



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Izabela Đurasović

**SINTEZA NANOČESTICA Pt/SnO₂ I NJIHOVA
KATALITIČKA PRIMJENA U REAKCIJI REDUKCIJE
4-NITROFENOLA U 4-AMINOFENOL**

DOKTORSKI RAD

Mentori: dr. sc. Marijan Gotić
dr. sc. Goran Štefanić

Zagreb, 2026.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Izabela Đurasović

**SYNTHESIS OF Pt/SnO₂ NANOPARTICLES AND
THEIR CATALYTIC APPLICATION IN THE
REDUCTION REACTION OF 4-NITROPHENOL
TO 4-AMINOPHENOL**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors: Dr. Marijan Gotić
Dr. Goran Štefanić

Zagreb, 2026

Ova doktorska disertacija ne bi bila moguća bez podrške, stručnog vodstva i osobnog razumijevanja mnogih ljudi kojima ovim putem izražavam iskrenu zahvalnost.

Posebnu zahvalnost upućujem svom mentoru, dr. sc. Marijanu Gotiću, na izboru i oblikovanju teme doktorskog rada, stručnom i sustavnom vodstvu te kontinuiranoj podršci tijekom cijelog istraživanja. Njegova dostupnost, znanstvena širina i otvorenost za raspravu omogućile su konstruktivno usmjeravanje istraživanja i imale važnu ulogu u oblikovanju ove disertacije. Povjerenje koje mi je ukazao i poticanje kritičkog razmišljanja značajno su doprinijeli ne samo kvaliteti ove disertacije, već i mom znanstvenom razvoju i pristupu istraživačkom radu.

Zahvaljujem i sumentoru, dr. sc. Goranu Štefaniću, koji je dao značajan doprinos svojom stručnošću u području rendgenske strukturne analize. Njegovo znanje i iskustvo bili su osobito važni u analizi složenih sustava i pisanju znanstvenih radova.

Zahvaljujem dr. sc. Tanji Jurkin i dr. sc. Anđeli Pustak iz VII. krila, koje su me uputile u rad laboratorija kada sam tek započela istraživački rad, dijelile svoja znanja i iskustva te mi pomogle pronaći svoje mjesto u laboratorijskom okruženju.

Iskreno zahvaljujem dr. sc. Goranu Dražiću s Kemijskog inštituta u Ljubljani, koji je više puta našao vremena za snimanje na STEM mikroskopu. Hvala na iznimnoj suradnji i tehničkoj podršci prilikom izrade znanstvenih radova.

Zahvaljujem dr. sc. Marijanu Marciušu na SEM mjerenjima, stručnoj pomoći, strpljenju i brojnim korisnim savjetima tijekom snimanja i interpretacije mikrografa.

Zahvaljujem dr. sc. Robertu Peteru s Fakulteta za fiziku u Rijeci na provođenju XPS analiza, stručnim objašnjenjima i pomoći pri interpretaciji rezultata. Također zahvaljujem dr. sc. Zoltánu Klencsáru, dr. sc. Mariji Grachevoj i dr. sc. Sándoru Stichleutneru iz Mađarske na toplom gostoprimstvu, mogućnosti obilaska njihova instituta te iznimnoj suradnji na projektu i snimanju ^{119}Sn Mössbauerovih spektara, što je znatno obogatilo ovu disertaciju.

Zahvaljujem dr. sc. Fabiju Faraguni i doktorandu Rafaelu Aneliću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na pomoći pri TGA mjerenjima, stručnosti i dostupnosti, kao i dr. sc. Lari Mikac i dr. sc. Vlasti Mohaček Grošev, zaduženima za Ramanovu spektroskopiju, na uloženom vremenu, strpljenju i pomoći tijekom snimanja Ramanovih spektara.

Iskreno zahvaljujem kolegama doktorandima i postdoktorandima – Nikoli, Ivanu, Matei, Leonardi, Sari i Sanji – na druženju, savjetima i međusobnoj pomoći, osobito u razdoblju kada sam bila na porodiljnom dopustu. Njihova podrška, razumijevanje i kolegijalnost imali su velik osobni i profesionalni značaj. Posebnu zahvalnost dugujem svojoj sudoktorandici Moniki Šolčić na dugogodišnjem strpljenju, savjetima i podršci koje su mi bile dragocjene tijekom cijelog doktorskog studija.

Hvala dr. sc. Aleksandri Maršavelski i dr. sc. Morani Dulić, koje su mi pružile priliku da radim tri godine kao vanjski suradnik u njihovom laboratoriju.

Zahvaljujem članovima povjerenstva – prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću, prof. dr. sc. Ernestu Meštroviću te dr. sc. Jasminki Popović – na detaljnom čitanju ove disertacije, konstruktivnim komentarima, prijedlozima i idejama koje su doprinijele kvaliteti istraživanja i završnog rada.

Na kraju, ali nipošto manje važno, zahvaljujem svojim roditeljima na podršci, razumijevanju i poticanju obrazovanja i znatiželje kroz cijeli moj život. Najdublju zahvalnost ipak dugujem svome mužu i sinu na bezuvjetnoj ljubavi, strpljenju i podršci, koji su mi bili najveća motivacija i oslonac tijekom ovog zahtjevnog, ali ispunjavajućeg razdoblja.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, u Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković. Istraživanje je provedeno u sklopu istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Platinom dekorirane čvrste otopine željezovog i kositrovog oksida za vodikove senzore” (HydGasSens IP-2019-04-1195). Ovo istraživanje djelomično je financirao Mađarski nacionalni ured za istraživanje, razvoj i inovacije (2019-2.1.11-TÉT-2020-00221).

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Sinteza kositrovog(IV) oksida.....	4
2.1.1. Sinteza kugličnim mljevenjem.....	5
2.1.2. Hidrotermalna sinteza	10
2.1.3. Mikrovalna sinteza.....	14
2.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂.....	19
2.2.1. Dvostupanjska sinteza nanočestica Pt/SnO ₂	22
2.2.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO ₂ u jednom koraku	24
2.3. Primjena nanočestica Pt/SnO₂.....	26
2.3.1. Kataliza.....	26
2.3.2. Detekcija plinova	29
2.3.3. Gorive ćelije.....	30
2.4. Katalitičke reakcije metalnih nanočestica	33
2.4.1. Platina.....	33
2.4.2. Zlato.....	35
2.4.3. Srebro.....	37
2.4.4. Paladij.....	38
2.5. Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol.....	39
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	43
3.1. Korištene kemikalije.....	43
3.2. Karakterizacija uzoraka	43
3.3. Mikrovalna sinteza nanočestica Pt/SnO₂.....	46
3.3.1. Priprema matičnih otopina	46
3.3.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO ₂	46
3.4. Priprema nanočestica Pt/SnO₂ putem ionske izmjene	47
3.4.1. Priprema matičnih otopina	48
3.4.2. Priprema anionske smole za ionsku izmjenu	48
3.4.3. Sinteza nosača i uzoraka.....	49
3.5. Katalitička mjerenja.....	51

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	52
4.1. Mikrovalna sinteza nanočestica Pt/SnO₂.....	52
4.1.1. Rezultati XRD mjerenja	52
4.1.2. Rezultati FE SEM mjerenja	58
4.1.3. Rezultati STEM mjerenja.....	63
4.1.4. Rezultati porozimetrijskih mjerenja.....	67
4.1.5. Rezultati XPS mjerenja.....	69
4.1.6. Rezultati ¹¹⁹ Sn Mössbauerovih spektroskopije.....	74
4.1.7. Rezultati katalitičkih mjerenja.....	78
4.2. Priprema nanočestica Pt/SnO₂ putem ionske izmjene	82
4.2.1. Rezultati XRD mjerenja	82
4.2.2. Rezultati STEM mjerenja.....	85
4.2.3. Rezultati termogravimetrijske analize	89
4.2.4. Rezultati porozimetrijskih mjerenja.....	92
4.2.5. Rezultati XPS mjerenja.....	97
4.2.6. Rezultati Ramanove spektroskopije	100
4.2.7. Rezultati ¹¹⁹ Sn Mössbauerovih spektroskopije.....	104
4.2.8. Rezultati katalitičkih mjerenja.....	107
§ 5. ZAKLJUČAK	111
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ (PREMA POTREBI)	114
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	116
§ 8. ŽIVOTOPIS	XVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SINTEZA NANOČESTICA Pt/SnO₂ I NJIHOVA KATALITIČKA PRIMJENA U REAKCIJI REDUKCIJE 4-NITROFENOLA U 4-AMINOFENOL

Izabela Đurasović
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Ova doktorska disertacija usmjerena je na razvoj, strukturnu i površinsku karakterizaciju te katalitičku procjenu nanočestica Pt/SnO₂, s ciljem razumijevanja utjecaja parametara sinteze i interakcija metal–nosač na katalitičku aktivnost, selektivnost i stabilnost. Razvijene su dvije komplementarne strategije sinteze: mikrovalno potpomognuta sinteza anizotropnih nosača SnO₂ s kontroliranim taloženjem platine te niskotemperaturna metoda s anionskom izmjenom kojom se postiže učinkovito uklanjanje klorida i iznimno visoka disperzija nanočestica platine. Detaljna strukturna i površinska karakterizacija pokazala je da su katalitička svojstva snažno povezana s disperzijom platine, njezinim oksidacijskim stanjem i površinskim značajkama nosača. Katalitička aktivnost ispitana je u modelnoj reakciji redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol, pri čemu su katalizatori pokazali visoku aktivnost, izrazitu stabilnost i izvrsnu ponovnu upotrebljivost, čime se potvrđuje potencijal predloženih pristupa sintezi za dizajn učinkovitih katalizatora.

