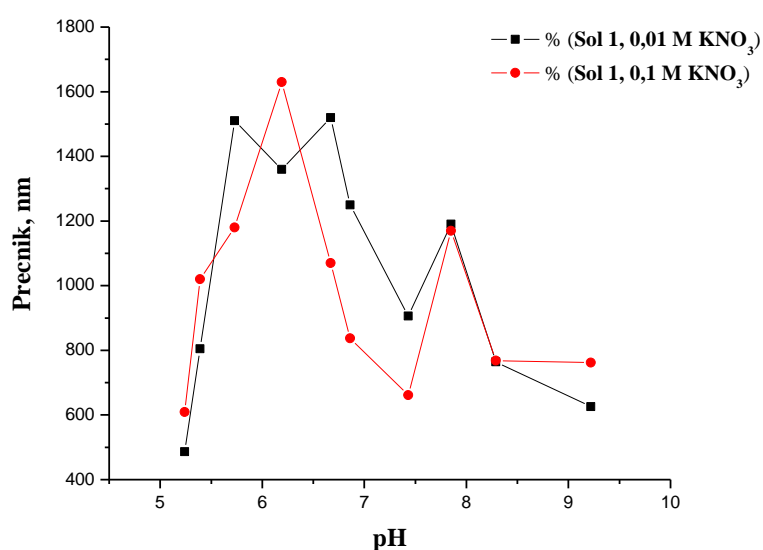


Slika 26. Zavisnost zeta potencijala sola 1, u funkciji pH i koncentracije KNO_3

U slučaju sola 1, dobijenog iz $Ce(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$ prekursora, uprkos pažljivo izvedenom procesu ultrafiltracije nije došlo do potpunog uklanjanja SO_4^{2-} jona iz disperzije. Titracija je započeta na $pH \approx 4$ i vršena je dodavanjem malih količina 0,1M KOH. Pri pH vrednostima $pH < 6,3$, površina cerijum(IV)-oksida trebalo bi da bude pozitivno naelektrisana ($CeOH_2^+$, u skladu sa jednačinom 12), ali zbog specifične adsorpcije SO_4^{2-} jona površina je negativno naelektrisana, usled čega i vrednost ζ potencijala u toj oblasti ima negativnu vrednost. U oblasti $6,3 < pH < 7,8$, sulfatni joni koji su se nalazili na površini CeO_2 bivaju zamenjeni amfoternim hidroksilnim

grupama (OH), a vrednost ζ potencijala postaje pozitivna. Na površini čvrste faze CeO₂ daljim dodavanjem OH⁻ jona u oblasti $pH > 7,8$ dolazi do deprotonovanja OH grupa i vrednost ζ potencijala ponovo dobija negativnu vrednost (CeO⁻). Dobijena vrednost izoelektrične tačke, pri kojoj je zeta potencijal jednak nuli za sol 1 iznosi $pH_{iet} = 7,8$.

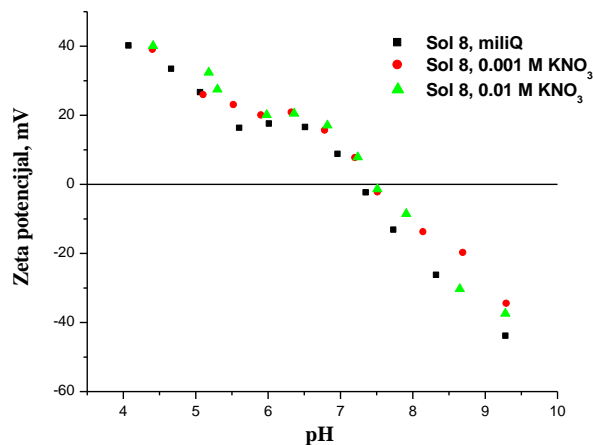
Istovremeno sa određivanjem zeta potencijala, odnosno izoelektrične tačke, određena je i promena prečnika čestica sola 1 u funkciji pH (slika 27).



Slika 27. Zavisnost prečnika čestica sola 1 u funkciji pH.

Dobijeni rezultati pokazuju da prečnik čestica raste sa porastom pH rastvora, odnosno dolazi do aglomeracije čestica, i da svoj prvi maksimum čestice dostižu pri $pH \approx 6,3$. Daljim porastom pH vrednosti čestice postaju pozitivno naelektrisane, odnosno količina adsorbovanih SO₄²⁻ jona na površini CeO₂ se smanjuje, kao i prečnik čestica. Drugi maksimum prečnika čestica dobijen je pri $pH = pH_{iet}$ ($pH_{iet} = 7,8$), za obe ispitivane koncentracije elektrolita, što ukazuje na koagulaciju CeO₂ sola pri navedenim pH vrednostima.

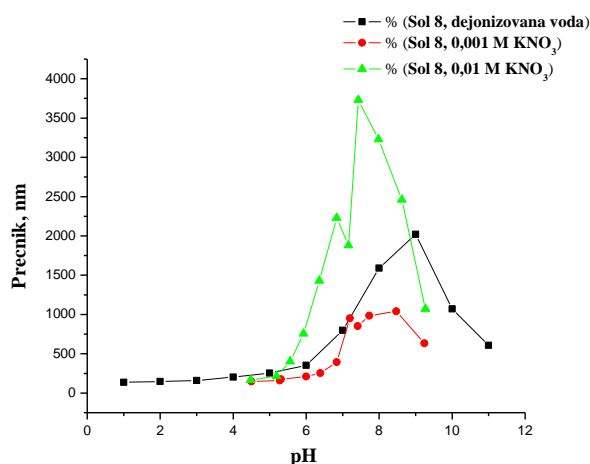
Na slici 28. prikazana je zavisnost zeta potencijala sola 8, u funkciji pH na temperaturi od 25 °C, pri različitim koncentracijama vodenog rastvora KNO₃.



Slika 28. Zavisnost zeta potencijala sola 8 u funkciji pH.

Titracija je započeta u kiseljoj sredini ($pH \approx 4$), gde je površina CeO_2 pozitivno naelektrisana i vrednost zeta potencijala ima pozitivan znak. Sa porastom pH vrednosti zeta potencijal opada i jedinstveni presek krivih sa X-osom pojavljuje se pri $pH = 7,8$ ($\zeta = 0$), što ujedno predstavlja izoelektričnu tačku cerijum(IV)-oksida. Dobijeni rezultat je u dobroj saglasnosti sa gore navedenim rezultatima za sol 1, i potvrđuje da vrednost izoelektrične tačke CeO_2 predstavljenog u ovom istraživanju, nezavisno od prekursora, iznosi $pH_{iet} = 7,6 \pm 0,2$.

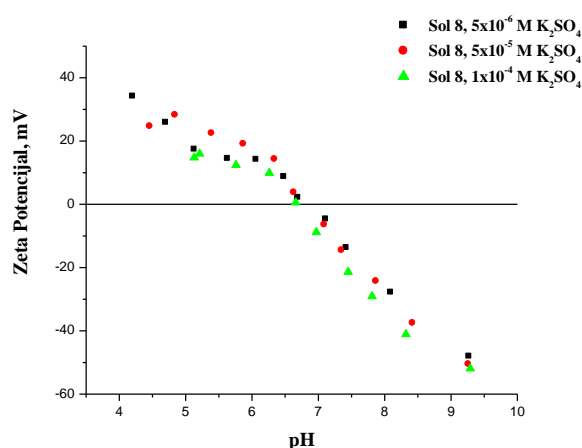
Rezultati dobijeni prilikom određivanja promene prečnika čestica CeO_2 sola 8 u funkciji pH, pri različitim koncentracijama vodenog rastvora KNO_3 , prikazani su na slici 29:



Slika 29. Zavisnost prečnika čestica sola 8 u funkciji pH

Evidentno je da sa porastom pH vrednosti rastvora dolazi do povećanja prečnika čestica CeO_2 , dok se pojava brzog rasta prečnika, odnosno aglomeracije, uočava pri pH vrednostima koje su blizu vrednosti izoelektrične tačke. Iz ovih rezultata se takođe može uočiti da je aglomeracija u funkciji jonske jačine vodenog rastvora KNO_3 , odnosno prečnik čestica CeO_2 raste sa porastom koncentracije elektrolita, čak i pri nižim pH vrednostima. Ovakvo ponašanje se može pripisati smanjenju debljine difuznog dela dvojnog električnog sloja oko čestica cerijum(IV)-oksida, kao i jačom interakcijom između NO_3^- jona i čestica CeO_2 u koncentrovanijem rastvoru.

Kako bi se utvrdio uticaj SO_4^{2-} jona na vrednost izoelektrične tačke CeO_2 određena je vrednost zeta potencijala sola 8 u funkciji od pH , pri različitim koncentracijama vodenog rastvora K_2SO_4 , slika 30.

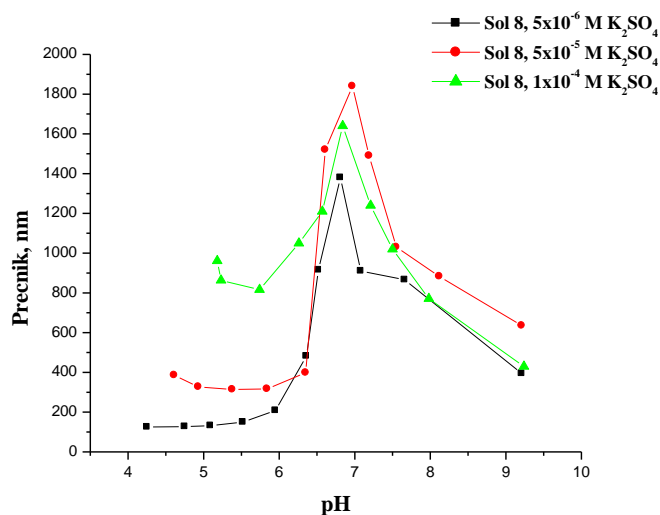


Slika 30. Zavisnost zeta potencijala sola 8, u funkciji pH pri različitim koncentracijama K_2SO_4 rastvora

Kao što se vidi sa dijagrama uticaj SO_4^{2-} jona na vrednost izoelektrične tačke CeO_2 je značajan. Dobijeni rezultati pokazuju da specifična adsorpcija sulfatnih jona pomera izoelektričnu tačku prema nižim vrednostima pH , odnosno vrednost pH_{iet} opada sa porastom koncentracije SO_4^{2-} i ukazuje na specifičnu adsorpciju sulfatnih jona na pozitivno naelektrisanu CeO_2 površinu. Ovaj fenomen dovodi do toga da je potrebna veća koncentracija vodoničnih jona (H^+) da bi se dobila elektroneutralna površina. Vrednost izoelektrične tačke sola 8 pri različitim koncentracijama K_2SO_4

rastvora iznosi $pH_{iet} = 6,7$. Prema dosadašnjim saznanjima ne postoje literaturni podaci o uticaju SO_4^{2-} jona na vrednost izoelektične tačke CeO_2 .

Na slici 31 prikazana je zavisnost prečnika čestica sola 8 u funkciji pH, pri različitim koncentracijama K_2SO_4 rastvora.



Slika 31. Zavisnost prečnika čestica sola 8 u funkciji pH, pri različitim koncentracijama K_2SO_4 rastvora

Kako je titracija je započeta u kiseloj sredini, čestice CeO_2 su bile pozitivno neelektrisane i shodno tome disperzija je bila stabilna. Promena veličine prečnika čestica je očekivana, odnosno, prečnik raste sa porastom pH vrednosti disperzije i dostiže svoj maksimum pri pH vrednosti $pH_{iet} = 6,7$. Sa slike 31 takođe se može uočiti da je prečnik aglomerisanog CeO_2 sola u funkciji jonske jačine K_2SO_4 rastvora, odnosno prečnik čestica CeO_2 raste sa porastom koncentracije elektrolita.

U tabeli 7 poređene su vrednosti izoelektičnih tačaka dobijenih u ovom radu sa podacima izoelektičnih tačaka (pH_{iet}) iz literature, zajedno sa literaturnim vrednostima tačaka nultog naelektrisanja (pH_{inn}).

Tabela 7. Literaturne vrednost izoelektrične tačke (pH_{iet}) i tačke nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) za različite uzorke CeO_2 .

CeO₂ uzorak	Metoda	Elektrolit	pH_{iet}	pH_{tnn}	Literatura
Sol 1	Malvern Zeta sizer Nano	KNO ₃	7,8	-	185
Sol 8		KNO ₃	7,5	-	
Sol 8		K ₂ SO ₄	6,7	-	
Mikrotalasna sinteza iz Ce(NO ₃) ₃	Zeta sizer Nano - ZS	Etilen glikol	4,12	-	193
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃	Malvern nano ZS-90	-	4,43	-	204
Tizox 99.9% CeO ₂ (Der- wey)	DT 1200 ac.	NaCl 0,0M	5,8	-	205
		0,1	6,8	-	
		0,5	8,6	-	
Sintetički	Electroforeza	-	~ 8,7	-	206
Sintetički cerianit	Brookhaven Zeta PALS	-	8,1	-	207
Dobijen iz Ce(IV)- diamonijumnitrata	Electroacoustic DT 1200	-	11,2	-	208
Hidrolizom iz Ce(NO ₃) ₃	Electroforeza	-	6,2	-	209
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃ u urei	Malvern zetamaster	NaCl	7,3	-	210
Termalnom dekompozicijom CeCl ₃ Komerrijalni (Aldrich)	Potenciom. Titrac.	KNO ₃	-	8,1	211
		KNO ₃	-	8,0	
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃ sol. u					

voda / metanol					
100 % voda	DLS, Malvern	-	6,5	-	212
33 % metanol		-	5,8	-	
67 % metanol		-	7,6	-	
Hydroliza Ce(IV) sulfata	titracija	NaCl	-	7,6	213
Hidrolizom Ce(IV) sulfata,					
sol A	Pen Kem System 3000	NaNO ₃	5,9	-	214
sol B			6,1	-	
sol C			5,2	-	
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃	titracije	NaClO ₄	-	8,6	215
Kalcinacijom Ce(NO ₃) ₃ na 800 ⁰ C	Masena titracija	NaNO ₃	-	7,1	216
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃	Spear-tim semisolid electrode	NaNO ₃	6,5	-	217
Precipitacijom	batch equil.	NaCl	-	6,5	218
Precipitacijom iz Ce(NO ₃) ₃ u amonijaku	Malvern Zetas. Nano ZS	-	4,4	-	219
Komercijalni dopirani CeO ₂	Malvern Zeta sizer Nano ZS	Voda	7	-	220

Prema podacima predstavljenim u tabeli 7 sve vrednosti za pH_{tnn} i pH_{iet} nalaze se u opsegu od 4,4 do 8,1, osim u jednom slučaju gde je $pH_{\text{iet}} = 11,2$. Glavni razlozi za ove razlike nalaze se u korišćenju različitih materijala, tehnika sinteze, kao i eksperimentalnih uslova. Pored toga, korišćeni su i različiti pozadinski elektroliti.

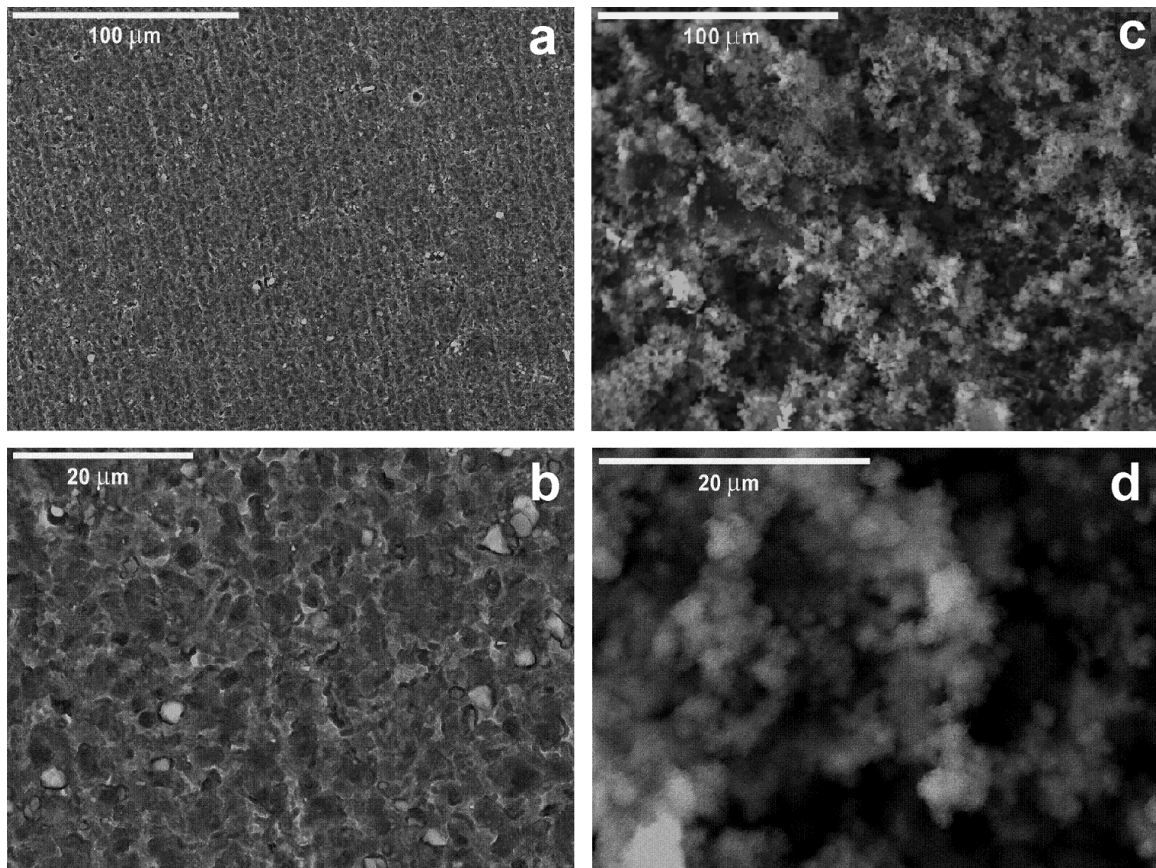
4.2. Primena CeO₂ sola u zaštiti aluminijuma od korozije prevlakom

U ovom odeljku dati su rezultati ispitivanja mogućnosti zaštite aluminijuma od korozije prevlakama na bazi cerijum(IV)-oksida. Preliminarno je ispitana koroziona stabilnost aluminijuma prevučenog CeO₂ prevlakom u manje agresivnoj sredini (0,03 mas. % vodeni rastvor NaCl). Pošto je prevlaka pokazala veoma postojanom da bi se simulirali realni uslovi, uzorci su bili izloženi delovanju i agresivnijeg korozionog agensa (3 mas. % vodeni rastvor NaCl).