(126 + XIX stranica, 51 slika, 12 tablica, 233 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: platina / SnO₂ / katalizator / mikrovalna sinteza / ionska izmjena / 4-nitrofenol

Mentor: dr. sc. Marijan Gotić, znanstveni savjetnik
Sumentor: dr.sc. Goran Štefanić, znanstveni savjetnik

Rad prihvaćen: 1. travnja 2026.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. prof. dr. sc. Ernest Meštrović
3. dr. sc. Jasminka Popović, zn. savj.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS OF Pt/SnO₂ NANOPARTICLES AND THEIR CATALYTIC APPLICATION IN THE REDUCTION REACTION OF 4-NITROPHENOL TO 4-AMINOPHENOL

Izabela Đurasović
Ruđer Bošković Institute, Bijenička street 54, Zagreb, Croatia

This doctoral dissertation examines the development, structural and surface characterization, and catalytic evaluation of Pt/SnO₂ nanoparticles, aiming to understand how synthesis parameters and metal–support interactions affect catalytic activity, selectivity and stability. Two synthesis strategies were developed: microwave-assisted synthesis of SnO₂ supports with controlled platinum deposition, and a low-temperature method with anion exchange that enables efficient chloride removal and high platinum nanoparticle dispersion. Detailed structural and surface characterization revealed that the catalytic properties are closely related to platinum dispersion, its oxidation state, and the textural features of the support. Catalytic activity was evaluated using the model reaction of the 4-nitrophenol reduction to 4-aminophenol, in which the catalysts demonstrated high activity, stability, and reusability, confirming the potential of these synthesis approaches for designing efficient catalysts.

(126 + XIX pages, 51 figures, 12 tables, 233 references, original in Croatian)

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

Keywords: platinum / SnO₂ / catalyst / microwave synthesis / ion exchange / 4-nitrophenol

Supervisor: Dr. Marijan Gotić, Scientific Advisor
Co-supervisor: Dr. Goran Štefanić, Scientific Advisor

Thesis accepted: April 1st 2026

Reviewers:

Dr. Dominik Cinčić, Full Professor
Dr. Ernest Meštrović, Full Professor
Dr. Jasminka Popović, Senior Scientist

§ 1. UVOD

Heterogena kataliza jedno je od ključnih područja suvremene kemije materijala zbog presudne uloge u industrijskim procesima, zaštiti okoliša i razvoju održivih tehnologija. U tom kontekstu, platina se već desetljećima smatra jednim od najučinkovitijih katalitičkih metala zahvaljujući iznimnoj aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti u brojnim reakcijama, uključujući hidrogenacije, oksidacije te reakcije vezane uz energetiku i pročišćavanje okoliša.¹ Međutim, visoka cijena i ograničena dostupnost platine zahtijevaju racionalno upravljanje njezinom upotrebom, pri čemu je smanjenje količine metala uz zadržavanje ili poboljšanje katalitičkih svojstava jedan od temeljnih izazova suvremenog istraživanja.²

Jedan od najučinkovitijih pristupa optimizaciji uporabe platine jest njezina primjena u obliku nanočestica, čime se znatno povećava omjer površinskih atoma u odnosu na ukupnu masu metala. Nanočestice platine (PtNČ) omogućuju veću dostupnost aktivnih mjesta, ali njihova katalitička učinkovitost uvelike ovisi o veličini, raspodjeli, oksidacijskom stanju i interakciji s nosačem.^{2,3} Upravo nosač ima ključnu ulogu u stabilizaciji nanočestica, sprječavanju sinteriranja te moduliranju elektronskih i kemijskih svojstava aktivnog metala. U tom smislu, reducibilni metalni oksidi, poput SnO₂, CeO₂ ili TiO₂, privlače sve veći interes jer mogu aktivno sudjelovati u katalitičkom procesu putem prijenosa elektrona, stvaranja defekata i kisikovih praznina u kristalnoj rešetci i na površini oksidnog nosača, osobito na međufazi metal–oksid, što rezultira snažnim interakcijama metal–nosač.^{4,5}

Kositrov(IV) oksid (SnO₂) posebno je zanimljiv kao katalitički nosač zbog visoke toplinske i kemijske stabilnosti, reducibilne prirode te sposobnosti stvaranja snažnih interakcija s plemenitim metalima. SnO₂ kristalizira u strukturi kasiterita i poznat je po primjeni u senzorskim, optoelektroničkim i katalitičkim sustavima.⁶ Kada se koristi kao nosač za platinu, SnO₂ može utjecati ne samo na disperziju i stabilnost PtNČ, već i na njihovo oksidacijsko stanje i elektronsku strukturu.⁷ Posebno je važno istaknuti da platina u takvim sustavima ne mora nužno biti prisutna isključivo u metalnom obliku; brojna recentna istraživanja pokazala su da oksidirane platinske vrste (Pt^{II} i Pt^{IV}), stabilizirane na površini reducibilnih oksida, mogu biti izrazito katalitički aktivne. Time se klasična paradigma katalize temeljene isključivo na metalnoj platini proširuje prema dinamičnim sustavima u kojima metal i nosač djeluju sinergijski.^{8,9}

Unatoč intenzivnim istraživanjima, i dalje postoje značajni izazovi povezani s kontroliranom sintezom katalizatora Pt/SnO₂. Konvencionalne metode često uključuju visoke temperature, dugotrajne toplinske obrade i prisutnost halogenida, osobito klorida, koji mogu negativno utjecati na katalitička svojstva.¹⁰ Kloridni ioni poznati su kao potencijalni „otrovi“ katalizatora jer mogu blokirati aktivna mjesta, destabilizirati nanočestice ili promijeniti površinsku kemiju sustava.^{11,12} Stoga je razvoj blagih, energetski učinkovitih i „čistih“ sintetskih pristupa, koji omogućuju uklanjanje klorida i preciznu kontrolu mikrostrukture materijala, od iznimne važnosti za daljnji napredak u ovom području.

U okviru ove doktorske disertacije istražena su dva komplementarna pristupa sintezi katalizatora Pt/SnO₂. Prvi pristup temelji se na sintezi anizotropnih nosača SnO₂ i depoziciji platine uz pomoć mikrovalnog zračenja, čime se omogućuje brza i učinkovita sinteza katalitički aktivnih nanočestica. Drugi, središnji pristup disertacije, oslanja se na anionsku izmjenu kao ključni korak u sintezi nosača SnO₂ (bez kloridnih onečišćenja) pri niskim temperaturama, gotovo sobnim uvjetima. Ovaj pristup omogućuje dobivanje dobro kristaliziranog kasiteritnog SnO₂ bez potrebe za visokotemperaturnim žarenjem, uz postizanje visoke specifične površine i kontrolirane poroznosti.

Prema hipotezi i), učinkovitost SnO₂ kao nosača za ravnomjernu disperziju PtNČ provjerena je sljedećim analitičkim tehnikama: pretražnom elektronskom mikroskopijom, transmisijskom elektronskom mikroskopijom, energijski razlučujućom spektrometrijom i rendgenskom difrakcijom. Obje mikroskopije korištene su za vizualizaciju veličine, morfologije i raspodjele PtNČ na površini SnO₂, dok se elementnom analizom dodatno provjerila raspodjela PtNČ na nosaču SnO₂, omogućujući mapiranje elemenata i potvrdu prisutnosti Pt. Rendgenskom difrakcijom identificirane su kristalne faze Pt (SnPt) i SnO₂, utvrđene veličina kristala i moguće promjene strukture uzrokovane prisutnošću PtNČ. Prema hipotezi ii), ovisnost katalitičkih svojstava platine o veličini i disperziji PtNČ testirana je korištenjem UV-vis i rendgenske fotoelektronske spektroskopije te adsorpcije/desorpcije dušika. UV-vis spektroskopijom praćena je katalitička aktivnost u modelnoj reakciji redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol, čime se dobio uvid u brzinu reakcije i korelaciju između veličine PtNČ i njihove katalitičke učinkovitosti. Osim same aktivnosti, posebna je pozornost bila posvećena stabilnosti i ponovnoj upotrebljivosti katalizatora, što je ključno za potencijalnu primjenu u stvarnim sustavima. Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom analizirana su oksidacijska stanja platine i SnO₂ te kemijsko stanje PtNČ,

ovisno o veličini nanočestica. Adsorpcijom i desorpcijom dušika određene su specifična površina, veličina pora i ukupni volumen pora, parametri ključni za procjenu sposobnosti nosača da učinkovito dispergira PtNČ i podrži katalitičke procese. Prema hipotezi iii), istražena je interakcija PtNČ s reducibilnim nosačem i njezin relativni utjecaj na katalitička svojstva platine. XPS spektrometar korišten je za detaljno proučavanje redukcijско-oksidacijskih promjena na površini, kako bi se otkrile moguće interakcije između PtNČ i nosača SnO₂. Ova analiza omogućila je utvrđivanje oksidacijskih stanja kositra i platine te praćenje prijenosa naboja između Pt i reducibilnog nosača, što može značajno utjecati na katalitičke osobitosti materijala. Kombinacijom ovih analitičkih tehnika omogućena je detaljna provjera svih hipoteza, pružajući uvid u strukturalna svojstva, disperziju, interakcije i katalitičku aktivnost PtNČ na nosaču SnO₂.