4.2.1. Izlaganje površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO₂ rastvoru NaCl koncentracije 0,03 mas %

4.2.1.1. Morfologija površine aluminijuma i aluminijuma sa CeO₂ prevlakom

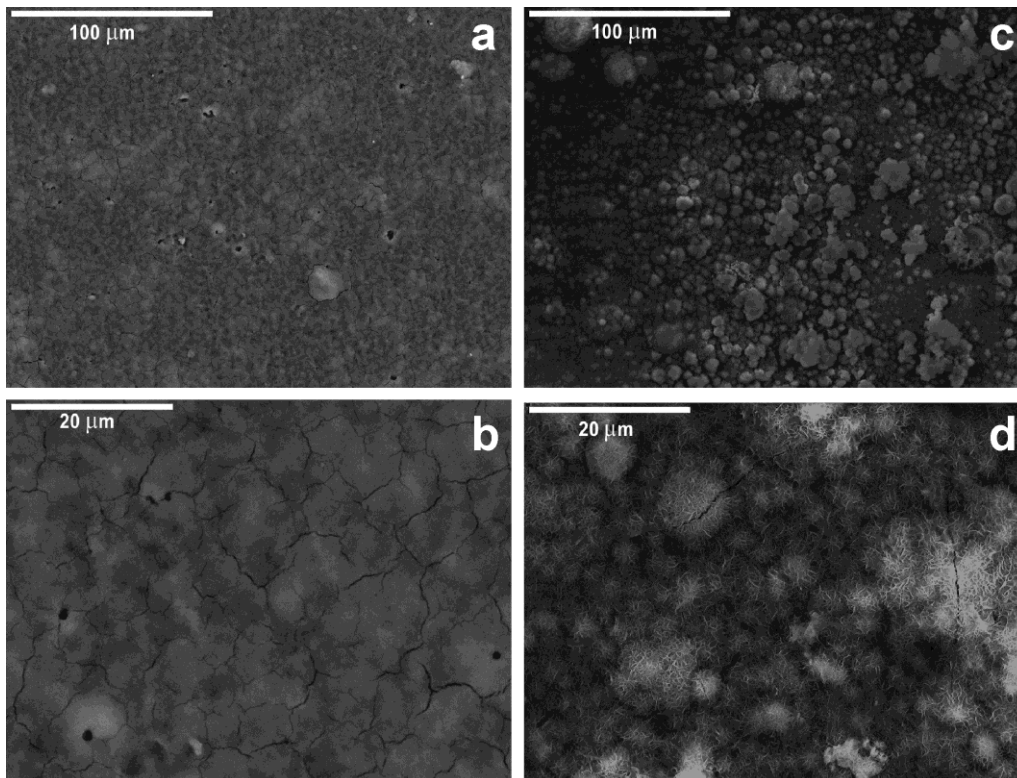
Kako bi se detaljno ispitala uloga morfologije CeO₂ prevlake u zaštiti aluminijuma od korozije, SEM merenja su izvršena na uzorcima Al sa prevlakom i bez nje, pre i posle njihovog izlaganja korozivnoj sredini. Na slici 32 prikazane su mikrografije uzoraka površine aluminijuma pripremljene za nanošenje prevlake (u daljem tekstu Al uzorak) pre i posle izlaganja vodenom rastvoru 0,03 mas % NaCl.



Slika 32. SEM mikrografije Al uzorka pre (a i b) i posle (c i d) izlaganja 0,03 mas. % NaCl.

Nakon pripreme površine aluminijuma koja podrazumeva mehaničko poliranje i odmašćivanje, na mikrografijama (sl. 32a i b) se uočava uniformna površina Al uzorka. Nakon izlaganja uzorka korozionoj sredini, površina (sl. 32.c i 32.d) postaje znatno rapavija i na njoj se mogu uočiti zrna mikronskih veličina. Polazna homogena površina Al je razorena i dolazi do formiranja novog sloja od proizvoda korozije.

Tipični mikroskopski izgled prevlake od cerijum(IV)-oksida nanete na površinu aluminijuma (u daljem tekstu Al/CeO₂ uzorak) prikazan je na slici 33.



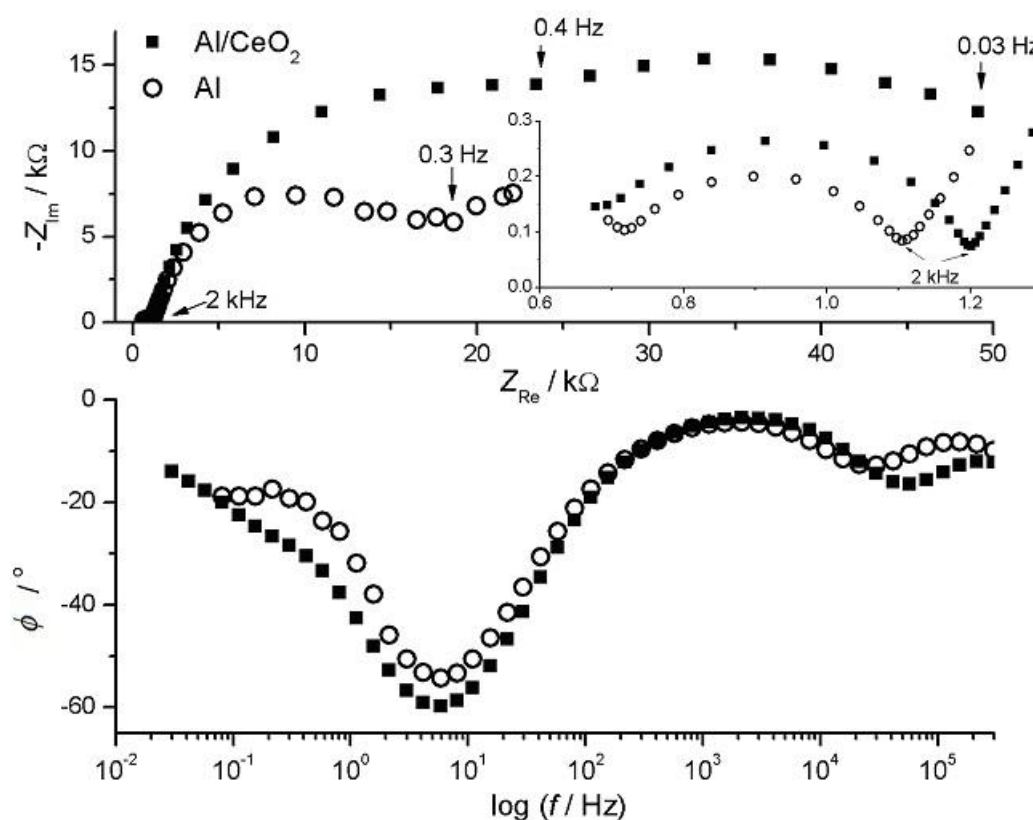
Slika 33. SEM mikrografije Al/CeO₂ uzorka pre (a i b) i posle (c i d) izlaganja 0,03 mas % NaCl.

Na površini CeO₂ prevlake primećene su uske pukotine uz sporadičnu pojavu manjih šupljina (sl. 33.a i b). Nije uočeno odvajanje ili ljuštenje prevlake od metalne podloge ni pre ni nakon izlaganja uzorka korozionoj sredini (sl. 33.c i d). Pukotine su tipične za nešto deblje zaštitne prevlake i posledica su naprezanja indukovanih u prevlaci tokom procesa njenog sušenja. SEM mikrografije površine prevlake nakon izlaganja 0,03 mas % NaCl pokazuju prisustvo proizvoda korozije u obliku aglomerata (sl. 33.c i d). Može se primetiti da aglomerati ravnomerno prekrivaju površinu i da se sastoje od zrna mikronskih veličina vlaknaste structure (sl. 33.d).

4.2.1.2. Koroziono ponašanje Al i Al/CeO₂ uzoraka

Spektroskopija elektrohemijske impedancije korišćena je za uporedno ispitivanje korozionih karakteristika površine Al (referentni uzorak) i površine Al sa CeO₂ prevlakom. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je u kojoj meri CeO₂ prevlaka utiče na poboljšanje korozione stabilnosti Al površine.

Oba uzorka (referentni uzorak i Al/CeO₂ uzorak) su izlagana dejstvu 0,03 mas. % vodenog rastvora NaCl tokom produženog vremenskog perioda. Impedansni podaci, registrovani za referentni i Al/CeO₂ uzorak posle 24 h delovanja korozionog agensa, prikazani su na slici 34 kao dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami.

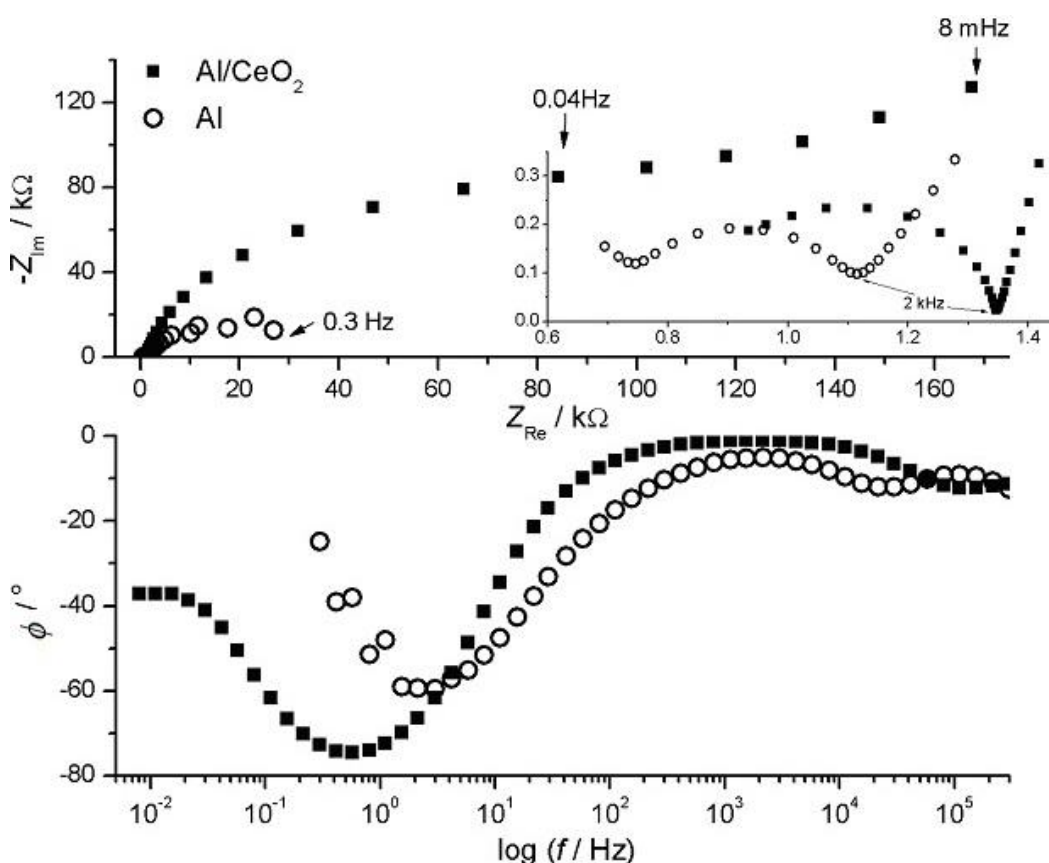


Slika 34. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodevi dijagrami za Al i Al/CeO₂ uzorke posle 24 h izlaganja dejstvu 0,03 mas. % vodenog rastvora NaCl, registrovani na potencijalu otvorenog kola. Detalj: Visokofrekventni delovi impedansnog dijagrama.

Na impedansnim dijagramima prikazanim na slici 34 mogu se uočiti najmanje tri polukruga. Polukrug na niskim frekvencijama (ispod 0,4 Hz) je više izražen za

Al/CeO₂ uzorak, dok je za Al uzorak slabije vidljiv (ispod 0,3 Hz). Maksimumu koji karakterišu dva visokofrekventna polukruga jasno se pojavljuju u spektrima faznog pomeraja, dok se niskofrekventni polukrug može uočiti samo kao prevoj na oko 0,1 Hz za Al/CeO₂ uzorak. Međutim, fazni pomeraj na niskim frekvencijama je za oba uzorka (Al i Al/CeO₂) isti i iznosi oko -20° . Polukrugovi koji opisuju Al/CeO₂ uzorak su veći, naročito oni iz domena niskih frekvencija. Ovo ukazuje na dobru zaštitu Al od korozije CeO₂ prevlakom. Dobijene vrste spektara (sl. 34), koji su obično karakteristični za koroziju aluminijuma, pripisuju se pasivnom sloju oksida Al (podaci registrovani na visokim frekvencijama) i korozionim procesima preko otpora prenosu naelektrisanja kroz granicu faza pasivni sloja/metal (podaci registrovani na niskim frekvencijama) [219,223,225].

Da bi se ispitao uticaj vremena izlaganja delovanju 0,03 mas % NaCl na impedansne karakteristike, uzorci su snimljeni nakon produženog delovanja korozionog agensa. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodevi dijagrami prikazani su na slici 35 nakon izlaganja od 312 h.



Slika 35. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodevi dijagrami za Al i Al/CeO₂ uzorke registrovani na potencijalu otvorenog kola posle 312 h izlaganja dejstvu 0,03 mas %

vodenog rastvora NaCl. Umetak: visokofrekventni delovi impedansnog dijagrama.

Poređenjem slika 34 i 35 uočavamo da produženo vreme izlaganja nema značajan uticaj na izgled Al i Al/CeO₂ spektra na visokim frekvencijama. To dovodi do zaključka da je 24 h izloženosti uzoraka korozivnom agensu dovoljno da se pasivni sloj Al oksida kompletno formira. Međutim, čini se da korozioni procesi na čistom aluminijumu nisu zaustavljeni, pošto su spektri na niskim frekvencijama, koji sadrže informacije vezane za procese prenosa naelektrisanja na graničnoj površini metal–pasivni sloj, veoma slični nakon 24 i 312 h (sl. 34 i 35). Odavde sledi da korozioni produkti formirani na površini metala nakon 24 h izlaganja korozivnom agensu nisu uključeni u pasivni film, koji daje (pravi) impedansni odgovor na visokim frekvencijama.

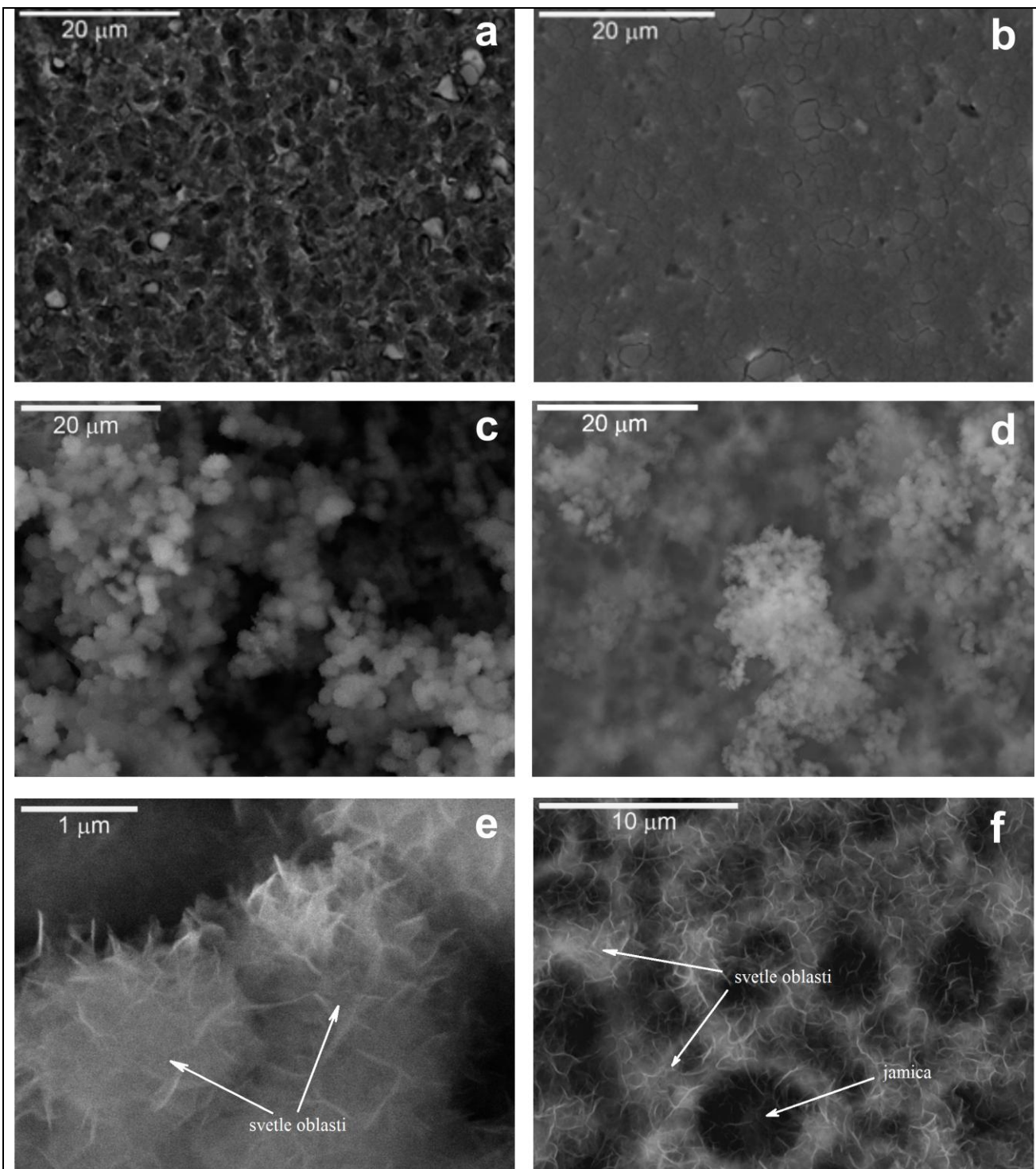
Na slikama 35 i 36 uočljivo je da na niskim frekvencijama prečnik polukruga za Al/CeO₂ uzorak značajno raste sa povećanjem vremena izlaganja korozivnom agensu, što može biti rezultat povećane otpornosti na koroziju u odnosu na uzorak čistog aluminijuma. Na najnižim frekvencijama (ispod 0,04 Hz), na polukrug se nadovezuje pravolinijska zavisnost koja odgovara procesima korozije kontrolisanim difuzijom. Odgovarajući fazni pomeraj dostiže vrednost od oko 40°€, što je veoma blizu teorijske vrednosti za difuziono kontrolisan proces od 45°€. Dobro izražena difuziona ograničenja posledica su kompaktnog zaštitnog sloja usled prisustva CeO₂ filma.

Kako se analizom navedenih preliminarnih rezultata uzoraka izlaganih slabijoj korozivnoj sredini moglo zaključiti da nanošenje zaštitne prevlake CeO₂ povećava korozivnu otpornost Al, a kako bi se simulirali realni uslovi korozivne sredine, nastavak eksperimentalnih istraživanja podrazumevao je izlaganje Al i Al/CeO₂ uzoraka delovanju jačeg korozivnog agensa (3 mas. % NaCl). Na navedenim uzorcima urađena je detaljna analiza impedansnih podataka koja podrazumeva i njihovo fitovanje primenom odgovarajućeg električnog kola sa elementima ekvivalentnim fizičkim procesima i stanjima u ispitivanom sistemu.

4.2.2. Izlaganje površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO₂ rastvoru NaCl koncentracije 3 mas %

4.2.2.1. Izgled površine aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO₂ tokom korozije

Na slici 36. prikazane su SEM mikrografije površine Al i Al/CeO₂ uzoraka pre i posle delovanja korozivnog agensa (3% NaCl). Al površina pre izlaganja korozivnoj sredini (sl. 36a) je uniformne krater strukture, sa jamama različite dubine koje mogu da omoguće dobro prijanjanje prevlake. Nakon nanošenja CeO₂ prevlake dobijena je približno kompaktna površina na kojoj se mestimično nalaze uske pukotine (sl. 36b). Važno je primetiti da kompaktni delovi prevlake oivičeni pukotinama prate veličinu kratera na Al podlozi (sl. 36a). Usled krater strukture, debljina prevlake na poziciji kratera i njihovom okruženju znatno se razlikuje što tokom sušenja nanete čvrste faze sola dovodi do pojave pukotina na mestima gde je prevlaka najtanja. Uprkos prisustvu pukotina submikronskih veličina, nema znakova odvajanja CeO₂ prevlake od površine aluminijuma, što ukazuje na dobru adheziju prevlake. Međutim, ovako formirane pukotine svakako mogu predstavljati slabu tačku CeO₂ prevlaka, kao zaštitnih prevlaka, i mogu umanjiti njihovu korozionu stabilnost.



Slika 36. Morfologija površine Al i Al sa CeO_2 prevlakom: pre (a i b) i posle (c-f) izlaganja 3 mas. % NaCl (c i e – Al uzorak posle 384 h delovanja agensa; d i f – Al/ CeO_2 uzorak posle 552 h delovanja agensa).

Nakon izlaganja uzoraka korozivnoj sredini (552 i 384 h za Al/CeO₂ i Al uzorak, redom) struktura površina prevlake je narušena. Uticaj korozivne sredine prouzrokovao je formiranje aglomerata produkata korozije (sl. 36d), koji se sastoje od čestica mikronskih veličina. Prisustvo sličnih aglomerata, koji se sastoje od skoro sfernih čestica, vidljivi su i na površini Al uzorka nakon izlaganja korozivnom agensu (sl. 36c). Ove čestice su znatno veće u odnosu na one koje se nalaze na površini Al/CeO₂ uzorka, a razlog za to može biti mnogo brža lokalizovana korozija aluminijuma ispod prevlake. Dostupnost površine Al kroz uske pukotine CeO₂ prevlake favorizuje nukleaciju čestica u odnosu na njihov rast. Pored toga, ovako formirane čestice lako migriraju kroz pukotine i nagomilavaju se u okolini samih pukotina (svetle oblasti na sl. 36d). Opisana pojava bi trebalo da bude prednost za zaštitu od korozije, jer male čestice mogu kompaktno popuniti pukotine i tako sprečiti prodor korozivnog medijuma ka površini Al supstrata. Na ovaj način se bolje sprečava dalja korozija aluminijuma, nego u slučaju kada se pasivni sloj formiran tokom izlaganja na površini Al bez prevlake sastoji od većih čestica.

Prosečni EDS podaci prikazani u tabeli 8 ukazuju na prisustvo značajnog viška aluminijuma u Al/CeO₂ uzorku pre delovanja korozionog agensa, koji potiče od podloge ispod CeO₂ sloja.

Tabela 8. Prosečni hemijski sastav površine (at.%) Al/CeO₂ i Al uzoraka dobijen EDS metodom pre i posle izlaganja 3 mas. % NaCl (552 i 384 h za Al/CeO₂ i Al uzorak, redom)

Elementi	Pre izlaganja	Posle izlaganja	
	Al/CeO ₂	Al/CeO ₂	Al
O	41,0	62,1	66,2
Al	53,6	37,6	33,5
Ce	5,4	-	-
Cl	-	0,25	0,13
Na	-	-	0,2

EDS podaci dobijeni snimanjem u lokalizovanim tačkama (tabela 9) koje su gusto popunjene česticama na sl. 36c i d (svetle oblasti), pokazuju da Al/O odnos iznosi približno 1:3. Na osnovu toga se može zaključiti da sastav čestica kod oba uzorka (Al/CeO₂ i Al) odgovara jedinjenju Al(OH)₃. Ovo ukazuje na to da su zrnasti produkti korozije za oba ispitivana uzorka suštinski isti. Do sličnog zaključka se

dolazi na osnovu prosečnih EDS podataka za hemijski sastav kompletne površine korodiranih uzoraka (tabela 8). Ipak, u ovom slučaju za oba uzorka odnos Al/O iznosi približno 1:2, što bi odgovaralo AlO(OH) jedinjenju, iako Al/CeO₂ uzorak i dalje pokazuje višak Al u odnosu na AlO(OH), slično kao kod Al/CeO₂ uzorka pre izlaganja korozivnom agensu. Ovo znači da se glavni produkt korozije sastoji uglavnom od AlO(OH) čestica, a da je višak Al koji EDS registruje pre rezultat dobre zaštite supstrata CeO₂ prevlakom, koja je u stanju da neke delove Al supstrata potpuno zaštiti od korozije. Pored toga, EDS podaci iz tabele 9 pokazuju da sastavu kraterima (sl. 36f) pokazuje najveći višak Al, što ukazuje na to da je površina aluminijuma najbolje zaštićena na mestima gde je CeO₂ sloj najdeblji i najkompaktniji.

Tabela 9. Lokalni hemijski sastav površine (at.%) karakterističnih delova površine Al/CeO₂ i Al uzoraka dobijen EDS metodom posle izlaganja 3 mas % NaCl (552 i 384 h za Al/CeO₂ i Al uzorak, redom)

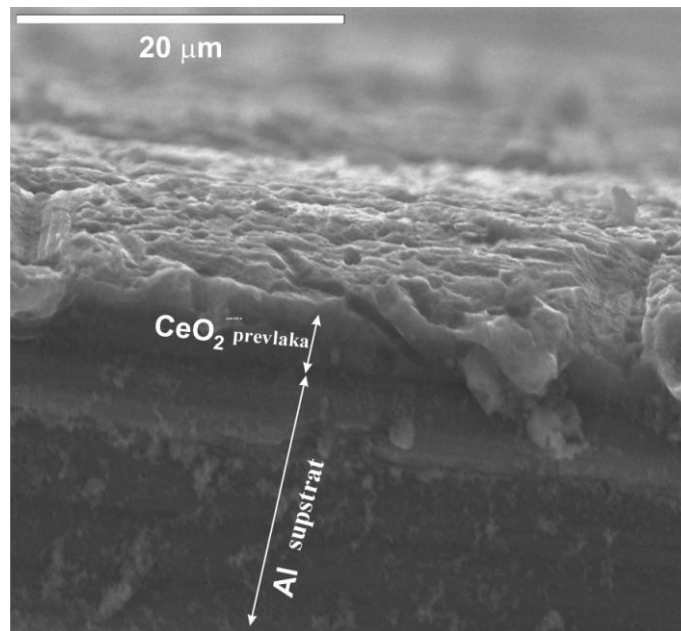
Elementi	Svetla oblast Al/CeO ₂	Svetla oblast Al	Jamica
O	74,9	74,4	49,3
Al	25,0	25,5	50,4
Cl	0,1	0,1	0,1
Ce	0,01	-	0,01
Na	-	0,04	-

Važno je naglasiti da svi dobijeni EDS podaci (prosečni i lokalni) za Al/CeO₂ uzorak nakon izlaganja korozivnom agensu, pokazuju prisustvo Ce samo na nivou granice detekcije (tabele 8 i 9). Uzrok može biti dvojak: ili je površina uzorka u potpunosti prekrivena debelim i izuzetno kompaktnim slojem korozionih produkata u slučaju uzorka nakon korozije, što je malo verovatno imajuću u vidu izgled površine (sl. 36d i f), ili je Ce u fazi koja ne daje refleksiju materijala pri EDS ispitivanju. Drugi razlog se čini više verovatnim zato što se tekstura površine supstrata u slučaju Al/CeO₂ uzorka jasno vidi na slici 36f. Odavde sledi da je CeO₂ sloj, nakon izlaganja korozivnom agensu „transparentan”. Kada se Al/CeO₂ uzorak izloži delovanju 3 mas. % NaCl vodenog rastvora, formirani kvazi-čvrst CeO₂ sloj se zbog nepotpunog sušenja na temperaturi od 35 °C, ponovo transformiše u gel, koju nije moguće detektovati EDS i SEM analizom. Nepotpuna transformacija gela u čvrstu fazu

sušenjem je takođe prepoznata kao razlog za pojavu viška Al u površinskom sastavu uzorka obloženog prevlakom.

Iako izgled uvećanih sivih oblasti sa slike 36d, prikazan na slici 36f., podseća na izgled Al supstrata pre izlaganja korozivnom agensu (slika 36.a.), važna razlika je prisustvo umreženih čestica vlaknaste strukture. Zumiranjem sfernih čestica sa sl. 37c., kao glavnih korozivnih produkata čistog aluminijuma, postala je vidljiva njihova vlaknasta struktura, koja se takođe sastoji od vlakana strukture koja je slična onoj uočenoj kod Al/CeO₂ uzorka. Ova pojava ukazuje na to da se pored sfernih čestica mikronskih veličina formiranih na ivici kratera, kao drugi tip korozivnih produkata javljaju čestice igličaste structure. EDS analiza pokazuje da je sastav sfernih čestica bliži jedinjenju Al(OH)₃ (tabela 9), dok su usrednjeni podaci dobijeni za obe korodirane površine Al/CeO₂ i Al uzoraka (tabela 8) bliže sastavu AlO(OH). Iz navedenih razmatranja može se zaključiti da Al(OH)₃ kristališe uglavnom u sferičnom obliku, dok AlO(OH), kao drugi oblik Al korozivnih produkata, pokazuje tendenciju da formira vlakna [221-224]. Proizilazi da je vlaknasti AlO(OH) jedini korozivni produkt na Al površini pokrivenoj kompaktnim CeO₂ slojem (sl.36f., tabela 8). Vlaknima obavijene sfere su takođe viđene i na površini korodiranog aluminijuma. Međutim, lokalna EDS refleksija iglica je značajno maskirana jakom refleksijom Al(OH)₃ jezgra (tabela 9).

SEM snimak Al/CeO₂ uzorka sa strane (sl. 37), pokazuje da je srednja vrednost debljine prevleke veća od 5 μm. Ova vrednost debljine prevlake odgovara vrednosti koja se dobija okvirnim proračunom, kada se uzme u obzir masa nanetog oksida, njegova gustina i površina uzorka na koju je oksid nanet. EDS eksperimentalni uslovi su tako podešeni da dubina prodiranja primarnog snopa ne bude veća od 2 μm. Takođe, imajući u vidu to da je uzorak sa prevlakom sušen na umerenoj temperature od 35 °C, razlog za izostanak EDS signala za Ce može biti nepotpuna transformacija gela prevlake u definisanu čvrstu fazu. Naime, transformacija gel→čvrsta faza može biti reverzibilan proces ukoliko temperatura nije dovoljno visoka da se gel nepovratno osuši i formira definisanu čvrstu fazu [225].



Slika 37. Tipičan pogled sa strane Al/CeO₂ uzorka

Na osnovu navedenih zapažanja i razmatranja, mehanizam korozije Al bez prevlake i Al zaštićenog CeO₂ prevlakom se može obrazložiti na sledeći način. Na delovima Al površine koji su izloženi visokom stepenu korozije (ivice kratera; u slučaju Al/CeO₂ uzorka ivice su dostupne kroz sub-mikronske pukotine prevlake) favorizovano je formiranje sfernih Al(OH)₃ čestica. Sa druge strane, delovi površine Al koji se nalaze ispod kompaktnog CeO₂ sloja, izloženi su manje korozivnom medijumu rastvorom nakvašenog gela, odnosno izloženi su koroziji u znatno manjoj meri. Kao rezultat nevedenog procesa formiraju se AlO(OH) vlakna kao proizvod korozije. Takođe, na slici 36f se može videti da vlaknasta mrežna struktura ima tendenciju da prodire kroz gel, i da u izvesnoj meri prekrije kratere. Na ovaj način su nastale umrežene čestice vlaknaste structure u CeO₂ gel-prevlaka/Al međufazi tokom izlaganja korozivnom medijumu. Ovo poboljšava adheziju zaštitnog sloja, pošto znakovi odvajanja prevlake od površine supstrata nisu primećeni ni nakon produženog delovanja korozionog agensa.

Može se reći da je AlO(OH) stabilniji korozioni proizvod, jer su čestice vlaknaste structure formirane i na prvobitno nastalim česticama Al(OH)₃. Takođe, ovo bi se moglo da ukaže na to da Al(OH)₃ faza ima tendenciju relaksiranja u AlO(OH), koji raste u formi vlakana iz površine Al(OH)₃ jezgra.