Ciljevi ove disertacije usmjereni su na razvoj i optimizaciju naprednih metoda sinteze reducibilnog SnO₂ radi postizanja ravnomjerne disperzije i kontrolirane veličine PtNČ, na detaljno proučavanje međusobnih interakcija PtNČ i nosača SnO₂ te na razumijevanje povezanosti između strukturalnih i površinskih svojstava katalizatora i njihove katalitičke učinkovitosti. Postavljene hipoteze polaze od pretpostavke da SnO₂ može djelovati kao učinkovit i aktivan nosač za stabilizaciju platine, da katalitička svojstva snažno ovise o veličini i disperziji PtNČ te da interakcija između platine i reducibilnog nosača SnO₂ ima presudan utjecaj na katalitičko ponašanje sustava. Glavni cilj ove doktorske disertacije jest doprinijeti dubljem razumijevanju nanočestica Pt/SnO₂ te ponuditi nove, energetske učinkovite i skalabilne strategije sinteze koje mogu poslužiti kao temelj za razvoj naprednih katalizatora s visokom aktivnošću, stabilnošću i održivošću.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Sinteza kositrovog(IV) oksida

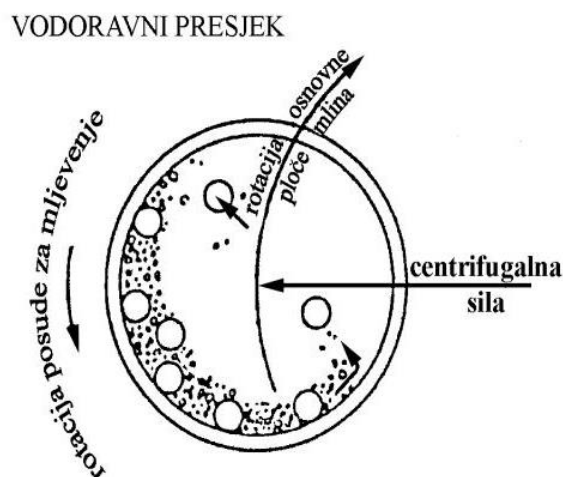
Kositrov(IV) oksid (SnO_2) je poluvodički materijal širokog raspona primjena, poznat po visokoj kemijskoj stabilnosti, mehaničkoj otpornosti i amfoteričnim svojstvima.¹³ SnO_2 se koristi kao funkcionalni materijal u plinskim sensorima, prozirnim elektrodama, uređajima za skladištenje energije te kao nosač katalitički aktivnih metala.¹⁴ Kvaliteta i funkcionalna svojstva SnO_2 materijala snažno ovise o metodi sinteze, koja određuje kristalnost, morfologiju, veličinu čestica, poroznost i površinsku kemiju.¹³ U prirodi se pojavljuje kao mineral kasiterit, kristaliziran u tetragonalnom rutilnom sustavu, pri čemu je svaka jedinica Sn^{IV} iona okružena sa šest O^{2-} iona u oktaedarskoj koordinaciji. SnO_2 posjeduje široki zabranjeni pojas ($E_g \approx 3,6$ eV pri sobnoj temperaturi), što ga čini transparentnim za vidljivo svjetlo i pogodnim za uporabu u prozirnim provodnim filmovima.¹⁵ Njegova električna vodljivost snažno ovisi o koncentraciji kisikovih praznina i dopanata, zbog čega se SnO_2 često koristi kao poluvodič n-tipa.¹⁴

Zbog jedinstvenih elektroničkih i površinskih svojstava, SnO_2 ima važnu ulogu u različitim tehnološkim područjima.¹⁶ Najraširenija primjena je u plinskim sensorima,^{17–19} gdje prisutnost redukcijskih ili oksidacijskih plinova mijenja površinski potencijal i električnu vodljivost materijala, omogućujući osjetljivu i selektivnu detekciju. U području katalize SnO_2 služi kao nosač plemenitih metala (npr. Pt, Pd, Au),^{20–22} pri čemu snažne interakcije metal–nosač poboljšavaju disperziju aktivnih metalnih nanočestica i povećavaju katalitičku učinkovitost u reakcijama oksidacije i redukcije. SnO_2 se koristi i kao materijal u fotokatalizi,^{23,24} elektrokatalizi,^{25,26} litij-ionskim baterijama^{27,28} te u zaštitnim premazima zahvaljujući kombinaciji elektroničke vodljivosti i otpornosti na koroziju^{29,30}. Njegova svestranost proizlazi iz mogućnosti sinteze različitim metodama (mehanokemijska, mikrovalna, hidrotermalna, sol-gel, tanki filmovi)¹³, koje omogućuju kontrolu veličine čestica, morfologije i površinskih defekata.¹⁶ Upravo ta kontrola mikrostrukture i kristalnosti ključna je za prilagodbu SnO_2 pojedinim zahtjevima i primjenama, od visokoučinkovitih katalitičkih sustava do naprednih senzorskih uređaja i energetske pretvorbe.

2.1.1. Sinteza kugličnim mljevenjem

Visokoenergijsko kuglično mljevenje proces je koji se koristi u mehanokemijskoj sintezi nanočestica. To je metoda sinteze u čvrstom stanju, čiji je cilj usitniti materijal do finog praha nanometarskih dimenzija, pri čemu se kemijske transformacije pokreću izravnom primjenom mehaničke energije, a ne otapalima ili visokom temperaturom. Tijekom mljevenja u mlinu, kuglice izrađene od čvrstog materijala (npr. čelik, ahata, keramika) mijenjaju unutarnju energiju materijala koji se melje tako što udaraju o njegove čestice, pri čemu ih lome i usitnjavaju. Kuglično mljevenje može prevladati ograničenja poput niske topljivosti prekursora ili nestabilnosti produkata u tekućim medijima. Uklanjanjem ili smanjenjem upotrebe otapala, metoda također smanjuje utjecaj na okoliš i može značajno povećati brzinu reakcije.³¹

Prema vodoravnom presjeku na slici 1 vidi se opisani proces, gdje na kuglice djeluje centrifugalna sila nastala rotacijom posude za mljevenje i osnovne ploče mlina. Dva su načina usitnjavanja materijala u planetarnom mlinu: prvi je uz unutarnju stijenku posude za mljevenje, gdje kuglice djeluju na materijal trenjem; drugi način je udarno djelovanje kuglica na materijal na suprotnoj stijenki posude. Brzina mljevenja ovisi o veličini kuglica, a kuglice manjeg polumjera ubrzavaju mljevenje materijala.³²



Slika 1. Vodoravni presjek posude za mljevenje. Strelicama su označeni smjerovi kretanja posude za mljevenje, kuglica u posudi, ploče planetarnog mlina i smjer centrifugalne sile.³¹

Iako je ova tehnika jednostavna i ekonomična, ima nekoliko ograničenja. Glavna mana je što se ne mogu sintetizirati neaglomerirane nanočestice s homogenom raspodjelom veličine niti kontrolirati oblik nanočestica.³² Dodatni problem je onečišćenje uzorka materijalom od kojeg

su izrađene kuglice i mlin, što može dovesti do nastanka novih, neželjenih materijala.²¹ Vrijeme potrebno za sintezu željenog uzorka može biti od nekoliko sati do nekoliko dana, što je vremenski i energetska zahtjevno.

Svestranost i učinkovitost kugličnog mljevenja uvelike ovise o izboru medija za mljevenje. Kuglice od nehrđajućeg čelika, cirkonija, volframovog karbida ili ahata imaju različite prednosti i nedostatke – od gustoće i tvrdoće, koje utječu na učinkovitost mljevenja, do kemijske inertnosti, koja određuje rizik od kontaminacije. Nehrđajući čelik i volframov karbid, primjerice, nude visoku energiju udara, ali mogu oslobađati tragove Fe, Cr ili W tijekom duljeg mljevenja, dok je cirkonij kemijski inertan, ali podložniji trošenju u male fragmente bogate Zr. Moguće nečistoće ozbiljan su nedostatak kada je ciljani produkt čista, katalitički aktivna SnO₂ faza, jer čak i tragovi nečistoća mogu promijeniti kemiju površine, elektroničku strukturu i katalitičko ponašanje.³³

Sinteza fazno čistih SnO₂ nanočestica visokoenergijskim kugličnim mljevenjem zahtijeva ravnotežu pri odabiru medija za mljevenje koji osigurava dovoljno mehaničke energije za poticanje kristalizacije i smanjenje veličine čestica, uz minimalnu abraziju koja unosi strane elemente. Osim toga, same mehaničke sile mogu izazvati stvaranje defekata, fazne transformacije ili djelomičnu amorfizaciju, što zahtijeva naknadne korake žarenja radi obnove kristalnosti bez izazivanja grubljenja čestica. Uspješna primjena kugličnog mljevenja za sintezu SnO₂ visoke čistoće ovisi o pažljivoj kontroli parametara mljevenja, promišljenom odabiru medija za mljevenje i jasnom razumijevanju neizbježnih kompromisa između mehaničke aktivacije i rizika od kontaminacije.³³

Legendre i suradnici proveli su reaktivno kuglično mljevenje na sobnoj temperaturi u vertikalnom planetarnom kugličnom mlinu. Čelija od nehrđajućeg čelika napunjena je u zaštitnoj kutiji pod pročišćenom atmosferom argona s 14 g metalnog kositra visoke čistoće i šest kaljenih čeličnih kuglica promjera 25,4 mm. Zatvorena čelija otplinjena je do 10⁻⁵ mbar, a zatim napunjena plinovitim kisikom visoke čistoće pod tlakom od 4 bara, kako bi se postiglo stanje viška kisika. Metalni kositreni prah mljeven je tijekom različitog vremena, dok su omjer mase kuglice i praha te brzina rotacije (100 okr./min) održavani konstantnima u svim eksperimentima. Kako bi se izbjeglo kaotično kretanje, putanje čeličnih kuglica kontrolirane su jakim magnetskim poljem generiranim vanjskim magnetima. Nakon mljevenja, praškovi su sakupljeni pod zrakom bez prekomjernog struganja i prinos je bio blizu 65%, neovisno o trajanju mljevenja. Nanostrukturirani tetragonski prah SnO₂ uspješno je sintetiziran, a

procijenjena veličina kristalita manja je od 10 nm. Međutim, značajna aglomeracija praha smanjuje prednosti smanjene veličine kristalita, stoga će se daljnja istraživanja usmjeriti na smanjenje aglomeracije i testiranje materijala s različitim plinskim agensima.³⁴ Kim i suradnici sintetizirali su senzor na bazi SnO₂ za detekciju plina H₂S. 1 g komercijalnog praha SnO₂ stavljen je u mlin s četiri kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 0,5 mm. Komora mlina smještena je u kutiju za rukavice pod vakuumom, a vrijeme mljevenja postavljeno je na 30, 60 i 90 minuta. Potom je mljeveni prah SnO₂ dispergirano u etanolu i nanosen mikropipetom na aluminijev nosač sa zlatnim elektrodama (50 μm). Takav uređaj osušen je na 60 °C prije ispitivanja detekcije plina, koje je pokazalo da senzor izrađen od praha SnO₂ mljevenog 60 minuta ima najbolje performanse detekcije plina H₂S, zahvaljujući poželjnoj veličini i gotovo okrugloj morfologiji praha.³⁵ Manzato i suradnici istražili su mogućnost dobivanja kositrovih oksida (SnO i SnO₂) mljevenjem kositrovog praha sa stearinskom kiselinom u cilindričnom spremniku od volframovog karbida (WC) pod vakuumom, zajedno s četiri WC kuglice promjera 10 mm. Utvrđeno je da je visokoenergijsko kuglično mljevenje učinkovit način za dobivanje nanostrukturiranog β-Sn, uz obaveznu prisutnost stearinske kiseline kako bi se izbjeglo zavarivanje čestica kositra (koji je duktilan materijal) tijekom procesa mljevenja. Mljevenje je postupno proizvelo amorfnu fazu kositrovog(II) i kositrovog(IV) oksida, zahvaljujući prisutnosti kisika u stearinskoj kiselini. DSC mjerenjima provedene su dvije toplinske obrade: 1) žarenje na 240 °C, koje je potvrdilo prisutnost amorfne faze koja je kristalizirala u nanostrukturiranu tetragonsku fazu SnO; 2) žarenje na 350 °C koje je otkrilo nukleaciju nanostrukturirane tetragonske faze SnO₂.³⁶ Tao i suradnici analizirali su obrasce isparavanja mljevenog praha SnO₂ u odnosu na konvencionalni (nemljeveni) prah. Tijekom 100 sati mljeli su 3–4 g praha SnO₂ na sobnoj temperaturi u magneto-kugličnom mlinu s četiri kuglice od kaljenog čelika (promjera 25,4 mm) pod atmosferom Ar od 100 kPa, pri brzini rotacije od 160 okr./min. Proveli su niz eksperimenata radi usporedbe obrazaca isparavanja prahova SnO₂, a ključni faktor bio je gubitak mase uzoraka nakon žarenja (na 1100 °C) tijekom različitih vremenskih razdoblja (između 20 min i 2 h). Pokazalo se da nakon 120 minuta toplinske obrade mljeveni prah SnO₂ gubi 40,56% mase, dok nemljeveni prah nije mogao generirati ni paru pod istim uvjetima zagrijavanja. TGA eksperiment pokazao je da isparavanje mljevenog praha SnO₂ počinje oko 950 °C, čime se otvara mogućnost uporabe tog praha kao učinkovitog izvora za rast nanostrukture. Ta hipoteza potvrđena je na dva mjesta: 1) produkti nanograna SnO₂ i nanodiskova SnO

sakupljeni su u području niske temperature (100–300 °C), 20 cm nizvodno na unutarnjoj stijenci cijevi od aluminijske oksida pri brzini protoka Ar od 100 mL/min; 2) nanotrake SnO₂ skupljene su u području visokih temperatura (800–900 °C), 7,5 cm nizvodno od mjesta izvora, kada je brzina protoka plina smanjena ispod 50 mL/min.³⁷ Ye i suradnici sintetizirali su kompozit SnO₂/grafen kao anodni materijal za litij-ionske baterije (LIB). Tijekom 8 sati mehanokemijske reakcije između grubih metalnih čestica kositra i jeftinog grafen oksida (GO) (u idealnom omjeru 1:1), dolazi do redoks reakcije u kojoj čestice Sn veličine 3–30 μm oksidiraju u nanokristale SnO₂, dok se GO reducira u grafen. Istovremeno, nastali SnO₂ razbijen je na nanočestice koje su se priličile za površinu grafenskih listova i time učinkovito spriječile njihovo ponovno slaganje. Pripremljeni kompozit SnO₂/grafen formirao se u obliku složenih komadića koji su, kao anodni materijal za LIB, postigli visok specifični kapacitet čak i nakon 50 ciklusa, uz izvrsne performanse brzine. Ovaj način pripreme kompozita SnO₂/grafen prikladan je za sintezu velikih razmjera i ima značajan potencijal u komercijalnim primjenama za LIB velike snage.³⁸ Choi i suradnici sintetizirali su kompozit SnO₂/Co₃O₄ kako bi testirali njegove mogućnosti detekcije ugljičnog monoksida (CO) i vodika (H₂). Prahovi SnO₂ i Co₃O₄ sintetizirani su polazeći od SnCl₄·xH₂O i Co(NO₃)₂·6H₂O. Tijekom pripreme, svakoj početnoj kemikaliji dodana je DI voda i vodena otopina amonijaka, uz stalno miješanje, sve dok pH ne dosegne 7. Suspenzija je stajala na sobnoj temperaturi 24 sata, talog je sakupljen filtracijom i ispran DI vodom i etanolom. Nakon sušenja na 120 °C, talog je samljeven u ahatnom mužaru i kalciniran 2 sata na 550 °C (SnO₂), odnosno 600 °C (Co₃O₄). Tako pripremljeni prahovi SnO₂ i Co₃O₄ pomiješani su do određenih sastava i svaka smjesa podvrgnuta je kugličnom mljevenju tijekom 24 sata, nakon čega je uslijedilo sušenje na 120 °C tijekom 12 sati. Sadržaj Co₃O₄ varirao je između 0 i 100% mase kompozita. Pripremljeni su filmovi s različitim smjesama kompozita SnO₂/Co₃O₄ radi analize njihove učinkovitosti u detekcijskom sustavu CO i H₂ te je zabilježeno da filmovi reagiraju kao poluvodič n-tipa ili p-tipa ovisno o sadržaju kompozita. Općenito, osjetljivost i selektivnost na CO (u odnosu na H₂) rastu dodatkom SnO₂ u Co₃O₄.³⁹ Billik i Čaplovičová sintetizirali su prah SnO₂ postupkom koji eliminira tradicionalno pranje soli nakon žarenja i predstavlja obećavajuću metodu sinteze nanokristalnih prahova SnO₂. U visokoenergetskom planetarnom mlinu, opremljenom s dvije posude od korunda za mljevenje, pri brzini rotacije od 890 okr./min, kao medij korištene su kuglice od korunda promjera 10 mm, pripremljene su tri serije prahova. Prva serija prahova dobivena je reakcijom 5,25 g (NH₄)₂CO₃ i 2,2 ml SnCl₄,

pri čemu je tekući SnCl_4 pažljivo dodan u posudu s $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ prahom. Nakon zatvaranja posude, mljevenje je trajalo 5 minuta uz omjer mase kuglica i praha 10:1, a dobiveni prah žaren je u zraku pri 170–700 °C tijekom 60 minuta. Druga serija pripremljena je istim postupkom, ali je žarenje provedeno u atmosferi $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Treća serija nastala je dodatnim mljevenjem 3,3 g praha iz prve serije, u trajanju od 5 do 120 minuta, pri omjeru mase kuglica i praha 30:1, a uzorci su zatim žareni na zraku u rasponu 300–700 °C tijekom 1 h. Pokazano je da tekući SnCl_4 može generirati prah SnO_2 već nakon 5 minuta mehanokemijske reakcije sa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i naknadnog žarenja u zraku ili atmosferi $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ pri 300–700 °C, kao i nakon izravnog mljevenja tijekom 120 minuta. Razlika je bila u srednjoj veličini kristalita, od približno 2 do 48 nm, ovisno o uvjetima sinteze praha SnO_2 .⁴⁰ Kozma i suradnici proveli su mehanokemijsku sintezu SnO_2 u bubnju za mljevenje od nehrđajućeg čelika, koji je sadržavao 50 kuglica od nehrđajućeg čelika promjera 10 mm. Bujanj je bio napunjen smjesom od 8,37 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,94 g Na_2CO_3 i 13,01 g NaCl , a mljevenje je provedeno u planetarnom kugličnom mlinu pri 400 okr./min, s različitim vremenom mljevenja. Nakon mehanokemijske reakcije, krajnji produkt kalciniran je u struji kisika na 600 °C tijekom 2 sata te ispran destiliranom vodom kroz PTFE membranski filter (0,45 μm). Spektroskopska analiza sugerira da sustav tijekom procesa prolazi kroz izmjenične režime mokrog i suhog mljevenja te da reakcija brže napreduje u uvjetima mokrog mljevenja, zahvaljujući učinkovitijem prijenosu energije. Neovisno o vremenu mljevenja, nanočestice SnO_2 formirale su se nakon kalcinacije.⁴¹ Silva i suradnici sintetizirali su nanočestice SnO_2 čija fotokatalitička aktivnost ostaje nepromijenjena nakon ponovljene uporabe. Prvo su pripremili etanolnu otopinu $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 mM), u koju je kap po kap dodavana destilirana voda (v/v omjer etanol/voda bio je 4,5:1) uz stalno miješanje. Nakon uklanjanja kloridnih iona dijalizom, dobiveni koloid sušen je preko noći na 50 °C. Za površinsku mehaničku aktivaciju SnO_2 , 500 mg sintetiziranih nanočestica i 1,84 g cirkonijevih kuglica (promjera 1–2 mm) stavljeno je u mikroeprevete (volumena 2 mL) i potom u posudu od nehrđajućeg čelika u sklopu sustava za kriogeno mljevenje. Proces mljevenja proveden je na 25 °C, pri frekvenciji vibracija od 25 Hz i u različitim vremenskim intervalima (10, 30, 90 i 150 min). Pokazalo se da su tijekom sinteze i mljevenja nastale promjene u kristalnoj i elektronskoj strukturi SnO_2 , kao i razbijanje čestica, čime su tako pripremljene nanočestice SnO_2 imale povećanu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji boje rodamin B pod UV zračenjem. Utvrđeno je da dulje vrijeme mljevenja dodatno poboljšava fotokatalitičku učinkovitost zbog modifikacija energetske razina valentne