4.2.2.2. Koroziono ponašanje aluminijuma i aluminijuma sa prevlakom CeO₂ tokom delovanja 3 mas. % NaCl

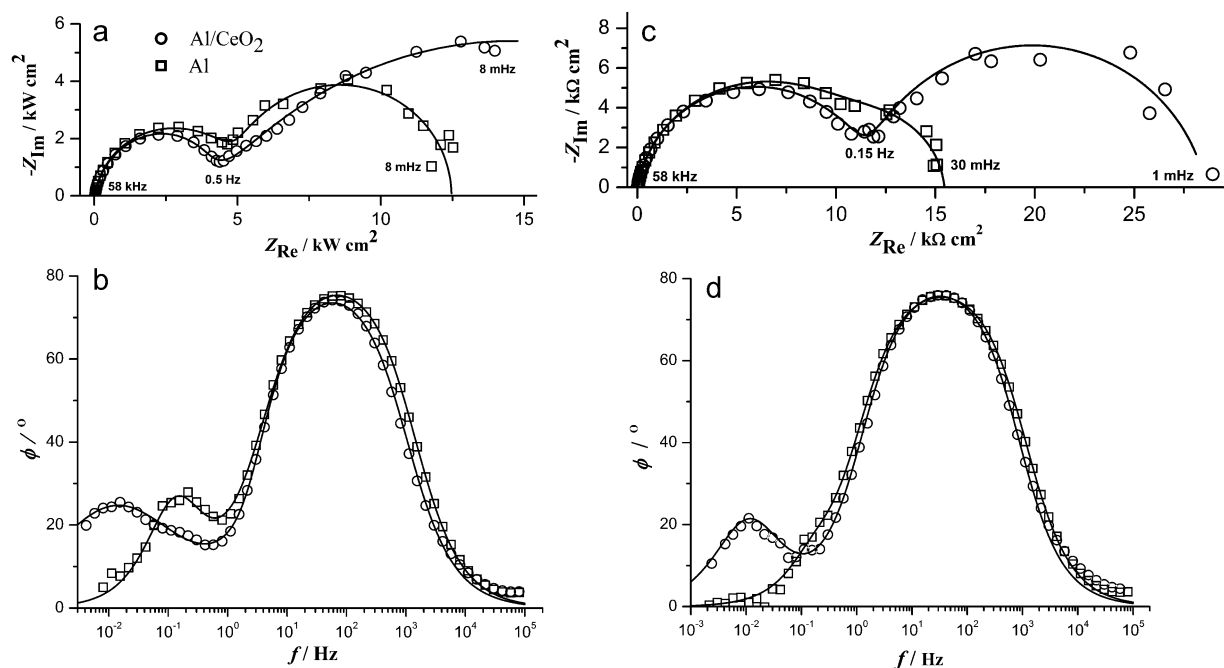
Nakon različitog vremena izlaganja rastvoru 3 mas. % NaCl, koroziono ponašanje i stabilnost pripremljenog Al/CeO₂ uzorka ispitivani su spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI) i upoređeni sa odgovarajućim karakteristikama Al bez prevlake.

4.2.2.2.1. Početak izlaganja uzoraka korozivnom medijumu

Impedansni podaci uzoraka Al i Al/CeO₂ registrovani na početku procesa korozije, posle 3 i 24 h delovanja korozivnog agensa, prikazani su kao dijagrami u kompleksnoj i Bodeovoj ravni (sl. 38).

Impedansni spektar za oba uzorka, Al i Al/CeO₂, sastoji se od dva polukruga u ispitivanoj frekventnoj oblasti (sl. 38a i 38c), iako pri nižim frekvencijama polukrug koji pripada Al/CeO₂ uzorku nije u potpunosti razvijen nakon 3 h izlaganja korozivnom agensu (sl. 38a). Na samom početku izlaganja (3 h) pojava polukrugova (sl. 38a) predstavljena je sa dva definisana maksimuma faznog pomeraja u Bodeovim dijagramima (sl. 38b). Visokofrekventni maksimum za oba uzorka javlja se na oko 100 Hz, dok je niskofrekventni maksimum registrovan na različitim frekvencijama, na oko 200 i 10 mHz za Al i Al/CeO₂ uzorke, redom (sl. 38b). Pored ova dva maksimuma, u slučaju Al/CeO₂ uzorka postoji i slabije se vidi i treći maksimum, pre u obliku prevoja na približno istoj frekvenciji gde se javlja niskofrekventni maksimum za Al bez prevlake (200 mHz). Shodno tome, izraženiji niskofrekventni maksimum je pomeren ka nižim frekvencijama (10 mHz).

Nakon 24 h izlaganja korozivnom agensu (sl. 38c i d), maksimum koji se nalazio na niskim frekvencijama za Al je nestao (sl. 38d), dok se odgovarajući polukrug u impedansnom dijagramu preklonio sa viskokofrekventnim polukrugom (sl. 38c). Slabo izraženi treći maksimum na 200 mHz za Al/CeO₂ uzorak takođe nestaje, dok maksimum na 10 mHz postaje izraženiji (sl. 38d).



Slika 38. Eksperimentalni (simboli) i fitovani (linije) podaci za Al i Al/CeO₂ uzorke registrovani pri potencijalu otvorenog kola posle 3 (a i b) i 24 h (c i d) izlaganja dejstvu 3 mas. % NaCl, prikazani kao dijagrami u kompleksnoj ravni (a i c) i Bodeovi dijagrami (b i d).

U literaturnim podacima postoje neslaganja oko toga koji procesi odgovaraju vremenskoj konstanti na visokim frekvencijama. Bret u svojim radovima navodi da [226, 227] vremenska konstanta na visokim frekvencijama sadrži informacije o procesima koji uključuju međufaznu reakciju, a posebno stvaranje Al⁺ na međupovršini metal/oksid i naknadnu migraciju Al⁺ kroz sloj oksida ka međupovršini oksid/rastvor. Tako formirani Al⁺ se oksiduju, odnosno prelaze u Al³⁺ i u reakciji sa OH⁻ ili O²⁻ jonima, koji su prisutni na graničnoj površini oksid/rastvor, prave okside. Međutim, ovo objašnjenje podrazumeva da su svi ovi procesi predstavljeni jednom vremenskom konstantom, a to bi značilo da se ili je jedan proces dominantan, ili se nekoliko procesa preklapilo u datoj frekventnoj oblasti. Sa druge strane, neki autori visokofrekventnu vremensku konstantu pripisuju samom aluminijum-oksidu, imajući u vidu da se dobija linearna Mott–Schottky zavisnost između recipročne vrednosti kapacitivnosti i elektrodnog potencijala pri SEI analizi [228, 229].

Pored navedenih objašnjenja, može se reći da su SEI podaci sa sl. 38 registrovani pri visokim frekvencijama neznatno osetljivi na prisustvo CeO₂ sloja, zbog čega se mogu pripisati električnim svojstvima pasivnog sloja Al-oksida u ranim fazama njegovog nastajanja (sam početak izlaganja korozivnom agensu, pa čak i

tokom pripreme uzorka za nanošenje CeO₂ prevlake). Imajući u vidu diskusiju u vezi sa slikom 36, može se pretpostaviti da je pasivni sloj formiran direktnim izlaganjem Al supstrata korozivnom agensu slične teksture kao onaj koji je nastao kroz pukotine CeO₂ prevlake, sa malim razlikama u distribuciji čestica i pora po veličini. Na slici 38 a se može videti da je visokofrekventni polukrug Al/CeO₂ uzorka nešto manji od ovog polukruga za Al uzorak. To navodi na zaključak da je pasivni sloj na čistom aluminijumu nešto kompaktniji, pod pretpostavkom da se ovaj polukrug odnosi na kapacitivnost sloja i otpornost u porama koji su u paralelnoj vezi. Ovaj zaključak se čini opravdanim, s obzirom na to da se očekuje da stepen korozije kroz pukotine prevlake bude lokalizovan i veći u odnosu na uniformnu koroziju Al. Sličan zaključak se nameće i sa slike 36.

Nakon delovanja agensa u trajanju od 24 h, po pitanju kompaktnosti pasivnog sloja nije došlo do promena, dok se veličina visokofrekventnog polukruga više nego udvostručila (sl. 38c). Znakovi promena u morfologiji sloja nisu detektovani, s obzirom na to da su karakteristike odgovarajućeg spektra faznog pomeraja (na oko 100 Hz) veoma slične posle 3 i 24 h izlaganja korozivnom agensu (Sl. 38b i d). Na osnovu oblika dobijenih impedansnih spektara pretpostavlja se da samo rast pasivnog sloja kod oba uzorka (Al i Al/CeO₂) definiše SEI ponašanje pri visokim frekvencijama, odnosno može se reći da nisu uočeni odvojeni i direktni znakovi SEI odgovora koji potiču samo od CeO₂ prevlake.

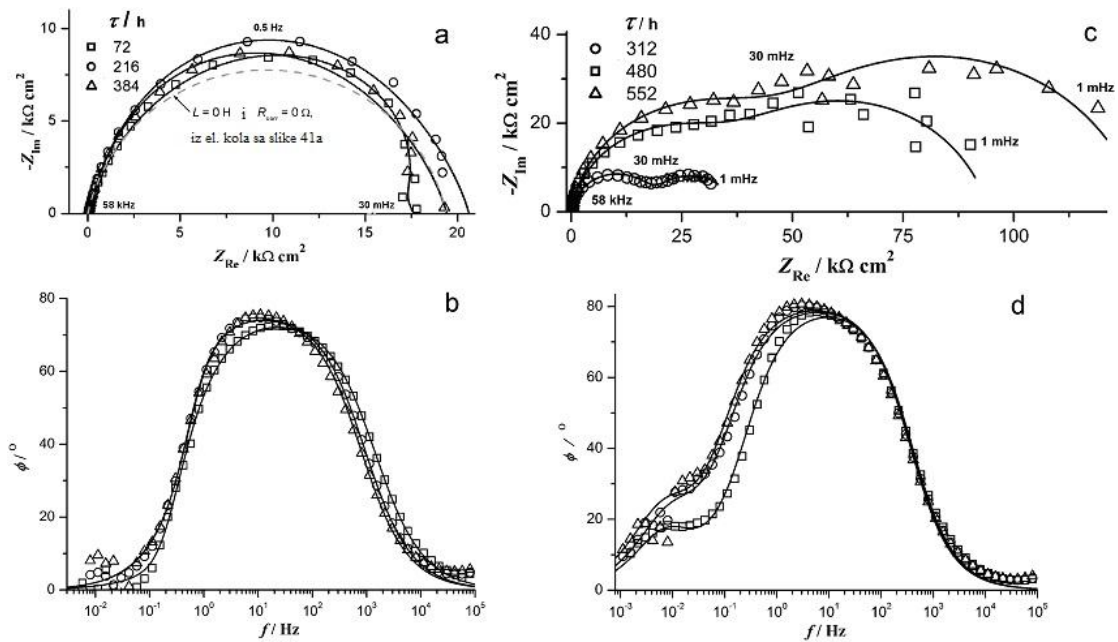
Generalno se može smatrati da ponašanje sistema pri niskim frekvencijama opisuje korozione procese na površini metala ispod prevlake. U slučaju čistog aluminijuma na niskim frekvencijama se registruje otpornost prenosu naelektrisanja koji se odnosi na proces korozije na graničnoj površini Al/Al-oksidi pasivni sloj [230]. Kako se dodatni maksimum faznog pomeraja za Al/CeO₂ (sl. 38b) uzorak pojavljuje u istom frekventnom opsegu kao i niskofrekventni maksimum za Al bez prevlake, može se pretpostaviti da je povezan sa korozionim procesima na površini Al koja je na sličan način, kao i površina čistog Al dostupna osnovnom rastvoru. Međutim, površina aluminijuma ispod prevlake može biti dostupna rastvoru (korozivnom agensu) kroz pukotine CeO₂ prevlake, i zbog toga se odgovarajući maksimum faznog pomeraja pojavljuje u vidu ramena. Sa druge strane, dobro definisan niskofrekventni maksimum faznog pomeraja Al/CeO₂ uzorka (sl. 38b i d) može se pripisati korozionim procesima koji se odvijaju na površini metala ispod prevlake. Ova površina je dostupna korozivnom medijumu samo preko kompaktnih delova prevlake,

usled reverzibilne transformacije prevlake u u gel tokom prva tri sata izlaganja rastvoru NaCl, što je omogućilo interakciju faze gela sa površinom supstrata. Usled otežanog pristupa elektrolita iz gela površini Al, vremenska konstanta je znatno veća, a korozija je manje izražena u odnosu na Al bez prevlake. Nakon 24 h izlaganja agensu, korozija kroz pukotine CeO₂ prevlake je otežana (pukotine se popunjavaju korozionim produktima, sl. 38d), dok korozija na međupovršini Al/CeO₂ ispod kompaktnih delova prevlake pravi dobro definisan polukrug pri niskim frekvencijama (sl. 38c). Iz ovoga sledi da se reverzibilni proces geliranja prevlake završio nakon 24 h, a da je istovremeno na međupovršini prevlaka/supstrat počeo proces formiranja i rasta umreženih vlaknastih čestica AlO(OH) (sl. 38.f.). Pored toga, na osnovu izgleda niskofrekventnog polukruga, gde realni deo impedancije raste samo od 12,5 do 15 kΩ·cm² (sl. 38c i d, redom), može se zaključiti da izlaganje korozivnom agensu od 24 h nije značajno uticalo na koroziju čistog aluminijuma, iako odgovarajući maksimum faznog pomeraja (sl. 38d) nestaje usled porasta debljine pasivnog sloja i posledično smanjenja površine koja je izložena koroziji.

4.2.2.2. Produženo izlaganje uzoraka korozivnom medijumu

U cilju ispitivanja uticaja produženog vremena delovanja korozionog agensa na impedansne karakteristike spektara za Al i Al/CeO₂, uzorci su snimljeni pri vremenima znatno dužim od 24 h.

Na slici 39 se može videti da se za uzorak Al bez prevlake dobijaju slični SEI spektri pri produženom vremenu izlaganja. Vrednost realne impedancije pri niskim frekvencijama raste za samo nekoliko kΩ cm² u odnosu na podatke snimljene nakon 24 h (sl. 38c), i dostiže vrednost od oko 20 kΩ cm². Kvalitativna razlika u odnosu na rano izlaganje korozivnom agensu vidi se u tome što podaci dobijeni posle 24 h pri nižim frekvencijama imaju tendenciju da prave induktivnu petlju. Pojava dobro definisane induktivnosti pri niskim frekvencijama svojstvena je izlaganju Al izrazito kiselom korozivnom medijumu i obično se pripisuje površinskoj relaksaciji korozionih produkata, koja dovodi do formiranja stabilnog pasivnog sloja oksida [231].



Slika 39. Eksperimentalni (simboli) i fitovani (linije) podaci za Al (a i b) i Al/CeO₂ (c i d) uzorke, predstavljeni kao dijagrami u kompleksnoj ravni (a i c) i Bodeovi dijagrami (b i d), nakon produženog izlaganja dejstvu 3 mas. % NaCl. Odgovor ekvivalentnog kola bez induktora za podatke sa sl. 39a, prikazan je isprekidanom linijom na sl. 39a.

Odstupanje SEI podataka od SEI odziva kola sa otpornikom i kondenzatorom u paralelnoj vezi ka višim vrednostima imaginarne impedancije na 0.5 Hz jasno se vidi na sl. 39a. Da bi se pokazalo ovo odstupanje, odzivi ekvivalentnih električnih kola sa sa induktorom (L) i odgovarajućim otpornikom (R_{kor}), sl. 40c, i bez njih prikazani su punom i isprekidanom linijom na sl. 39a, redom. Ovako ispoljavanje induktivnosti, kao devijacija polukružnih zavisnosti ka većim vrednostima imaginarne impedancije, može se pojaviti u slučaju kada su vrednosti otpora i induktivnosti u kolu sa sl. 40c sličnog reda veličine. Imajući u vidu da se javljaju najmanje dve vrste korozionih produkata, može se pretpostaviti da je pojava induktivnosti usko povezana sa Al(OH)₃–AlO(OH) transformacijom. Na ovaj način, početni proizvod korozije (Al(OH)₃), spontano teži da se relaksira u stabilniji AlO(OH). Ovo je podržano činjenicom da induktivna petlja nije uočena za produžena vremena delovanja agensa za Al/CeO₂ uzorak (sl. 39c i d), za koji je uočeno da pretežno korozijom daje AlO(OH) (odjeljak 4.3.2.1.). Takođe, zbog toga što se Al(OH)₃ pojavljuje kao

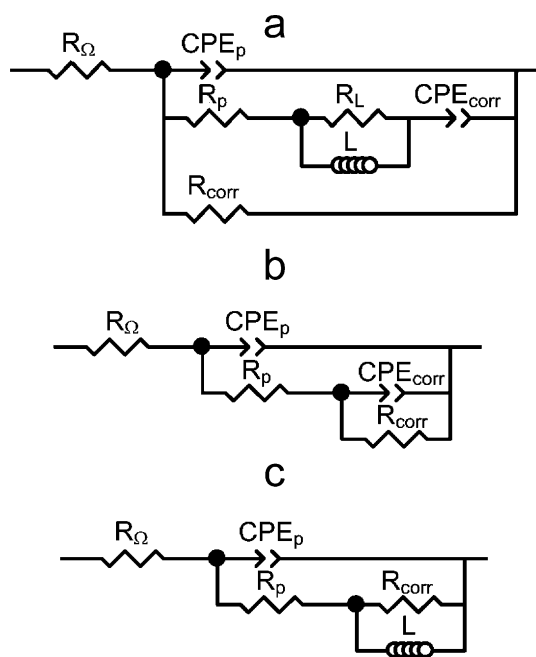
dominantan proizvod korozije Al bez prevlake, induktivno ponašanje nije uočeno u slučaju početnog perioda izlaganja Al uzorka korozivnom agensu. Kako niskofrekventna induktivna petlja nije jasno definisana (ili uopšte ne postoji) za sve snimljene SEI podatke, analiza vremenske promene induktivnih vrednosti nije rađena. Međutim, u cilju dobijanja realnih vrednosti ostalih parametara elmenata kola, koji direktno opisuju SEI ponašanje ispitivanih uzoraka, induktivnost će biti uljučena u ekvivalentno električno kolo.

Umereni porast vremenske konstante koja opisuje SEI odziv pasivnog sloja može se videti na slikama 39a i b. Dobro definisan pasivni film, koje je formiran nakon 72 h, ima tendenciju umerenog rasta i postepene relaksacije. Shodno tome, početni polukrugovi se pri produženom izlaganju preklapaju (sl. 39a).

Na isti način, između 24 i 312 h uočava se period stagnacije SEI odziva Al/CeO₂ uzorka, dok nakon tog vremena impedancija značajno raste (sl. 39c). Impedansne zavisnosti su sličnog oblika (i dalje se sastoje od dva dobro definisana polukruga), iako se niskofrekventni fazni pomeraj više javlja kao prevoj, koji se ne menja bitno nakon 480 h (sl. 39d). Povećanje impedancije ukazuje na to da sa povećanjem stepena korozije električna provodljivost prevlake sve više opada. Saglasno navedenoj tvrdnji može se zaključiti da je sa povećanjem vremena izlaganja korozivnom agensu zaštitna sposobnost CeO₂ prevlake sve izraženija. Prema pretpostavljenom mehanizmu (odjeljak 4.3.2.1), ključni momenat za postizanje poboljšane zaštite aluminijuma CeO₂ prevlakama (a nakon zatvaranja pukotina koje su se prvobitno nalazile na površini prevlake), jeste generisanje AlO(OH) umreženih čestica vlaknaste strukture u međusloju CeO₂/Al. Podaci sa sl. 39 ukazuju na to da vreme potrebno za generisanje definisane mreže nije ispod 300 h, što je i vreme potrebno za dalji porast impedancije. Dakle, dok se mreža generiše između 24 i 312 h, impedansni odgovor se malo menja.

4.2.2.3. Parametri ekvivalentnih električnih kola

U cilju kvantifikacije krozionih karakteristika Al i Al/CeO₂ uzoraka u ovom delu rada analizirani su dobijeni dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami (sl. 39 i 40) pomoću ekvivalentnih električnih kola (EEK). Ustanovljeno je da tri različita EEK zadovoljavajuće opisuju ponašanje uzoraka tokom izlaganja korozivnom agensu (sl.40).



Slika 40. Ekvivalentna električna kola za Al i Al/CeO₂ uzorke; a) Al/CeO₂ nakon 3 h izlaganja, b) Al nakon 3 i 24 h i Al/CeO₂ nakon produženog vremena izlaganja, c) Al nakon produženog vremena izlaganja korozivnom agensu.

SEI odgovori EEK (sl. 38 i 39) predstavljeni su linijama, dok su vrednosti parametara EEK sumirane u tabeli 10. Ekvivalentna električna kola korišćena u ovom radu odgovaraju kolima koja se obično koriste u literaturi [137, 231-233]. Električna svojstva pasivnog sloja predstavljena su CPE_p i R_p elementima u paralelnoj vezi, gde CPE_p predstavlja element sa konstantnim faznim pomerajem, koji se odnosi na kapacitivnost sloja (n - parametar čija se vrednost u svim slučajevima kreće od 0,84–0,92), a R_p predstavlja otpor pora u prevlakama. Slično tome, u proces korozije

uključeni su još i CPE_{corr} , koji opisuje proces punjenja i pražnjenja dvojnog sloja i otpor prenosu naelektrisanja usled odigravanja korozivnih procesa, R_{corr} . Inače, element sa konstantnim faznim pomerajem (CPE) uzima u obzir odstupanje realnog sistema od idealnog ponašanja kondenzatora.. U slučaju Al/CeO₂ uzorka, nakon 3 h izlaganja n parametar CPE_{corr} ima vrednost od 0.6 (tabela 10), što ukazuje na to da je pod znatnim uticajem difuzije kroz pukotine prevlake [233]. Pored toga, modifikacija koja uključuje induktivno ponašanje bila je takođe potrebna za ovaj uzorak, a razlog može biti dvojak (sl. 40a). Jedan od razloga može biti relaksacija Al(OH)₃ produkta koji se primarno formira na dnu pukotina prevlake tokom početnog izlaganja (odjeljak 4.3.2.1), ali isto tako razlog može biti i reverzibilno geliranje CeO₂ prevlake. Međutim, induktivne vrednosti su za dva reda veličine manje od vrednosti dobijene za čist Al, za koje se pretpostavlja da opisuju Al(OH)₃ relaksaciju (sl. 40c). Povezana otpornost R_L je od polovine do jednog reda veličine manja od R_{corr} , što sugerise da je induktivno ponašanje verovatnije prouzrokovano reverzibilnim geliranjem.

Tabela 10. Vrednosti parametara ekvivalentnih električnih kola za Al i Al/CeO₂ uzorke tokom izlaganja 3 mas. % NaCl

Time, h	$R_p / k\Omega cm^2$		$R_{corr} / k\Omega cm^2$		CPE _p		CPE _{corr}				CPE _p	
					$Y_{0,p}$ $\mu S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$	n	$Y_{0,p}$ $mS \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$	n	$Y_{0,p}$ $mS \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$	n	$Y_{0,p}$ $\mu S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$	n
	Al/CeO ₂	Al	Al/CeO ₂	Al	Al/CeO ₂		Al/CeO ₂		Al		Al	
3	5,2	5,4	25,0	7,1	12	0,90	0,36	0,60	0,24	1,0	11	0,92
24	11,8	12,5	16,2	3,0	14	0,90	0,95	0,86	0,35	1,0	16	0,89
72	-	17,6	-	6,3	-	-	-	-	-	-	20	0,84
216	-	20,6	-	16,2	-	-	-	-	-	-	23	0,86
312	19,8	-	17,4	-	37	0,90	1,1	0,87	-	-	-	-
384	-	19,4	-	15,4	-	-	-	-	-	-	24	0,86
480	42,7	-	51,7	-	34	0,90	0,29	0,82	-	-	-	-
552	54,5	-	71,4	-	32	0,90	0,26	0,83	-	-	-	-

Najniže vrednosti za R_p i $Y_{0,p}$ za oba uzorka (Al i Al/CeO₂), izmerene su na početku njihovog izlaganja, odnosno nakon 3 h. Nešto niža vrednost za Al/CeO₂ uzorak pripisana je malo široj raspodeli pora, pošto je pasivni sloj brže formira na dnu pukotina prevlake (odjeljak 4.3.2.2.1). Može se reći da ova mala razlika u morfologiji sloja nije od presudnog značaja za kapacitivnost sloja. Brži procesi korozije, koji se odvijaju na dnu pukotina nisu uočljivi iz vrednosti R_{corr} . Međutim, treba imati u vidu da, vrednosti R_{corr} (tabela 10) očigledno potiču od razlike u površinama koje korodiraju. Kada bi se ove vrednosti svele na realnu površinu prekrivenu pukotinama

(površina Al/CeO₂ uzorka prikazana na slici 36.b) došlo bi se zaključka da je vrednost R_{corr} znatno niža za Al/CeO₂ uzorak u poređenju sa vrednostima za Al.

Nakon 24 h od izlaganja korozivnom agensu, vrednost R_p je udvostručena za oba uzorka, što je posledica rasta pasivnog sloja. Ipak, ne postoji značajna razlika u svojstvima slojeva formiranih na čistom Al i na Al/CeO₂ uzorku (slične vrednosti R_p i CEP_p parametra). Istovremeno, vrednost R_{corr} opada, što je za nijansu izraženije za Al. Smanjenje vrednosti R_{cor} za oba uzorka može biti povezano sa povećanjem površine izložene koroziji. U slučaju Al na najaktivniji delovi (ivice kratera) su gusto pokriven i produktima korozije, i veća površina uzorka je sada izložena koroziji. Za Al/CeO₂ uzorak, reverzibilno geliranje CeO₂ prevlake je završeno (nema znakova induktivnog ponašanja), a međupovršina prevlaka/Al podloga počinje da korodira pod uticajem korozionih agenasa prisutnih u gel-prevlaci, reverzibilno geliranoj rastvorom NaCl (stvaranje AlO(OH) umreženih čestica vlaknaste strukture).

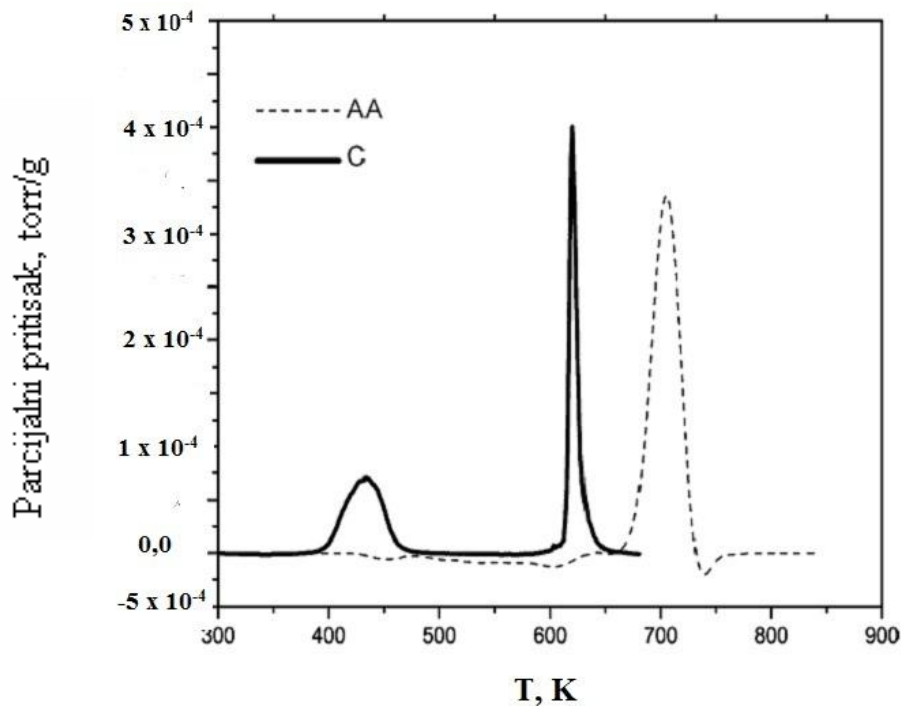
Nakon produženog perioda izlaganja korozivnom medijumu, vrednosti R_p , $Y_{o,p}$ i R_{corr} konstantno rastu, i za Al nakon 384 h dostižu stacionarne vrednosti. Kontinuirani zaštitni sloj se formira iznad Al podloge. Takođe, stacionarne vrednosti za Al/CeO₂ uzorak su dobijene do pomenutog vremena izlaganja. Međutim, kako se vreme delovanja korozionog agensa za Al/CeO₂ produžava dalje, vrednosti R_p , i R_{corr} se značajno povećavaju sa istovremenim smanjenjem vrednosti za CPE_{corr} parametre. Zapažena pojava može biti posledica kontinuiranog umrežavanja vlaknastih AlO(OH) čestica, formiranih nakon 300 h izlaganja. Dakle, na osnovu navedenog se čini da Al postaje sve bolje zaštićen u poređenju sa aluminijumom bez prevlake, kojeg štiti klasičan pasivni film od Al(OH)₃ jezgro/AlO(OH) omotač čestica. Saglasno dobijenim rezultatima može se reći da nanošenje CeO₂ prevlake predstavlja efikasan način za poboljšanje otpornosti aluminijuma prema koroziji.

4.3. CeO₂ kao katalizator za reakciju dehidriranja MgH₂

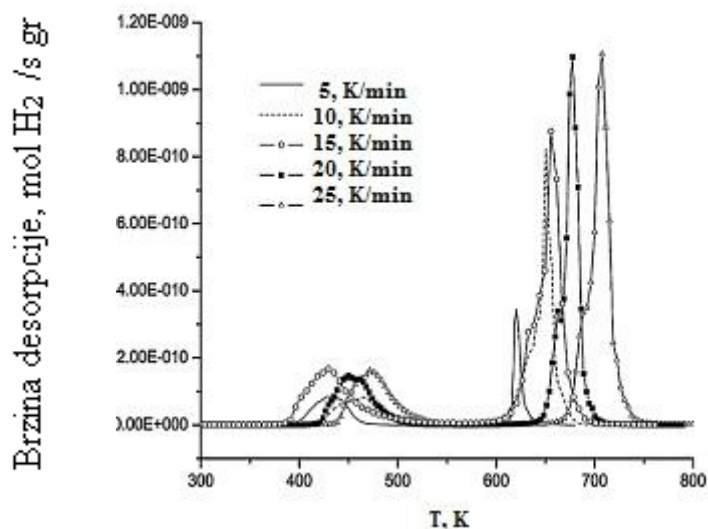
Ovo potpoglavlje se odnosi na ispitivanje procesa razgradnje kompozita MgH₂-CeO₂, odnosno izdvajanja H₂ iz MgH₂, korišćenjem temperaturno programirane desorpcije (TPD). Takođe, prikazani su i rezultati energije aktivacije procesa dehidriranja u prisustvu CeO₂, na osnovu praćenja procesa pri različitim brzinama zagrevanja, čija je vrednost pokazala katalitičku efikasnost sintetisanih nanočestica CeO₂.

Kako bi se utvrdio katalitički efekat prisustva CeO₂, za proučavanje procesa dehidriranja sintetisanog kompozita MgH₂-CeO₂ korišćena je temperaturno programirana desorpcija (TPD), pri konstantnoj brzini zagrevanja od 5 K/min.

Na slikama 41 i 42 prikazani su rezultati TPD merenja. Materijal, odnosno čist MgH₂ (komercijalni MgH₂) oslobađa vodonik na temperaturi od 706 K, slika 41. Za uzorak kompozita MgH₂-CeO₂ na dijagramu se uočavaju dva desorpciona maksimuma. Visokotemperaturni (VT) maksimum je pozicioniran na 619 K dok se niskotemperaturni maksimum (NT) nalazi na 431 K. Utvrđeno je da su niskotemperaturni maksimumi posledica razlaganja Mg(OH)₂, dok visokotemperaturni maksimumi potiču od dehidriranja H₂. Temperatura dehidriranja MgH₂ u prisustvu CeO₂ snizila se sa 706K na 619K [156].



Slika 41 TPD spektar čistog MgH_2 (AA) i $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ kompozita (C) dobijenog pri brzini zagrevanja 5 K/min.



Slika 42. H- krive brzine desorpcije iz kompozita $\text{MgH}_2\text{-CeO}_2$ pri različitim brzinama zagrevanja

Na slici 42 prikazana su TPD merenja koja su izvršena pri različitim brzinama zagrevanja od 5 K/min do 25 K/min, dok su tabeli 11 prikazane temperature VT i NT maksimuma za odgovarajuću brzinu zagrevanja.

Tabela 11. Brzine zagrevanja i T_{\max} za oba desorpciona maksimuma za kompozit MgH₂-CeO₂

β , K/min	$T_{\max}(\text{VT})$, K	$T_{\max}(\text{NT})$, K
5	619	431
10	650	465
15	655	429
20	677	456
25	706	473

Iz TPD merenja pri različitim brzinama zagrevanja, koristeći Kissinger-ovu jednačinu (jed. 20) dobijena je aktivaciona energija, E , reakcije desorpcije vodonika. Vrednost energije aktivacije za proces dehidiranja kompozita izračunata je iz nagiba

krive zavisnosti $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)$ i iznosila je $E = 60 \pm 10$ kJ/mol.

Poredeći dobijenu vrednost sa literaturnom vrednošću energije aktivacije za čist MgH₂ (tabela 12), očigledno je da CeO₂ ima katalitički efekat na razgradnju MgH₂.

U poređenju sa drugim katalizatorima koji su korišćeni u prethodnim istraživanjima (tabela 12), CeO₂ obezbeđuje veoma dobar katalitički efekat, uporediv sa efiksnošću najboljih katalizatora [234].