i vodljive vrpce te povećanog stvaranja hidroksilnih skupina na površini, a time i produženog životnog vijeka parova elektrona i šupljina te pojačane oksidacijske moći SnO_2 .⁴² Nemeth i suradnici razvili su nanokompozit na bazi SnO_2 i ugljika za buduću primjenu u (foto)katalizi i specijaliziranoj detekciji. Višeslojne ugljikove nanocjevčice (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) sintetizirali su iz acetilena metodom kemijskog taloženja pare (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) u rotacijskoj peći na 720 °C uz korištenje Fe, Co/ CaCO_3 katalizatora radi selektivnog rasta MWCNT s čistom površinom, bez prisutnosti amornog ugljika. Za homogenizaciju je korišten planetarni kuglični mlin s 10 WC kuglica promjera 10 mm, pri brzini rotacije od 400 okr./min. Kako bi se izbjeglo oštećenje MWCNT, vrijeme mljevenja ograničeno je na 60 minuta. U prvoj seriji uzoraka $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dodan je kao prekursor u kombinaciji s MWCNT (omjer mase 8:1) za pripremu nanokompozita. U drugoj seriji sustavu je dodan Na_2CO_3 kako bi se SnO_2 formirao izravno tijekom mljevenja, dok je u trećoj seriji dodan NaCl radi sprječavanja agregacije nanočestica SnO_2 . Nakon mljevenja, NaCl je uklonjen ispiranjem destiliranom vodom, a svi uzorci termički su obrađeni na zraku na 450 °C tijekom 3 h. Karakterizacija je pokazala da dodaci sode ili sode i soli značajno utječu na morfologiju, dok je kristalna struktura bila uglavnom neovisna o prirodi početnih spojeva. Bez primjesa, struktura MWCNT bila je ozbiljno oštećena zbog formiranja agresivnih međuprodukata iz prekursora kositra. Primjena sode ili sode i soli spriječila je fragmentaciju MWCNT, potvrđujući njihovu prikladnost za sintezu stabilnih nanokompozita $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$.⁴³

2.1.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza jedna je od najučinkovitijih metoda za dobivanje nanostrukturiranog kositrovog(IV) oksida s kontroliranom morfologijom, visokom kristalnošću i čistom fazom. Ova metoda temelji se na otapanju i kristalizaciji prekursora kositra u zatvorenim posudama pod povišenim tlakom ($>0,1$ MPa) i temperaturom (>25 °C), što omogućuje nastajanje oksida u uvjetima bliskim termodinamičkoj ravnoteži.³² Tipično se kao polazne kemikalije koriste anorganske soli kositra, najčešće kositrov(IV) klorid pentahidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ili kositrov(II) klorid dihidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), koje se otapaju u vodi ili vodenim otopinama uz dodatak lužina (npr. NaOH ili $\text{NH}_3(\text{aq})$) radi regulacije pH vrijednosti i poticanja hidrolize.⁴⁴ Pri višim temperaturama, viskoznost vode je smanjena, čime se povećava pokretljivost otopljenih tvari,

a time se ubrzava i nastanak produkta. Zbog toga se hidrotermalna metoda naziva i ubrzanom hidrolizom.⁴⁵

Proces sinteze obično uključuje pripremu prekursorske otopine koja se zatim prenosi u teflonske autoklave i izlaže temperaturama u rasponu od 120 do 220 °C kroz nekoliko sati do nekoliko dana.^{46,47} Tijekom ovog postupka dolazi do postupne hidrolize i kondenzacije Sn^{IV} iona te formiranja nanokristala SnO₂. Prednost hidrotermalne sinteze je mogućnost dobivanja visokokristalnih nanočestica bez naknadne termičke obrade pri visokim temperaturama, dok se veličina i oblik čestica (npr. nanokugle, nanoštapići, nanolistići) mogu prilagođavati promjenom parametara poput pH vrijednosti, vremena reakcije, temperature i koncentracije prekursora.⁴⁸ Hidrotermalna sinteza nudi prednosti u odnosu na druge metode zbog nižih temperatura sinteze, visokog prinosa i brzine reakcije. Također ju je moguće kombinirati s drugim postupcima poput mikrovalova, elektrokemije i ultrazvuka kako bi se poboljšala kinetika reakcije i proizveli željeni kristali bez potrebe za uvođenjem katalizatora, što je značajno za proizvodnju velikih količina uzorka s niskim troškovima.³²

Zhang i suradnici sintetizirali su hibridni kompozitni film SnO₂/RGO jednostavnim hidrotermalnim postupkom. Grafenov oksid (2 mL, 0,5 mg/mL) i SnCl₄•5H₂O (24 mg) otopljeni su u deioniziranoj (DI) vodi sonikacijom (40 kHz) tijekom 10 minuta i miješanjem tijekom 1 sata. Dobivena otopina zatim je prebačena u teflonski uložak od 40 mL u autoklav od nehrđajućeg čelika i zagrijavana na 180 °C tijekom 12 sati, kako bi se grafenov oksid reducirao u vodljivi reducirani grafenov oksid. Dobiveni produkti su na sobnoj temperaturi centrifugirani pri 3000 okretaja u minuti tijekom 10 minuta, a potom ispirani deioniziranom vodom radi uklanjanja viška kloridnih iona. Dobivena disperzija SnO₂/RGO nanosena je kapanjem na fleksibilni poliimidni nosač i sušena u pećnici na 50 °C tijekom 2 sata pod vakuumom prije korištenja senzora za mjerenje vlažnosti zraka.⁴⁹ Zhang i suradnici pripremili su senzor na etanol tako što su 1 mmol SnCl₂ dodali u 30 mL etanola, ultrazvučno miješali otopinu oko 20 minuta dok se SnCl₂ nije potpuno otopio. Otopina je prebačena u autoklav i stavljena u peć na 220 °C tijekom 6 sati, a zatim prirodno ohlađena do sobne temperature. Žuti produkti su sakupljeni centrifugiranjem, isprani etanolom i sušeni u peći na 80 °C preko noći. Radi osiguranja ponovljivosti sintetiziranih nanočestica SnO₂ i njihovih dokazanih svojstava detekcije plina etanola, postupak sinteze ponovljen je 5 puta.⁵⁰ Ren i suradnici ispitali su učinkovitost triju trodimenzionalnih hijerarhijski sfernih senzora SnO₂ na prisutnost para formaldehida. Prvi i drugi uzorak pripremljeni su tako da su u otopinu DI vode i etanola

(po 20 mL) dodali 0,8 g NaOH i 0,9 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ uz miješanje tijekom 30 minuta, a zatim ponovno miješali nakon dodatka 0,04 g limunske kiseline. Otopina je prebačena u autoklav i održavana na 160 °C tijekom 24 sata za prvi uzorak, tj. tijekom 12 sati za drugi uzorak. Nakon hidrotermalne reakcije, autoklav je prirodno ohlađen na sobnu temperaturu. Centrifugirani, isprani i etanolom očišćeni talog sušen je na 60 °C tijekom 24 sata. Treći uzorak sintetiziran je kao drugi uzorak, ali uz dodatak 0,08 g limunske kiseline.⁵¹ Chiu i suradnici pripremili su nanočestice SnO_2 tako što su $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dodali u miješanu otopinu 2-propanola i destilirane vode u omjeru 4:1. Dodatkom NaOH pH je prilagođen na 12, a zatim je otopina zagrijavana u autoklavu na 150 °C tijekom 24 sata. Tako sintetizirani SnO_2 i naknadno žareni SnO_2 (na 300 °C, 1 sat, uz protok 10% H_2/Ar) uspoređeni su radi odabira boljeg senzora za detekciju alkohola. Unatoč većoj aktivnoj površini sintetiziranog SnO_2 , žareni SnO_2 pokazao se boljim senzorom zbog manje vezanih kloridnih iona koji ometaju SnO_2 da učinkovito funkcionira kao senzor. Jednostavno zagrijavanje sintetiziranog SnO_2 na 350 °C tijekom 5 minuta dovoljno je za uklanjanje kloridnih nečistoća i poboljšanje osjetljivosti sintetiziranog SnO_2 na alkohole.⁴⁴ Jiang i suradnici sintetizirali su nanočestice SnO_2 iz prekursora $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,5 mmol), temeljito pomiješanog u 60 mL DI vode. Otopina je prenesena u autoklav zapremnine 75 mL do 80% ukupnog volumena, a autoklav je stavljen u električnu pećnicu i zagrijavan na 200 °C tijekom 24 sata, zatim ohlađen na sobnu temperaturu u digestoru. Nakon hidrotermalnog postupka, autoklav je prirodno ohlađen na sobnu temperaturu, dobiveni svijetlosivi talog je sakupljen i ispran apsolutnim alkoholom i DI vodom radi uklanjanja zaostalih iona. Nakon sušenja u vakuumu na 60 °C tijekom 24 sata, crno-sivi prah korišten je za pripremu anode za litij-ionske baterije. Elektroda sastavljena od nanočestica SnO_2 pokazala je visok kapacitet pohrane litija, do 40 ciklusa.⁵² Wu i suradnici predložili su jednostavnu hidrotermalnu metodu sinteze mikrosfera SnO_2 koje se koriste kao anodni materijal za litij-ionske punjive baterije. Topivi škrob i $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (u omjeru 1:1) potpuno su dispergirani u DI vodi. 80 mL dobivene otopine prebačeno je u autoklav i zagrijavano na 190 °C tijekom 12 sati. Tamni talog je sakupljen, ispran destiliranom vodom i etanolom te sušen 12 sati u pećnici na 100 °C, čime su dobivene mikrosfere SnO_2/C . Iz dobivenih SnO_2/C pripremljene su dvije vrste mikrosfera: i) SnO_2/C -1.0, karbonizacijom na 500 °C tijekom 3 sata u atmosferi dušika, ii) dvoslojne SnO_2 mikrosfere sa strukturom jezgre i ljuske, kalcinacijom na zraku na 600 °C tijekom 3 sata. Topivi škrob korišten kao izvor ugljika ima važnu ulogu u stvaranju mikrosfera SnO_2/C zbog svoje barijerne i puferske uloge