Tabela 12. Literaturne vrednosti energija aktivacije

Kompozit	E_A , kJ/mol H ₂	Literatura
MgH ₂ -Ni	94 ± 3	234
MgH ₂ /Mg(OH) ₂	167 ± 15	235
MgH ₂ -Nb ₂ O ₅	71 ± 3	236
MgH ₂ -0,2 mol Nb ₂ O ₅	62	237
Čist MgH ₂	161 ± 15	238
MgH ₂ -0,1 mol.% TiH ₂	58,4	239
MgH ₂ -Ni/Ti (Ni/Ti) 4:1	81 ± 2,5	240
MgH ₂ -CeO ₂	60 ± 10	Ovaj rad

5. ZAKLJUČCI

Predmet doktorske disertacije je dobijanje stabilnih koloidnih disperzija (solova) cerijum(IV)-oksida metodom forsirane hidrolize.

Ispitivanjem uticaja početnih pH vrednosti prekursorskih rastvora, vrste i koncentracije soli cerijuma na karakteristike dobijenih solova cerijum(IV)-oksida, kao i ispitivanjem uticaja različitih elektrolita na stabilnost pripremljenih koloidnih disperzija cerijum(IV)-oksida, došlo se do sledećih zaključaka:

- stabilne koloidne disperzije cerijum(IV)-oksida u vodi su dobijene forsiranom hidrolizom cerijum(IV)-sulfata i cerijum(IV)-nitrata u prisustvu različitih količina sumporne i azotne kiseline, uz naknadno uklanjanje zaostalih jona procesom ultrafiltracije
- XRD analizom utvrđeno je da je veličina kristalita sola dobijenog iz rastvora cerijum(IV)-nitrata manja od veličine kristalita sola dobijenog iz rastvora cerijum(IV)-sulfata. Čvrste faze solova CeO_2 su dobre kristaliničnosti a veličina kristalita kreće se od 5,7 do 8,6 nm. Takođe, XRD analiza je pokazala da dobijeni CeO_2 ima kristalnu strukturu fluoritskog tipa sa parametrom jedinične ćelije koji je veći od parametra za monokristalni CeO_2 , a može se pripisati prisustvu veće koncentracije kiseoničnih vakancija i pratećih Ce^{3+} u nanočestičnom CeO_2 ;
- Raman spektroskopijom potvrđeno je prisustvo defekata u kristalnoj rešetci dobijenih solova CeO_2 , odnosno prisustvo kiseoničnih vakancija i Ce^{3+} jona, čije prisustvo je potvrđeno i XPS analizom.
- Na osnovu UV apsorpcinijeh spektara solova CeO_2 dobijenih iz cerijum(IV)-nitrata i cerijum(IV)-sulfata, utvrđene su vrednosti direktnog energetskeg procepa CeO_2 , koje iznose $E_g = 3,31\text{eV}$ i $E_g = 2,80\text{ eV}$, redom; dobijene vrednosti direktnog energetskeg procepa rastu sa smanjenjem veličine čestica.
- U zavisnosti od vrste soli iz koje je dobijen CeO_2 sol, prosečne vrednosti hidrodinamičkih prečnika čestica, određene DSL metodom, varirale su od 37 do 198 nm, dok je raspodela veličina čestica kod svih solova monomodalna.
- HRTEM analizom je pokazano da su čestice CeO_2 polikristalne, fluoritske strukture, a većina kristalita ima dobro definisan poliedarski oblik.

- BET metodom utvrđeno je da su čestice solova mezoporozne, dok vrednost specifične površine raste sa smanjenjem veličine čestica i iznosi od 58 do 92 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.
- Određivanje izoelektrične tačke sola CeO_2 koji je dobijen iz cerijum(IV)-sulfata je ukazalo na prisustvo specifično adsorbovanih sulfatnih jona, što je uslovalo postojanje dve izoelektrične tačke, na $pH = 6,3$ i $pH = 7,8$.
- Izoelektrična tačka sola CeO_2 , dobijenog iz cerijum(IV)-nitrata, u KNO_3 kao indiferentnom elektrolitu, iznosi 7,8. Merenje izoelektrične tačke pri različitim koncentracijama K_2SO_4 elektrolita pokazalo je da prisustvo SO_4^{2-} jona snižava izoelektričnu tačku na 6,7.

Ispitana je mogućnost primene CeO_2 solova za formiranje prevlake na površini aluminijuma za zaštitu od korozije, kao i primena praha CeO_2 kao katalizatora za reakciju dehidriranja MgH_2 .

Na osnovu ispitivanja elektrohemijskih svojstava i morfologije površine aluminijuma sa i bez CeO_2 prevlake utvrđeno je da:

- aluminijum sa CeO_2 prevlakom tokom dugotrajnog izlaganja korozionoj sredini (duže od 300 h) pokazuje znatno veću otpornost prema koroziji u odnosu na čist aluminijum
- korozioni procesi na Al ispod CeO_2 prevlake dovode do karakterističnog formiranja ravnomernog zaštitnog sloja u međufazi podloga/prevlaka koji se odlikuje umreženom $\text{AlO}(\text{OH})$ igličastom strukturom. Ova struktura izgleda da nastaje izlaganjem Al korozionim agensima prisutnim u prevlaci reverzibilno geliranoj rastvorom NaCl . Tokom izlaganja, umrežena struktura postaje sve kompaktnija i čini da Al postaje sve bolje zaštićen u poređenju sa Al bez prevlake čija je površina zaštićena klasičnim pasivnim filmom $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Proučavanjem procesa dehidriranja MgH_2 u prisustvu i bez prisustva CeO_2 , utvrđeno je da je:

- temperatura razgradnje MgH_2 u prisustvu CeO_2 je 619 K, što je značajno niže od temperature dehidriranja čistog MgH_2 , koje se odigrava na temperaturi od 706 K

- energija aktivacije procesa dehidriranja MgH_2 u prisustvu CeO_2 , $E = 60 \pm 10$ kJ/mol. Ova vrednost E , na osnovu poređenja sa literaturnim vrednostima za čist MgH_2 , ukazuje na veliki katalitički efekat CeO_2

6. LITERATURA

- [1] Mayers D., Surfaces, Interface, and Colloids: Principles and Applications, JohnWiley & Sons, New York, (1999).
- [2] Klabunde K.J., Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, (2001).
- [3] Matijević E.: Uniform inorganic colloid dispersions-achievements and challenges, Langmuir, 10, (1), (1994), 8-16.
- [4] Bogunović Lj., Opšta hemija, Tehnološko-metalurski fakultet, Beograd, (1991).
- [5] Jolivet J-P, Metal Oxide Chemistry and Synthesis, John Wiley & Sons, New York, (2000).
- [6] Wang Z.L, Characterization of Nanophase Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2000).
- [7] Goodwin J.W, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers, Wiley & Sons, New York, (2005).
- [8] Lyklema J, Fundamentals of Interface and Colloidal Science, Elsevier Ltd, Amsterdam, (2005).
- [9] Hench L.L, West J.K.: The sol-gel process, Chem. Rev., 90, (1990), 33-76.
- [10] Itoh H, Utampanya S, Stark J.V., Klabunde K.J, Schlup J.R., Nanoscale metal oxide particles as chemical reagent. intrinsic effects of particle size on hydroxyl content and on reactivity and acid/base properties, Chem. Mater., 5, (1993), 71-77.
- [11] Matijević E.: Preparation and properties of uniform size colloids, Chem. Mater., 5, (4), (1993), 412-426.
- [12] Ginzberg B, Bilmes S.A., Progress in Colloid and Polymer Science, 102, (1996), 51-56.
- [13] Jovanović D.J., Validžić I.Lj, Janković I.A, Bibić N, Nedeljković J.M.: Synthesis and characterization of shaped ZnS nanocrystals in water in oil microemulsions, Mater. Lett., 61, (2007), 4396-4399.
- [14] Hsu, W.P., Ronnquist, L., Matijevic, E., : Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds. 2. Cerium (IV)+, : Langmuir, 4, (1988), 31-37.

- [15] Turner C.W.: Sol-gel process-Principles and Applications, Ceramical Bullten, 70, (9), (1991), 1487-1490.
- [16] Mullin J.W, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, vol 3, JohnWiley & Sons, New York, USA (1979).
- [17] Srdić V., Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, Novi Sad, (2001).
- [18] Zhiyan Guo, Fangfang Jian and Fanglin Du,: A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres, Scripta Materialia ,61, (2009), 48–51.
- [19] Brinker, C.J., Scherrer, G.W., Sol –Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, USA, (1990).
- [20] http://www.mpilkington.com/Lecture_21.pdf
- [21] http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-4-431-53910-0_22
- [22] Petrović R., Sol-gel postupci sinteze u tehnologiji keramike, Tehnološko-metalurski fakultet, Beograd (2007)
- [23] Livage J., Henry M., Sanchez C.: Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid State Ch., 18, (1988), 259-342.
- [24] Livage J., Henry M., Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds. J.D.Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley, New York, (1988), 183.
- [25] Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., :Chemical Modification of Alkoxide Precursors, J. of Non-Cryst Solids, 100,(1988), 65-76.
- [26] Teilazic-Stevanovic M., Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko-metalurski fakultet, Beograd, (1990)
- [27] Milonjić S.: Hemija površina koloidnih disperzija neorganskih oksida, Hemijski pregled, 4, (2001), 87-96.
- [28] Hunter H.: Colloidal Hydrodynamics, Pergamon Press, New York, (1990).
- [29] Owerbeek J.Th.G.: Recent developments in the understanding of colloid stability, J. Colloid Interface Sci., 58, (1977), 408-422.
- [30] Ottewill R.H.: J. Colloid Interface Sci., 58, (1977), 357-373.
- [31] Reed, J.S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, New York, (1998).
- [32] Živković, Lj.S., Granična površina čvrsto-tečnost: fenomeni i značaj, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, (2012)
- [33] Ćirjaković R.,: Dobijanje pigmenata tipa kordijerita tradicionalnim i Sol-Gel postupkom, Magistarski rad, Tehnološko-metalurski fakultet, Beograd, (1994).

- [34] Voyuckii S.S., Kurs kolloidnoi khimii, Khimiya, Moskva, (1975).
- [35] https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential
- [36] Glasstone S., Udzbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, (1967).
- [37] Gieselmann M.J., Anderson M.A.: Effect of Ionic Strength on Boehmite Hydrogel Formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 980-985.
- [38] Overbeek J.T.G., *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, (1952).
- [39] Derjaguin B.V, Landau L.D. *Acta Physicochimica URSS*, 14, (1941), 633.
- [40] Verwey EJW, Overbeek JTG, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [41] Gulicovski J.: Uticaj dodatka itakonske kiseline i Tirona na površinske osobine I stabilnost vodenih suspenzija aluminijum-oksida, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2006).
- [42] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1234>
- [43] Tadros T.: Interaction forces between particles containing grafted or absorbed polymer layers, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, Vol.104, (2003), 191-226.
- [44] Farrokhpay S.: A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol.151, (2009), 24-32.
- [45] <https://www.yumpu.com/xx/dispergatora>
- [46] Pattanayek S.K, Juvekar V.A. :Prediction of Adsorption of Nonionic Polymers from Aqueous Solutions to Solid Surfaces, *Macromolecules*, 35, (25), (2002), 9574-9585.
- [47] Deiss J.L, Aniran P, El Hadiqui S, Wecker C.: *Colloids Surf. A*, 106, (1996), 59-62.
- [48] Chen, X.C.:Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, (2002), 1637-1639.
- [49] Boisvert J-P, Persello J, Casting J-C, Cabane B.: Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate, *Colloids Surf. A*, 178, (2001), 187-198.
- [50] Wijting W.K, Laven J, Ratm van Benthem, G de With.: Adsorption of ethoxylated styrene oxide and polyacrylic acid and mixtures there of on organic pigment, *J. Colloid Interface Sci.*, 327, (2008), 1-8.
- [51] Yarmenko YM, Tkachenko NH, Bellmann C, Pich A. Redispergation of TiO₂ particles in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 296, (2), (2006) 565–571.

- [52] Han Y, Wu G, Chen H, Wang M.: Preparation and optoelectronic properties of a novel poly(*N*-vinylcarbazole) with covalently bonded titanium dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, (2008), 882-888.
- [53] Zhao B, Brittain W.J.: Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules *Prog. Polym. Sci.*, 25, (2000), 677-710.
- [54] Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T. : Structure and Properties of high-density Polymer brushes prepared by surface-Initiated living radical polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 197, (2006), 1-45.
- [55] Wu W, He Q, Jiang C.: Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale Res Lett.*, 3, (2008), 397-415.
- [56] Bailar J. C., Emeleus H. J., Nyholm R., Trotman-Dickenson A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York, (1973), 99.
- [57] https://www.researchgate.net/figure/229226746_fig1_Fig-1-Crystal-structure-of-pure-ceria
- [58] Chiang Y M, Birnie III D P, Kingery W D., *Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc., (1997), 263-350.
- [59] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A.: Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [60] Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R., :Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects, *Physical Review*, B 48, (1993), 178-185.
- [61] Patil S, Sandberg A, Heckert E, Self W, Seal S.: Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential, *Biomaterials*, 28, (2007), 4600-4607.
- [62] Lee J S, Choi S C. :Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H₂O₂ and NH₄OH, *Mat. Lett.*, 58, (2004), 390-393.
- [63] Zhiyan G., Fangfang J. and Fanglin Du.: A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres, *Scripta Mater.* ,61, (2009), 48–51.
- [64] Li J., Kalam A., Sad Al-Shihri A., Qingmei S., Zhong, Gaohui D.G.: Monodisperse ceria nanospheres: Synthesis, characterization, optical properties, and applications in wastewater treatment, *Mater. Chem. Phys.* 130, (2011),

1066– 1071.

- [65] Onon Y., Fujii H.: Low-temperature synthesis of ceriumoxide nanorods and their rsuppressive effect on photocatalysis of titaniumdioxide, *Ceram. Int.* 41, (2015), 15231–15234.
- [66] Kirk T.J.; Winnick J.: A hydrogen sulfide solid-oxide fuel cell using ceria-based electrolytes, *Journal of The Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 3494–3496.
- [67] Li L.P., Lin, X.M.; Li, G.S.; Inomata, H.:Solid solubility solutions by a sol-gel route, *Journal of Mater. Res.*, 16, (2001), 3207–3213.
- [68] Verma A., Karar N., Bakhshi A.K., Chander H., Shivaprasad S.M., Agnihotry S.A.: Structural morphological and photoluminescence characteristics of sol-gel derived nano-phase CeO₂ films deposited using citric-acid, *Journal of Nanopart. Res.*, 9, (2007) 317–322.
- [69] X. Chu, W. Chung, L.D. Schmidt,: Sintering of sol-gel prepared submicrometer particles studied by transmission electron microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (1993), 2115–2118.
- [70] Li G.R., Dun-Lin Qu, Arurault L, Tong Y.X.: Hierarchically porous Gd₃₊-doped CeO₂ nanostructures for the remarkable enhancement of optical and magnetic properties, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 1235.
- [71] Li L, Yang H K, Moon B K, Fu Z L, Guo C F, Jeong J H, Yi S S, Jang K, Lee H S. :Photoluminescence properties of CeO₂:Eu₃₊ nanoparticles synthesized by a sol-gel method, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 610.
- [72] Vallet R.M., Conde F., Nicolopoulous S., Ragel C.V., Gonzales-Calbet J.M.: Synthesis and characterization of CeO₂ obtained by spray pyrolysis method. *Mater. Sci. Forum*, (1997), 235–238.
- [73] Soren S., Bessoi M., Parhi P.: A rapid microwave initiated polyol synthesis of cerium oxide nanoparticle using different precursors, *Ceram. Int.*, 41, (2015) 8114–8118.
- [74] Yang H., Huang C., Tang A., Zhang X., Yang W., :Microwave assisted synthesis of ceria nanoparticles *Mater. Res Bull.*, 40, (2005), 1690–1695.
- [75] Riccardi C.S., Lima R.C., Santos M.L., P.R. Bueno, Longo E., : Preparation of CeO₂ by a simple microwave–hydrothermal method, *Solid State Ionics*, 180, (2009), 288–291.
- [76] Tao Y., Gong F.H., Wang H., Wu H.P., Tao G.L.: Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes, *Mater. Chem. Phys.*, 112, (2008),

973–976.

- [77] Zhou, Y.; Phillips, R.J.; Switzer, J.A. :Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 981–985.
- [78] Masui, T.; Fujiwara, K.; K.I. Machida, G.Y. Adachi,. Sakata, T., H. Mori: Characterization of Cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 2197–2204.
- [79] Zou H., Lin Y. S., Rane N. and He T.:Synthesis and properties of nanosized ceria powers and high concentration ceria sols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004), 3019-3025.
- [80] He H.-W., Wu X.-Q., Ren W., Shi P., Yao X., Song Z.-T.: Synthesis of crystalline cerium dioxide hydrosol by a sol–gel method, *Ceram. Inter.*, 38, (2012) S501–S504.
- [81] Darroudi, M. Hakimi, M. Sarani, R. Oskuee K., Khorsand Zak A. and Gholami L.: Facile synthesis, characterization, and evaluation of neurotoxicity effect of cerium oxide nanoparticles, *Ceram. Inter.*, 39, (2013), 6917-6921.
- [82] Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N. V. and Ivanov V.K., : Formation Mechanism of Nanocrystalline Ceria in Aqueous Solutions of Cerium (III) Nitrate, *Inorg. Mater.*, 44, 1, (2008), 51-57.
- [83] Ravishankar T. N., Ramakrishnappa T., Ganganagappa N., and Rajanaika H.: Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies, *Chemistry Open* 4, 2, (2015), 146 – 154.
- [84] Atanassv G., Thielsch R. Popov A., :Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation, *Thin Solid films*, 223 (2) (1993), 288-292.
- [85] Netterfield R.P., Sainty W.G., Martin P.J., Sie S.H., :Properties of CeO₂ thin films prepared by oxygen-ion-assisted depositin, *Appl. Opt.*, 24, 14, (1985), 2267-2272.
- [86] Ozer N.,: Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films Properties of CeO₂ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 68, 3-4, (2001), 391-400.
- [87] Yabe S., Momose S., :Cerium Dioxide-Silica Complex: A Novel, Non – Reactive and Transparent UV Absorber for Cosmetics, *Journal of Society*

Cosmetics Japanes, 32, 4, (1998), 372-378.

- [88] Saadat-Monfared A., Mohseni M., Hashemi M. Tabatabaei H.: Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber. Part 1. Static and dynamic light scattering, small angle neutron scattering and optical studies, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 408 (2012) 64-70.
- [89] Decker C., Masson F., Schwalm R.: Weathering resistance of water based UV-cured polyurethane-acrylate coatings, *J. Colloid Interface Sci.*, 187, (2009), 431–447.
- [90] Melchioris M., Sonntag M., Kobusch C., Jurgens E.: Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings, *Prog. Org. Coat.*, 40, (2000), 99–109.
- [91] Feng X.D., Sayle D.C., Wang Z.L., Paras M.S., Santora B., Sutorik A.C., Sayle T.X.T., Yang Y., Ding Y., Wang X., Her Y.S.: Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres, *Science*, 312, (2006), 1504–1508.
- [92] Nair J.P., Wachtel E., Lubomirsky I., Fleig J., Maier J.: Anomalous expansion of CeO₂ nanocrystalline membranes, *Adv. Mater.*, 15, (2003), 2077–2081
- [93] Tye L., El-Masry N.A., Chikyow T., McLarty P., Bedair S.M.: Electrical Characteristics of epitaxial CeO₂ on Si (111), *Appl. Phys. Lett.*, 65, 24, (1994), 3081-3083.
- [94] Walkenhorst A., Schmitt M., Adrian H., Petersen K.: CeO₂ AN alternative insulator material for superconducting field effect devices, *Applied Physics Letters*, 64(14), (1994), 1871-3083
- [95] Patsalasa P., Logothetidis S., Sygellou L., Kennou S.: Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films, *Physical Review B*. 68 (3) 035104, (2003), 1-13).
- [96] Suzuki T., Kosacki I., Anderson H., Colomban P.: Electrical Conductivity and Lattice Defects in nanocrystalline Cerium oxide Thin Films, *Journal American. Ceramics Society*, 84 (9), (2001), 2007-2014.
- [97] F. Zheng, Chan S.W., Spanier J .E., Apak E., Jin Q., Robinson R.D., Herman I.P.: Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Applied Physical Letters*, 80(1), (2002), 127-129.

- [98] Masui T., Fujiwara K., Machida K., and Adachi G. :Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultra-Fine Particles Prepared Using reversed Micelles, *Chemistry of Materials*. 9, (1997), 2197-2204.
- [99] Gurel T., Eryigit R., :Abinitio pressure-depend vibrational and dielectric properties of CeO₂, *Physical Review B*, 74(1), (2006), 014302:1-5.
- [100] Trovarelli A. :Catalytic properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catalysis Reviews-science and Engineering*, 38(4), (1996), 439-520.
- [101] Crnjak O. Z., :Characterization of Cerium dioxide dip-coated films by spectroscopic technique, *Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, 3(4), (1999), (<http://www.ijvs.com>).
- [102] Spaneir J.E., Robinson R.D., Zhang F., Chen S, Herman I.P., :Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering, *Physical Review B.*, 64(24), (2001), 245407: (1-8).
- [103] Atcison A., :Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes” *Solid State Ionics* 95(3-4), (1997), 249-258.
- [104] Wang S., Wang W., Zuo J., Qian Y. :Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (1-3), (2001), 246-248.
- [105] Bošković S. B., Matović B. Z., Vlajić M. D., Kristić V.D., :Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nano-powders, *Ceramics International*, 33, (2007), 89-93.
- [106] Bošković S., Đurović D., Dohčević-Mitrović Z., Popović Z., Zinkevich M., Aldinger F., :Self Propagating room temperature synthesis of nano-powders for SOFC, *Journal of Power Sources*, 145, (2005) 237-242.
- [107] Singhal S.P.S. :Advanced in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* 135(1-4), (2000) 305-313.
- [108] Haile S.M., :Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*,51(19), (2003), 5981-6000.
- [109] Varhegyi E.B., Perczel I.V., Gerblinger J., Fleischer M., Meixner H., Giber J., :Auger and SIMS study of segregation and corrosion behaviour of some semiconducting oxide gas-sensor materials, *Sensors and Actuators B*, 18-19, (1994), 569-572.
- [110] Zhou X.-D., Huebner W. :Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles, *Applied Physics Letters*,.79(21), (2001), 3512-3514.

- [111] Skarman B., Wallenberg L.R., Larsson P.-O., Anderson A., Bovin J.-O., Jacobsen S.N., Helmersson U., Carbon Monoxide Oxidation on Copper Oxide Thin Films supported on Corrugated Cerium Dioxide {111} and {001} Surfaces, *Journal of Catalysis*, 181 (1), (1999), 6-15.
- [112] Auffan M., Rose J., Orsiere T., De Meo M., Thill A., Zeyons O., et al., CeO₂ nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro, *Nanotoxicology*, 3, (2009), 161–171.
- [113] Lin W., Huang Y., Zhou X.-D., Ma Y. :Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells *International Journal of. Toxicology*, 25, (2006), 451-457.
- [114] Ma J.Y. Zhao, H., Mercer R.R., Barger M., Rao M., Meighan T., et al. :Cerium oxide nanoparticle-induced pulmonary inflammation and alveolar macrophage functional change in rats *Nanotoxicology*, 5, (2011), 312–325.
- [115] Park E.-J., Choi J., Park Y.-K., Park K. :Oxidative stress induced by cerium oxide nanoparticles in cultured BEAS-2B cells *Toxicology*, 245, (2008), 90–100.
- [116] Yokel R.A., Florence R.L., Unrine J.M., Tseng M.T., Graham U.M., Wu P., et al. Biodistribution and oxidative stress effects of a systemically-introduced commercial ceria engineered nanomaterial *Nanotoxicology*, 3 (2009), 234–248.
- [117] Zhang H., X. Zhang He, Z., Zhang, Li P., Y., Ma Y., et al. Nano-CeO₂ exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations *Environ. Sci. Technol.*, 45, (2011), 3725–3730.
- [118] W.-S. Cho, R. Duffin, C.A. Poland, S.E.M. Howie, W. MacNee, M. Bradley, et al. :Metal oxide nanoparticles induce unique inflammatory footprints in the lung: important implications for nanoparticle testing *Environ. Health Perspect.*, 118, (2010), 1699–1706.
- [119] Park E.-J., Cho W.-S., Jeong J., Yi J., Choi K., Kim Y., et al. :Induction of inflammatory responses in mice treated with cerium oxide nanoparticles by intratracheal instillation, *Journal of. Health Science.*, 56, (2010), 387–396.
- [120] Celardo I., De Nicola M., Mandoli C, Pedersen J.Z., Traversa E., Ghibelli L. :Ce₃₊ ions determine redox-dependent anti-apoptotic effect of cerium oxide nanoparticles *ACS Nano*, 5, (2011), 4537–4549.
- [121] Babu S., Cho J.-H., Dowding J.M., Heckert E., Komanski C., Das S., et al. :Multicolored redox active upconverter cerium oxide nanoparticle for bio-

- imaging and therapeutics *Chemical Communications*, 46 (2010), 6915.
- [122] Lord M.S., Jung M., Teoh W.Y., Gunawan C., Vassie J.A., Amal R., et al. :Cellular uptake and reactive oxygen species modulation of cerium oxide nanoparticles in human monocyte cell line U937 *Biomaterials*, 33, (2012), 7915-7924.
- [123] Cai X., Seal S., McGinnis J.F.:Sustained inhibition of neovascularization in vldlr-/- mice following intravitreal injection of cerium oxide nanoparticles and the role of the ASK1-P38/JNK-NF- κ B pathway, *Biomaterials*, 35, (2014), 249–258.
- [124] Wason M.S., Zhao J. :Cerium oxide nanoparticles: potential applications for cancer and other diseases *American Journal of Translational Research*, 5, (2013), 126–131.
- [125] Rzgalinski B. :Nanoparticles and cell longevity, *Technology In Cancer Research & Treatment*, 4(6), (2005), 651-659.
- [126] Bailey D., Chow L., Merchant S., Kuiry S.C., Patil S., Seal S., Rzgalinski B.A., :Engineered oxide nanoparticles increase neuronal lifespan in culture and act as free radical scavengers, *Nature Biotechnology*, 14, (2003), 112.
- [127] Abdel S.H., :Corrosion protection of aluminium composites by silicate/cerate conversion coating, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2006), 3786-3792
- [128] Bieber J., :Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys, *Materials Letters*, 105 (2007), 425-435.
- [129] Hinton B.R.W., Arnott D.R., Ryan N.E., :The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations, *Materials Forum*, 7, (1984), 211-217.
- [130] Hinton B.R.W., Arnott D.R., Ryan N.E., :Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum, *Materials Forum*, 9, (1986), 162-173.
- [131] William G.F., O’Keefe M.J., Zhou H., Grant J.T.,:Characterization of cerium based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys, *Surface and Coating. Technology*, 155, (2002), 208-213.
- [132] Decroly A., Petitjean J.P., :Study of deposition of cerium oxide by conversion onto aluminum alloys, *Surface and Coating. Technology*, 194, (2005), 1-9.
- [133] Campestrini P., Terryn H., Hovestad A., de Wit J.H.W., :Formation of cerium-based conversion coating on AA2024: Relationship with the microstructure, *Surface and Coating. Technology*, 176, (2004), 65-381.
- [134] Dominguez-Crespo M.A., Torres-Huerta A.M., Rodil S.E., Ramirez-Meneses

- E., Suarez-Velazquez G.G., Hernandez-Perez M.A., :Effective corrosion protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al-Ce coatings, *Electrochimica Acta*, 55, (2009), 498-503.
- [135] Mansfeld F., Wang V., Shih H., :Development of “stainless aluminum”, *Journal of Electrochemical Society*, 138, (1991), L74.
- [136] Mansfeld F., Wang V., Shih H., :The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum, *Electrochimic Acta*, 37, (1992), 2277-2282.
- [137] Jegdić B.V., Živković Lj.S., Popić J.P., Bajat J.B., Mišković-Stanković V.B.,: Electrochemical methods for corrosion testing of Ce-based coating prepared on AA6060 alloy by dip immersion method, *Journal of Serbian Chemical Society*, 78, (2013), 1–21.
- [138] Živković Lj.S., Jegdić B.V., Popić J.P., Bajat J.B., Mišković-Stanković V. B., :The Influence of Ce-based Coatings as Pretreatments on Corrosion Stability of Top Powder Polyester Coating on AA6060, *Progress in Organic Coatings - Journal* ,76, (2013), 1387-1395.
- [139] Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., Rodriguez-Chacon M.A., :Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: a review, *Corrosion Science*, 40, (1998), 1803-1819.
- [140] Wilson L., Hinton B.R.W., :A method of forming a corrosion resistant coating, Patent WO 88/06639, (1988).
- [141] Hughes A.E., Taylor R.J., Hinton B.R.W., Wilson L., :XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings, *Surface and interface analysis*, 23, (1995), 540-550.
- [142] Xingwen Y., Chunan C., Zhiming Y., Derui Z., Zhongda Y., :Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12, *Corrosion Science*, 43, (2001), 1283-1294.
- [143] Dabala M., Armelao L., Buchberger A., Calliari I., :Cerium-based conversion layers on aluminum alloys, *Applied Surface Science*, 172, (2001), 312-322.
- [144] Dabala M., Ramous E., Magrini M., :Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy, *Materials and Corrosion*, 55, (2004), 381-386.
- [145] Hamdy A.S., :Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys, *Materials Letters* , 60, (2006), 2633-2637.

- [146] Chem M., Schmidt T., Gerwann J., Wittmar M., Veith M., Thompson G.E., Molchan I.S., Hashimoto T., Skeldon P., Phani A.R., Santucci S., Zheludkevich M.L., CeO₂ -filled sol-gel coatings for corrosion protection off AA-2042-T3 aluminum alloy, *Corrosion Science*, 51, (2009), 2304-2315.
- [147] Gulicovski J.J., Milonjić S.K., Meszaros Szecsenyi K., :Synthesis and characterization of stable aqueous ceria sols, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, (2009), 1080-1085.
- [148] Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S., :Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, first ed., Springer Science + Business Media, NewYork, (2009).
- [149] Oelerich W., Klassen T., Bormann R., :Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, *Journal of Alloys Compound*, 315, (2001), 237–242
- [150] Oelerich W., Klassen T., Bormann R., :Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg, *Journal of Alloys Compound*, 322, (2001), L5–L9
- [151] Hanada N., Ichikawa T., Isobe S., Nakagawa T., Tokoyoda K., Honma T., Fujii H., Kojima Y., :X-ray absorption spectroscopic study on valence state and local atomic structure of transition metal oxides doped in MgH₂, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, (2009), 13450–13455.
- [152] Borgschulte A., Bosenberg U., Barkhordarian G., Dornheim M., R. Bormann, :Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH₂ d, *Catal. Today*, 120, (3–4), (2007), 262–269.
- [153] Shang C.X., Guo Z.X., :Structural and desorption characterizations of milled (MgH₂ + Y, Ce) powder mixtures for hydrogen storage, *International of Journal of Hydrogen Energy*, 32, (14), (2007), 2920–2925
- [154] Janot R., Darok X., Rougier A., Aymard L., Nazrinn G.A., Tarascon J.-M., :Hydrogen sorption properties for surface treated MgH₂ and Mg₂Ni alloys, *Journal of Alloys Compound*, 404–406 (2005), 293–296.
- [155] Song M.Y., Bobet J.-L., Darriet B., :Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr₂O₃, Al₂O₃ and CeO₂, *Journal of Alloys Compound*, 340 (1–2), (2002), 256–262
- [156] Gulicovski J., Rašković-Lovre Ž., Kurko S., Vujasin R., Jovanović Z., Matović Lj., Grbović Novaković J., :Influence of vacant CeO₂ nanostructured

- ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties , *Ceramics International*, Volume 38, Issue 2, (2012), 1181-1186
- [157] International Centre for Diffraction Data (ICDD) (C. Whiston, X-ray methods, John Wiley Sons, New York, (1987), 81.
- [158] Mentus S. Mioč U., :Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1992).
- [159] Milosavljević S. :Strukturne instrumentalne metode, Hemijski fakultet, Beograd, (1994).
- [160] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., :Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, (1985), 603.
- [161] Barrett E. P., Youner L. G., Halenda P., :The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms *Journal of the American Chemical Society*, 73, (1951), 373.
- [162] Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K. P.,:Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *Journal of Colloid and interface Science*, 192 (1), (1997), 250.
- [163] Kaneko K., Ishii C., Ruike, Kuwabara H.,:Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon* 30, (1992), 1075.
- [164] Satoyama N., Suzuki T., Kaneko K., *Carbon*, 36(10), (1998), 1459.
- [165] Kruk M., Jaroniec M., Choma J., *Carbon*, 36(10), (1998), 1447.
- [166] Kaneko K., Ishii C., Kanoh H., Hanzawa Y., Setoyama N., Suzuki T., *Advanced in Colloid and Interface Science*, 76-77, (1998), 295.
- [167] Smoluchowski, Marian (1916). "Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen". *Physik. Z.* (in German). 17: 557–571, 585–599
- [168] H.E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stan.* 57, 217, (1956).
- [169] Vantomme, A.; Yuan, Z.-Y.; Du, G.; Su, B.-L., :Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO₂ nanorods. *Langmuir*, 21, (2005), 1132–1135.
- [170] Polezhaeva, O.S.; Yaroshinskaya, N.V.; Ivanov, V.K. :Formation mechanism of nanocrystalline ceria in aqueous solutions of cerium (III) nitrate and

- hexamethylenetetramine, *Inorganic Materials Journal*, 44, (2008), 51–57.
- [171] Drobot, D.V.; Chub, A.V.; Voronov, V.V.; Fedorov, P.P.; Ivanov, V.K.; Polezhaeva, O.S. Preparation of ceria nanoparticles. *Inorganic Materials Journal*, 44, (2008), 853–855.
- [172] Ivanov, V.K.; Fedotov, G.N.; Nikulina, M.V.; Polezhaeva, O.S.; Omel'yanyuk, G.G.; Romanenko, S.N.; Korol', S.G.; Tret'yakov, Yu.D. :Biological activity of nanocrystalline cerium dioxide, *Doklady Chemistry*. 420, (2008), 141–143.
- [173] Xu, J.; Li, G.; Li, L. :CeO₂ nanocrystals: Seed-mediated synthesis and size control, *Material Research. Bullten*, 43, (2008), 990–995.
- [174] Bumajdad, A.; Eastoe, J.; Zaki, M.I.; Heenan, R.K.; Pasupulety, L. :Generation of metal oxide nanoparticles in optimised microemulsions. *Journal Colloid Interface Science*, 312, (2007), 68–75.
- [175] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1973, pp. 99.
- [176] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 63-94.
- [177] S. J. Hong, A. V. Virkar, *Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 433-439
- [178] Chiang M., Birnie D. P., Kingery W. D., :Physical ceramics, John Wiley & Sons Inc., USA, (1997), pp. 16, 72, 84, 263-350.
- [179] Dohčević-Mitrović Z. D., Radović M., Šćepanović M. J., Grujić-Brojčin M. U., Popović Z. V., Matović B. Z., Bošković S. B., :Temperature-dependent Raman study of Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{2-δ} nanocrystals, *Applied Physics Letters*, 91, (2007) 203118-203120.
- [180] Preisler E.J., Marsh O.J., Beach R.A., McGill T.C., :Stability of cerium oxide on silicon studie by X- ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum science and technology B* 19(4), (2001), 1611-1618.
- [181] Zhang J., Ju X., Wu Z.Y., Liu T., Hu T.D., Xie Y.N., Zhang Z.L., :Structural Characteristics of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Microemulsion method, *Chemistry of Materials*, 13(11), (2001), 4192-4197.
- [182] Rane, N.; Zou, H.; Buelna, G.; Lin, J.Y.S. Sol–gel synthesis and properties of unsupported and supported mesoporous ceria membranes. *J. Membrane Sci.*

2005, 256, 89–97.