sprječava agregaciju nanočestica te omogućuje visoki reverzibilni kapacitet pražnjenja i stabilnost čak i nakon 50 ciklusa.⁵³ Tan i suradnici sintetizirali su nanočestice SnO₂ tako što su 1,5 mL SnCl₄•5H₂O (0,52 mol L⁻¹) dodali u 4,5 mL otopine NaOH (5,0 mol L⁻¹), miješali 20 minuta, zatim dodali otopinu natrijevog dodecil sulfata (4,3268 g) otopljenog u heksanolu (9,0 mL) i heptanu (30,6 mL). Nakon 20 minuta ultrazvučnog dispergiranja, smjesa je prebačena u autoklav od 80 mL i održavana na 160 °C, 180 °C i 200 °C različito vrijeme, a zatim prirodno ohlađena na sobnu temperaturu. Bijeli talog na dnu autoklava sakupljen je centrifugiranjem, ispran nekoliko puta destiliranom vodom i apsolutnim etanolom te sušen na 60°C tijekom 12 sati. Zbog uporabe različitih temperatura i vremena obrade, ovim vodenim sol-gel postupkom pripremljene su šuplje sfere i nanoštapići SnO₂. Proučavani su učinci temperature obrade i vremena reakcije na morfološke karakteristike i optička svojstva nanočestica SnO₂, a analiza je pokazala da se pri 160 °C formiraju šuplje sfere, dok se pri 180 °C i 200 °C formiraju homocentrični nanoštapići SnO₂ u obliku ježinca.⁵⁴ Rani i suradnici ispitali su ulogu katalizatora na bazi nanočestica SnO₂ u remedijaciji metilenskog modrila iz industrije. 1 g SnCl₄•5H₂O otopljen je u 40 ml etilen-glikola uz miješanje 30 minuta, nakon čega je kap po kap dodano 2 ml redukcijskog sredstva hidrazin hidrata, dok prozirna otopina nije poprimila bijelu boju. Takva otopina miješana je 3 sata, zatim prebačena u autoklav koji je grijan u pećnici 24 sata na 200 °C. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu i centrifugirana pri 6500 okr./min kako bi se bijeli talog istaložio. Nakon šesterostrukog ispiranja s DI vodom i etanolom, talog je konačno osušen na 60 °C tijekom 12 sati. Ova metoda sinteze korištena je i s drugim otapalima, tj. vodom i raznim poliolima (dietilen-glikol, tetraetilen-glikol, polietilen-glikol 400 i 600) kako bi se proučio utjecaj različitih molekularnih masa na kontrolu morfologije nanočestica SnO₂. Odlike svih katalizatora bile su velika aktivna površina i negativni površinski naboj, ali nanočestice SnO₂ pripremljene u etilen-glikolu pokazale su se kao optimalni katalizator zahvaljujući monosloju punom mikropora koji je omogućio brzu adsorpciju metilenskog modrila i fotokatalitičku aktivnost za učinkovitu razgradnju bojila.⁵⁵ Shao i suradnici analizirali su učinak vremena hidrotermalne obrade na nanočestice SnO₂ koje se koriste u optičke svrhe. 750 mg SnCl₂•2H₂O dodano je u 30 ml DI vode ultrazvučnim otapanjem 15 minuta, zatim miješano 30 minuta na sobnoj temperaturi kako bi nastala bijela mutna suspenzija A. U međuvremenu je pripremljena otopina B, tako da je na sobnoj temperaturi dodano 1235 mg cetiltrimetiamonijeva bromida u 30 ml DI vode ultrazvučnim otapanjem 15 minuta, zatim je

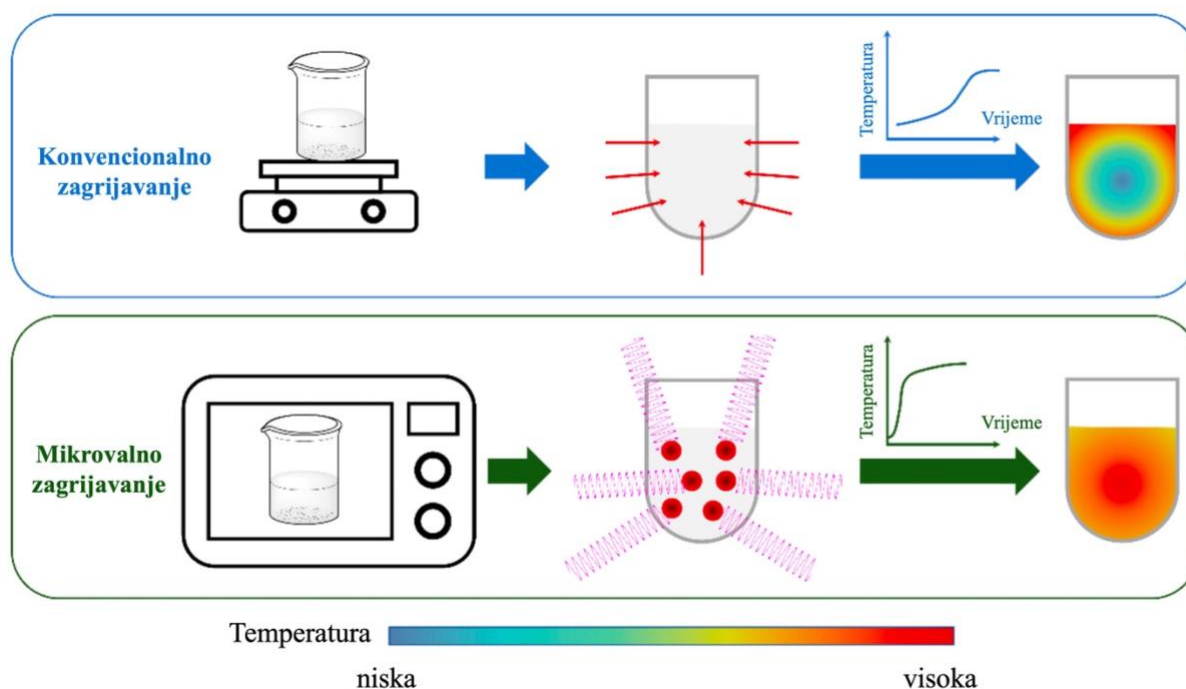
dodano 547 mg NaOH i smjesa je miješana 30 minuta. Obje otopine potom su zajedno miješane 60 minuta. Pripremljene su tri smjese, koje su stavljene u autoklav i zagrijavane na 140 °C tijekom 12, 14 i 16 sati. Autoklavi su prirodno ohlađeni na sobnu temperaturu, a dobiven je dobiven svijetložuti talog koji je više puta ispran DI vodom i etanolom te sušen na 80 °C tijekom 10 sati. Nastali nanocvjetovi SnO₂ sastavljeni su od brojnih nanoslojeva, a zaključeno je da su oni dobiveni nakon 12 sati najbolji, jer imaju ujednačenu veličinu, veliku disperzibilnost i maksimalni intenzitet svjetlosti.⁵⁶ Li i suradnici sintetizirali su leptiraste nanolistove SnO₂ jednostavnom hidrotermalnom sintezom i naknadnim žarenjem. U tipičnoj sintezi, 8 mmol natrijeva dodecilbensensulfonata potpuno je otopljeno u 80 mL DI vode uz miješanje 60 minuta. Potom je u otopinu dodano 8 mmol kositrova sulfata (SnSO₄) uz snažno magnetsko miješanje 90 minuta kako bi se formirala bijela homogena suspenzija. Otopina je prenesena u autoklav koji je držan na 180 °C tijekom 24 sata, a nakon prirodnog hlađenja centrifugiran je sivi talog, ispran nekoliko puta destiliranom vodom i apsolutnim etanolom te sušen na 80 °C tijekom 24 sata. Nakon žarenja na 600 °C tijekom 90 minuta u atmosferi zraka, leptirasti nanolistovi SnO₂ okarakterizirani su te je utvrđeno da zahvaljujući velikoj i kontinuiranoj površini defekata (uključujući dislokacije i izbočene otoke) pokazuju visoku selektivnost i veći odziv na acetaldehid na svega 243 °C.⁵⁷

2.1.3. Mikrovalna sinteza

Mikrovalna sinteza pojavila se kao moćna metoda u sintetskoj kemiji, nudeći brze, energetski učinkovite i visoko kontrolirane reakcijske uvjete u usporedbi s konvencionalnim termičkim postupcima. Od prvih izvještaja⁵⁸ u drugoj polovici 1980-ih, primjena mikrovalnog zračenja značajno je porasla tijekom godina s brojnim primjenama u laboratoriju, osobito u organskoj sintezi, a znatno manje u sintezi metalnih kompleksa.

Načelo ove tehnike temelji se na izravnoj interakciji mikrovalnog zračenja s polarnim molekulama ili ionima u otopini, što rezultira jednoličnim volumetrijskim zagrijavanjem i ubrzanom kinetikom reakcije. U sintezi nanomaterijala, mikrovalno zračenje omogućuje preciznu kontrolu veličine čestica, kristalnosti i morfologije, a istovremeno značajno skraćuje vrijeme sinteze.^{59,60} Za razliku od konvencionalnog hidrotermalnog zagrijavanja, gdje se toplina prenosi sa stijenki posude na otopinu, mikrovalna energija djeluje na polarne molekule i ionske vrste putem rotacije dipola i ionske vodljivosti, omogućujući jednoliko i ubrzano zagrijavanje (slika 2)⁶¹. To rezultira visoko kontroliranom prezasićenošću, brzom nukleacijom

i kraćim vremenima kristalizacije za stvaranje željenih spojeva. Ovom metodom može se smanjiti vjerojatnost nastanka neželjenih nusprodukata i potrošnja energije, što je čini atraktivnom za skalabilnu i ekološki održivu proizvodnju.⁶⁰ Veći prinosi, veća selektivnost, blaži reakcijski uvjeti i brže postizanje željene temperature sinteze (npr. za 5–10 minuta umjesto 1–2 sata^{22,62}) dodatni su razlozi za uporabu ove metode umjesto konvencionalnog zagrijavanja.⁵⁹



Slika 2. Shematski prikaz razlike između konvencionalnog i mikrovalnog zagrijavanja.⁶¹

U tipičnoj mikrovalnoj sintezi SnO_2 , prekursori poput $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ otapaju se u vodenim ili miješanim sustavima otapala, gdje se pH podešava bazama (npr. $\text{NH}_3(\text{aq})$) radi pokretanja hidrolize. Reakcijska smjesa zatvara se u autoklavu prikladnom za mikrovalnu pećnicu (npr. kvarcna kiveta u kiselom, teflonski uložak u lužnatom mediju) i izlaže mikrovalnom zračenju na određenoj temperaturi (često 150–230 °C) samo 10–30 minuta. Kombinacija brzog zagrijavanja i povećanog autogenog tlaka potiče nastanak SnO_2 nanokristala s uskom raspodjelom veličine i dobro razvijenom kristalnošću, tako da kalcinacija nakon sinteze često nije potrebna.²²

Nehru i suradnici sintetizirali su nanokristalni prah SnO_2 u mikrovalnoj pećnici u roku od 10 minuta. Stehiometrijske količine kositrovog nitrata ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$) i glicina otopljene su u DI vodi i ulivene u kvarcnu posudu gdje je smjesa miješana magnetskim miješalom tijekom 1

sata, dok nije postala homogena, a zatim je stavljena u kućansku mikrovalnu pećnicu. U početku je otopina ključala i dehidrirala, nakon čega je uslijedila razgradnja uz razvoj velike količine plinova CO_2 , H_2O i N_2 , nastalih izravno iz reakcije između goriva (glicina) i oksidansa ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$), s bijelim parama koje su izlazile iz ispušnog otvora na vrhu mikrovalne pećnice. Nakon što je otopina dosegla točku spontanog izgaranja, počela je gorjeti i oslobađati veliku količinu topline, isparavajući svu otopinu odmah i pretvarajući se u čvrsti bijeli prah. SEM mikrografije pokazale su ujednačene čestice u prahu, a Ramanova i IR spektroskopija potvrdile su prisutnost samo SnO_2 .⁶³ Azam i suradnici istraživali su mikrovalnu sintezu monokristalnih nanostubića SnO_2 radi detekcije kisika pri sobnoj temperaturi. U tipičnoj sintezi, jednak molarni omjer ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i NaOH otopljen je u 50 mL DI vode u tikvici s okruglim dnom, a otopina je stavljena u mikrovalnu pećnicu pri snazi od 300 W tijekom 20 minuta. Nakon što se otopina ohladila na sobnu temperaturu, talog je odvojen centrifugiranjem, nekoliko puta ispran DI vodom i apsolutnim etanolom te sušen u pećnici na 80°C tijekom 24 sata, a neposredno prije karakterizacije uzorak je žaren na 600°C tijekom 2 sata. Tetragonski nanostubići imali su BET površinu od $288 \text{ m}^2/\text{g}$, a analize su pokazale da imaju monokristalnu prirodu s rutilnom strukturom. Sposobnost detekcije kisika ovako pripremljenim senzorom SnO_2 mjerena je na sobnoj temperaturi te se pokazalo da je osjetljivost senzora linearno proporcionalna koncentracijama kisika u rasponu od 1 do 10 ppm.⁶⁴ Singh i suradnici istraživali su fotokatalitička svojstva nanočestica SnO_2 pripremljenih mikrovalnom sintezom. Pripremili su otopinu $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) u koju je kap po kap dodavana limunska kiselina ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), a otopina je zagrijavana na 80°C u pećnici dok nije izgubila $3/4$ volumena. Potom je uslijedila mikrovalna sinteza na 700 W tijekom 10 minuta. Dobiveni talog je filtriran i ispran 2–3 puta DI vodom, zatim sušen na 100°C u pećnici prije usitnjavanja i žarenja na 500°C tijekom 1 sata. Formirane nanočestice SnO_2 korištene su za fotodegradaciju metilenskog modrila pod UV svjetlom te je utvrđeno da imaju prividnu konstantu brzine od $2,149 \times 10^{-2}$, čime su učinkovite u fotodegradaciji pri nižim koncentracijama bojila.⁶⁵ Liu i sur. izradili su senzore s neizravnim zagrijavanjem bazirane na nanostubovima SnO_2 kako bi ispitali njihova svojstva detekcije para etanola. Pripremljene su otopine $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi te su pomiješane u odgovarajućem omjeru kako bi se dobila smjesa s 3% Zn^{2+} , a 60 mL NaOH (0,72 g) polako je dodano u smjesu. Dobivena otopina zagrijavana je u mikrovalnom reaktoru pri snazi od 300 W tijekom 20 minuta. Nakon mikrovalne obrade, otopina je ohlađena na sobnu temperaturu,

talog je odvojen centrifugiranjem, ispran DI vodom i acetonom nekoliko puta, zatim sušen u pećnici na 80 °C tijekom 24 sata i žaren na 550 °C tijekom 1 sata na zraku. Analiza pokazuje da je senzor baziran na nanostubovima SnO₂ vrlo pogodan za detekciju para etanola niske koncentracije (20–350 ppm) te ima kratko vrijeme odziva na etanol na temperaturi od 275 °C.⁶⁶ Y. Wang i sur. pripremili su nanoslojeve SnO₂ kao fotoanode za bojom senzibilizirane solarne ćelije (engl. *dye-sensitized solar cells*, DSSC). U tipičnom postupku, SnCl₂•2H₂O (0,90 g, 4,0 mmol) i trinatrijev citrat dihidrat (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) (2,94 g, 10 mmol) otopljeni su u destiliranoj vodi (10 mL) i miješani 5 minuta. Uz kontinuirano miješanje dodana je vodena otopina NaOH (0,2 M, 10 mL), a homogena smjesa prebačena je u reakcijsku epruvetu mikrovalnog sustava gdje je sinteza provedena tijekom 2 sata na 180 °C, pri snazi 120 W i tlaku od 17 bara. Nakon što se smjesa ohladila na sobnu temperaturu, talog je odvojen centrifugiranjem pri 8000 okr./min tijekom 30 minuta i ispran 3 puta destiliranom vodom i 3 puta acetonom. Konačno, produkt je sušen pod vakuumom na sobnoj temperaturi preko noći, nakon čega je provedena kalcinacija u električnoj peći na zraku pri 450 °C tijekom 4 sata, brzinom zagrijavanja od 5 °C/min i hlađenjem na statičkom zraku. Usporedno je pripremljen i jedan uzorak u autoklavu hidrotermalnim putem koji je trajao 12 sati, kako bi se usporedila učinkovitost DSSC pripremljenih iz praha SnO₂ dobivenog mikrovalnim i hidrotermalnim putem. Pokazalo se da sinteza uz pomoć mikrovalova proizvodi nanolistove SnO₂ sa znatno smanjenom veličinom lista te da takve DSSC imaju dulji vijek trajanja elektrona i manju rekombinaciju elektrona od hidrotermalno pripremljenih SnO₂ elektroda.⁶⁷ Borojerdian i suradnici sintetizirali su kvantne točke (engl. *quantum dots*, QD) SnO₂ manje od 10 nm, kako bi potvrdili da poluvodička svojstva ovise o veličini zbog efekta kvantnog ograničenja. STM analiza pokazala je da su nanočestice sfernog oblika, s uskom raspodjelom veličine. Pripremljena je vodena otopina SnCl₄•5H₂O u razrijeđenoj HCl (10⁻² mol L⁻¹ i pH = 1,3). Druga vodena otopina (10⁻² mol L⁻¹) pripremljena je miješanjem odgovarajuće količine NH₃(aq) u DI vodi te je dodavana kap po kap u prvu otopinu na sobnoj temperaturi uz umjereno miješanje dok pH otopine nije porastao na 4. Talog je zatim nekoliko puta ispran DI vodom i etanolom radi uklanjanja viška iona, a potom je dispergirao u vodi i stavljen u mikrovalni reaktor pri snazi od 900 W tijekom različitih vremena radi usporedbe. Dobivene QD SnO₂ imale su usku raspodjelu veličine čestica, koje su varirale od ~1,1 do ~2,7 nm. Uzorci SnO₂ pokazali su jake ekscitonske vrhove u UV-Vis apsorpcijskim spektrima i plavi pomak do ~237 nm što je zajedno s veličinama na STM mikrografima potvrdilo da su ovdje