- [183] Wang T, Sun Du-C.: Preparation and characterization of nanometer-scale powders ceria by electrochemical deposition method, *Material research Bulletin* 43 (2008) 1745-1760.
- [184] Raković D. Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, elektrotehnički fakultet, Beograd 1995, gl. 5
- [185] Gulicovski J. J., Bračko I. and Milonjić S. K., :Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols, *Materials chemistry and physics*, vol. 148, br. 3, (2014), 868-873.
- [186] T. Masui, K. Machida, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi, J. *Alloys Compd.* 256 (1997) 97-101.
- [187] Masui T., Fujiwara K., Machida K., Adachi G., Sakata T., Mori H., :Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles, *Chemistry of Materials*. 9(10), (1997), 2197-2204
- [188] Yin L., Wang Y., Pang G., Kolytyn Y., Gedanken A., *Journal of Colloid Interface Science* 246,(2002), 78-84.
- [189] Yu S.H., Colfen H., Fischer A., *Colloids Surface A*, 243, (2004), 49-52.
- [190] Mohanti B.C., Lee J.W., Yeon D.H., Jo Y.H., Kim J.H., Cho, Y.S. :Dopant induced variations in microstructure and optical properties of CeO₂ nanoparticles, *Material of Research Bulletin*, 46, (2011), 875-883
- [191] Li J., A. Kalam, A.S. Al-Shihri, Su Q., Zhong G., Du G., :Monodisperse ceria nanospheres: Synthesis, characterization, optical properties, and applications in wastewater treatment, *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), (2011), 1066-1071.
- [192] S. Samie, E.K. Goharshadi, *Materials of Research Bulletin*, 47, (2012), 1089-1095.
- [193] Goharshadi E.K., Samie S., Nancarrow P., *Journal of Colloid Interface Science*, 356, (2011), 473-480.
- [194] Orel Crujak Z., Orel B., *Physica Status Solidi B*, 186, (1994), K33-K36
- [195] Chen M.Y., Zu X.T., Xiang X., Zhang H.L.,:Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO₂ films on sapphire, *Physica, B*, 389, (2007), 263-268.
- [196] Zivkovic Lj.S., Lair V., Lupan O., Cassir M., Ringuède A., *Acta Physica*

- Polonica A, 120, (2011), 298-302
- [197] Pati R., Lee I., Gaskell K., Ehrman S. :Precipitation of Nanocrystalline CeO₂ Using Triethanolamine, Langmuir 25, (2009), 67-70.
- [198] Wang Z.L., Feng X., :Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles, Journal of Physical Chemistry B, 107, (2003), 13563-13566.
- [199] Hu C., Zhang,Z. Liu H., Gao P., Wang Z.L., :Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO₂ nanoparticles, Nanotechnology 17, (2006), 5983-5987.
- [200] Zheng F., Jin Q., Chan S-W., :Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape, Journal Applied Physical, 95, (2004), 4319-4326.
- [201] Sathyamurthy S., Leonard K., Dabestani K., Paranthaman P.:Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles, Nanotechnology 16, (2005) 1960–1964.
- [202] Masui T., Hirai H., Hamada R., Imanaka N., Adachi G., Sakata T., Mori H.,: Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride, Journal of Materials Chemistry, 13, (2003), 622-627.
- [203] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.;Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem.1985, 57, 603–619.
- [204] Mao J., Bai Y., Gu L., Van Aken P.A., Tu M.J., J. Nanoparty Research, 12, (2010), 2045-2049.
- [205] Hsu J.P., Nacu A., Journal Colloid Interface Science, 274, (2004), 277-284.
- [206] Oh M.H., Lee J.-S., Gupta S., Chang F.-C., Singh R.K., Colloids Surface A, 355, (2010), 1-6.
- [207] Kydd R., Scoot J., Teoh W.Y., Chiang K., Amal R., Langmuir, 26, (2010), 2099-2106.
- [208] Hirano M., Fukuda Y., Iwata H., Hotta Y., Inagaki M., Journal of American. Ceramics, Society, 83,(2000), 1287-1289.
- [209] Antonova A.A., Zhilina O.V., Kagramanov G.G., Kienskaya K.I., Nazarov V.V., Petropavlovskii I.A., Fanasyutkina I.E., Kolloid Z., 63, (2001), 728-734.
- [210] Ocana M., Colloid Polymer Science, 280, (2002), 274-281.
- [211] Faria L.A., Trasatti S., Journal Colloid Interface Science, 167, (1994), 352-

357.

- [212] Buettner K.M., Rinciog C.I., Mylon S.E., *Colloids Surface A*, 366, (2010), 74-79.
- [213] K.C. Ray, P.K. Sengupta, S.K. Roy, *Indian Journal of Chemistry A*, 17, (1979), 348-351.
- [214] Hsu W.P., L. R€onnquist, E. Matijevi_C, *Langmuir*, 4, (1988), 31-37.
- [215] Nabavi M., Spalla O., Cabanet B., *Journal of Colloid Interface Science*, 160, (1993), 459-471.
- [216] Park J., Regalbuto J.R., *Journal of Colloid Interface Science*, 175, (1995), 239-252.
- [217] Song X., Jiang N., Li Y., Xu D, Qin G., *Materials of Chemistry and Physics*, 110, (2008), 128-135.
- [218] Gupta K., Bhattacharya S., Chattopadhyay D., Mukhopadhyay A., Biswas H., Dutta J., Ray N.R., Ghosh U.C., *Chemical of Engineering Journal*, 172, (2011), 219-229.
- [219] Tanusoglu O., Munoz-Espi R., Akbey Ü., Demir M.M., *Colloids Surface A*, 395, (2012), 10-17.
- [220] M.J. Lopez-Robledo, J. Silva- Trevino, T. Molina, R. Moreno, *Journal of Europe Ceramics Society*, 33, (2013), 297-303.
- [221] Davis G.D., Moshier W.C., Ahearn J.S, Hough H.F., Cote G.O., :Corrosion/passivation of aluminum in dilute sulfate solutions: A comparison of Pour baix and surface behavior diagrams, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 5, (1987), 1152-1157.
- [222] Lee E.J., Pyun S.I., :The effect of oxide chemistry on the passivity of aluminium surfaces, *Corrosion Science*, 37, (1995), 157-168.
- [223] Kaya C., He J. Y., Gu X., Butler E.G., :Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, (2002), 37-49.
- [224] Taobo H., Lan X., Shenlin Z., :Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process: effects of pH and anions, *CrystEngComm*, 11, (2009), 1338-1342.
- [225] Henning H., Gel Point, in: :Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken NJ, (2002), Online Library, on DOI: 10.1002/0471440264.pst476.

- [226] Brett C.M.A., :On the Electrochemical Behaviour of Aluminium in Acidic Chloride Solution, *Corrosion Science*, 33, (1992), 203-210.
- [227] Brett C.M.A., :The application of electrochemical impedance techniques to aluminum corrosion in acid chloride solution, *Journal Applied Electrochemistry*, 20, (1990), 1000-1003.
- [228] Bessone J.B., Meyer C., Jutner K., Lorenz W.J., :AC-impedance measurements on aluminum barrier type oxide films, *Electrochimica Acta*, 28, (1983), 171-175.
- [229] Wit J.H., Wijenberg C., Crevecoeur C., :Impedance measurements during anodization of aluminum, *Journal Electrochemical Society*, 126, (1979), 779-785.
- [230] Macdonald D.D., McKubre M.C.H., :Corrosion of materials, in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, (2005), 343-421.
- [231] Metikoš-Huković M., Babić R., Grubač Z., :The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors, *Journal of Applied Electrochemical*, 32 (2002) 35-41.
- [232] Oni B.O., Egiebor N.O., Ekekwe N.J., Chuku A., :Corrosion behaviour of tin-plated carbon steel and aluminum in NaCl solutions using electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 7, (2008), 331-346.
- [233] Cao F.H., Zhang Z., Li J.F., Cheng Y.L., Zhang J.Q., Cao C.N., :Exfoliation corrosion of aluminum alloy AA7075 examined by electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Corrosion*, 55, (2004), 18-23.
- [234] Hanada N., Ichikawa T., Isobe S., Nakagawa T., Tokoyoda K., Honma T., Fujii H., Kojima Y., :X-ray absorption spectroscopic study on valence state and local atomic structure of transition metal oxides doped in MgH₂, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, (2009), 13450–13455.
- [235] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic', M. Vittori Antisari, Hydrogen desorption from ball milled MgH₂ catalyzed with Fe, *Eur. Polym. J.* 43 (2005) 19–37
- [236] Hanada N., Ichikawa T., Hino S., Fuji H., :Remarkable improvement of hydrogen sorption kinetics in magnesium catalyzed with Nb₂O₅, *Journal of Alloys Compound*, 420 (1–2), (2006), 46–49.

- [237] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *J. Alloys Compd.* 364 (1–2) (2004) 242–246.
- [238] J.F. Fernandez, C.R. Sanchez, Simultaneous TDS–DSC measurements in magnesium hydride, *J. Alloys Compd.* 356–357 (2003) 348–352. MgH₂–0.1TiH₂ prepared by ultrahigh-energy-high-pressure milling, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15843–15852.
- [239] J. Lu, Y.J. Choi, Z. Zak Fang, Hydrogen storage properties of nanosized MgH₂–0.1TiH₂ prepared by ultrahigh-energy-high-pressure milling, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15843–15852.
- [240] H.B. Lu, C.K. Poh, L.C. Zhang, Z.P. Guo, X.B. Yu, H.K. Liu, Dehydrogenation characteristics of Ti- and Ni/Ti-catalyzed Mg hydrides, *J. Alloys Compd.* 481 (1–2) (2009) 152–155.

Biografija autora

mr Jelena Gulicovski rođena je 13. 09. 1976. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju školu završila je u Beogradu. Diplomirala je 15. 07. 2002. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, sa temom: „Sušenje CaCO_3 u fluidizovanom sloju inertnih čestica”.

Od januara 2003. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča” u Laboratoriji za materijale, gde i danas radi.

Poslediplomske studije upisala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, oktobra 2003 godine. Magistrirala je 21. 07. 2006. godine na istom fakultetu sa temom „Uticaj dodatka itakonske kiseline i Tirona na površinske osobine i stabilnost vodenih suspenzija aluminijum-oksida”.

U dosadašnjem radu mr Jelena Gulicovski učestvovala je u realizaciji dva nacionalna projekta osnovnih istraživanja i jednog nacionalnog projekta u okviru programa tehnološkog razvoja. Trenutno je angažovana na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja “Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine” (III 45012) koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Mr Jelena Gulicovski je autor i koautor ukupno 36 radova publikovanih u naučnim časopisima i saopštenih na naučnim skupovima. Od toga, 11 je publikovano u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21), 2 u vodećim međunarodnim časopisima (M22) i 10 radova u časopisima međunarodnog značaja (M23).

U okviru svog naučno-istraživačkog rada mr Jelena Gulicovski se bavila različitim vrstama materijala, tehnikama karakterizacije i primene istih. Poslednjih godina, uža oblast istraživanja vezana je za sintezu i hemiju površina koloidnih disperzija (solova) i nanoprahova cerijum(IV)-oksida.

Član je projektne tima COST akcije CMST 1302 “European Network Smart Inorganic Polymers (SIPs)” (16.05.2013.-23.10.2017).

Kategorija M 21

1. **Gulicovski J.**, Bracko I., Milonjic S.: "Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols" - *Materials Chemistry and Physics*, vol 148, no 3, 2014, pp. 868-873, 2014 (**IF=2.503**) (ISSN 0254-0584)
2. **Gulicovski J.**, Rašković-Lovre Ž., Kurko S., Vujasin R., Jovanović Z., Matović Lj., Grbović Novaković J.: "Influence of vacant CeO₂ nanostructured ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties - *Ceramics International*, vol 38, issue 2, pp. 1181-1186, 2012 (**IF=2.540**) (ISSN 0272-8842)

Kategorija M22

1. **Gulicovski J.**, Milonjić S., Mesaros-Secenji K.: Synthesis and characterization of stable Aqueous Ceria Sols - *Materials and Manufacturing Processes*, vol 24, no 10-11, pp.1080-1085, 2009 (**IF=1.534**) (ISSN 1042-6914)
2. **Gulicovski J.**, Bajat J., Jokić B., Panić V., Mišković- Stanković V., Milonjić S.: "Protective ability and impedance response of sol-gel reversely transformed ceria conversion coating on aluminium", - *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol 20, issue 1, pp 293-303, 2016 (**IF=2.466**) (ISSN 1432-8488)

Kategorija M24

1. **Gulicovski J.**, Bajat J., Mišković-Stanković V., Jokić B., Panić V., Milonjić S.: "Cerium oxide as conversion coating for the corrosion protection of aluminum" - *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, Vol 3, no 4, pp. 151-156, 2013(ISSN 1847-9286)

Kategorija M32

1. **Gulicovski J.**, Bajat J., Mišković-Stanković V., Jokić B., Panić V., Milonjić S.: "Sol-Gel processed inert oxide coatings in prevention of pitting corrosion", *XIV Yucorr International Conference*, Tara, Serbia, 2012, Book of abstracts, p.39.
2. **Gulicovski J.**, Bajat J., Jokić B., Panić V., Mišković-Stanković V., Milonjić S.: "Sol-Gel-processed ceria protective coating on aluminum", *15 Yucorr International Conference*, Tara, Serbia, 2013, Book of abstracts, p.19.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а МР ЈЕЛЕНА ГУЛИЦОВСКИ
Број индекса или пријаве докторске дисертације _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

СВОЈСТВА Ч ПРИМЕНА СОЛОВА ЦЕРИЈУМ(IV)-ОКСИДА
СИНТЕТИСАНИХ ПОСТУПКОМ ФОРСИРАНЕ ХИДРОЛИЗЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена докторска дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 05.09.2016.

Jelena Gulicovski

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора МР Јелена Гулицовски

Број индекса или пријаве докторске дисертације _____

Студијски програм _____

Наслов докторске дисертације СВОЈСТВА И ПРИМЕНА СОЛОВА ЦЕРЦИЈИМ (IV)-ОКСИДА
СИНТЕТИСКИХ ПОСТУПКОМ ФОРСИРАНЕ ХИДРОЛИЗЕ

Ментор Др Рада Петровић и Др Љиљана Нивковић

Потписани/а Јелена Гулицовски

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 05.09.2016.

Jelena Gulicovski

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СВОЈСТВА И ПРИМЕНА СОЛОВА ЦЕРИЈИЈМ (IV) - ОКСИДА
СИНТЕТИСАНИХ ПОСТУПКОМ ФОРСИРАНЕ ХИДРОЛИЗЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на крају).

Потпис докторанда

У Београду, 05.09.2016.

Jelena Gulicovski