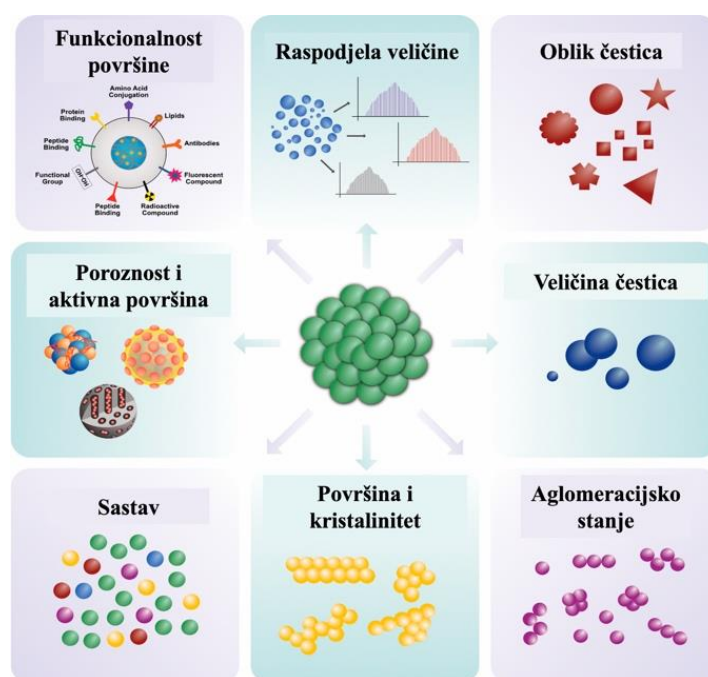
sintetizirane nanočestice doista u području kvantnog ograničenja.⁶⁸ Zhu i suradnici pripremili su kvantne točke SnO₂ kako bi istražili osjetljivost takvog senzora na pare etanola. Prvo je 0,59 g SnCl₄•5H₂O, 16,09 g oleinske kiseline, 1,76 g oleilamina, 1,0 mL vode i 6,0 mL etanola magnetski miješano 30 minuta. Bistra otopina ulivena je u reakcijsku posudu te zagrijana u mikrovalnoj pećnici na 160 °C, pri dinamičkoj snazi od 200 W i maksimalnom tlaku od 103,4 kPa. Vrijeme reakcije variralo je od 30 sekundi do 20 minuta. Dobivena je zlatnožuta otopina čiji je produkt istaložen dodavanjem dovoljne količine etanola (40 mL) i centrifugiranjem (10 000 okr./min, 10 min). Talog je dvaput ispran ponovnom disperzijom u cikloheksanu, dodatkom etanola i centrifugiranjem te sušen na zraku na 70 °C. Kvantne točke veličine 2–4 nm mogu se sintetizirati za samo 30 sekundi na 160 °C. Organske tvari prisutne u tim QD mogu se ukloniti žarenjem na zraku na 400 °C tijekom 4 sata, čime nastaju QD SnO₂ u rasponu od 5 do 10 nm. Žarene QD SnO₂ pokazuju izvrsnu osjetljivost pri samo 300 ppm para etanola.⁶⁹ Man i suradnici istraživali su osjetljivost senzora na bazi nanostrukturiranih SnO₂ u detekciji alkoholnih para. Za pripremu SnO₂, prvo su otopili 0,03 mol SnCl₂•2H₂O i 0,18 mol uree u 150 mL destilirane vode na sobnoj temperaturi, zatim dodali 0,01 mol limunske kiseline uz magnetsko miješanje dok otopina nije postala bistra. Smjesa je zatim prenesena u alikvotnim obrocima u pet posuda s dvostrukim stijenkama. Posude su zatvorene i zagrijavane u mikrovalnom reaktoru pri različitim uvjetima – za ubranu reakciju na 90 °C, 120 °C i 160 °C tijekom 30 minuta te na 120 °C tijekom 10 i 60 minuta. Nakon reakcije, dobiveni proizvodi su centrifugirani, isprani destiliranom vodom i etanolom nekoliko puta, a potom osušeni na 100 °C na zraku. Prije pripreme senzora, svi proizvodi su žareni na 700 °C na zraku tijekom 2 sata. Tako pripremljeni SnO₂ pomiješani su s destiliranom vodom i ručno samljeveni u ahatnom mužaru kako bi nastale suspenzije koje su ravnomjerno položene na površine keramičkih cijevi radi nastajanja senzora. Sensori pripremljeni s dvije Pt elektrode žareni su na 650 °C tijekom 2 sata, nakon čega je uslijedio proces starenja od 36 sati na zraku. Osjetljivost na alkohol s različitim koncentracijama (10, 50, 100, 300, 500 i 1000 ppm) testirana je na 240 °C, a rezultati su pokazali da temperatura i vrijeme sinteze igraju važnu ulogu u formiranju 3D hijerarhijske morfologije nanostrukturiranog SnO₂. Optimalni uvjeti za prekursore senzora postignuti su na 120 °C i 160 °C, a ti senzori imaju najveću osjetljivost na alkoholne pare.⁷⁰ Kumkale i suradnici istraživali su učinak nanostrukturiranog SnO₂ s različitim morfologijama na sposobnost fotoanode za hvatanje svjetlosti. SnCl₂•2H₂O (0,4 mol L⁻¹) i Na₃C₆H₅O₇•2H₂O (1 mol L⁻¹)

otopljeni su u destiliranoj vodi i miješani 15 minuta, nakon čega je otopina NaOH dodavana kap po kap uz snažno miješanje kako bi se pH otopine prilagodio na željene vrijednosti od 8 do 12. Nakon nekoliko minuta miješanja, smjesa je stavljena u mikrovalni reaktor na visokoj snazi na dvije minute. Nakon što se otopina ohladila na sobnu temperaturu, talog je odvojen centrifugiranjem, nekoliko puta ispran DI vodom i apsolutnim etanolom te sušen u inkubatoru na 80 °C tijekom 12 sati, a potom žaren na 450 °C tijekom 1 sata. Poluvodička pasta pripremljena je od praha SnO₂ i etil celuloze te nanosena na nosač od fluorom dekoriranih nanočestica SnO₂. Fotoelektrode s bojom adsorbiranom na površinu prekrivenu pastom i Pt protuelektroda postavljene su jedna na drugu pomoću dvije kopče za vezivo, a fotoelektroda s površinom ćelije od 0,35 cm² korištena je za ispitivanje solarnih karakteristika. Pokazano je da fotoanoda s nanočesticama SnO₂ pripremljenima pri pH 12 ima velike čestice i površinu te malu veličinu kristalita što poboljšava sposobnost hvatanja svjetlosti.⁷¹ Xu i suradnici sintetizirali su kvantne točke SnO₂ brzom mikrovalnom sintezom bez aditiva, radi nanošenja sloja SnO₂ za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama. Otopina SnCl₂•2H₂O (0,1 mol L⁻¹) otopljena je u butanolu koji sadrži određeni udio vode. Ta otopina snažno je miješana na sobnoj temperaturi 1 minutu, a zatim je zagrijavana u mikrovalnom reaktoru 3 minute na 110 °C, odnosno dok se koloidna otopina nije razbistrila i poprimila žutu boju. Prije upotrebe, koloidna otopina filtrirana je kroz politetrafluoretilenski (PTFE) filter od 0,45 μm. U usporedbi s kristaliziranim filmovima SnO₂, male QD SnO₂ pokazuju poboljšana elektronička svojstva, uključujući vodljivost, stabilnost i pokretljivost elektrona. Učinkovitost pretvorbe energije perovskitnih solarnih ćelija na bazi QD SnO₂ bila je preko 97 % nakon dva tjedna korištenja, dok je za konkurentnu ćeliju (SnO₂-C) bila ispod 88 %.⁷²

2.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂

Platinom dekorirani kositrov(IV) oksid (Pt/SnO₂) jedan je od najperspektivnijih katalizatora za gorive ćelije zbog svoje kemijske stabilnosti i visoke učinkovitosti. Tijekom sinteze SnO₂ moguće je kontrolirati veličinu pora i specifičnu površinu¹⁵, čime se stvaraju povoljni uvjeti za disperziju nanočestica platine. Nanočestice platine odabrane su kao metalne nanočestice koje se nanose na nosač SnO₂ zbog jedinstvenih značajki kao što su poroznost, specifična površina, oblik i veličina čestica, mogućnost aglomeracije te toplinska, plazmonska i katalitička svojstva.^{2,73} Sama morfologija i veličina PtNČ kontroliraju se prilagođavanjem uvjeta i tehnika sinteze, primarno uporabom različitih koncentracija redukcijskog sredstva ili

prekursora, pH vrijednosti i temperature. Time se postiže širok raspon oblika PtNČ, od kojih svaki posjeduje vlastite značajke, a time i potencijalne primjene (slika 3).² Sinteza nanočestica Pt/SnO₂ pruža svestranu platformu gdje se i kemijsko okruženje platine i strukturna svojstva nosača SnO₂ mogu prilagoditi specifičnim potrebama i primjenama. Ravnoteža između metalnih i oksidiranih Pt vrsta posebno je važna jer ionski Pt^{II}/Pt^{IV} često djeluju kao visokoaktivni centri za katalitičku primjenu, dok metalni Pt⁰ doprinosi stabilnosti katalizatora i aktivaciji vodika.⁷⁴



Slika 3. Fizikalno-kemijska svojstva nanočestica platine.²

Tradicionalno, PtNČ su se sintetizirale kemijskom redukcijom prekursora platine, poput heksakloroplatinske kiseline (H₂PtCl₆), u prisutnosti stabilizirajućeg polimera i redukcijskog sredstva.⁷⁵ Polimeri poput polivinilpirolidona (PVP)^{76,77} ili polietilen glikola (PEG)^{78,79} često se koriste za sprječavanje nekontroliranog rasta nanočestica, dok su uobičajena redukcijska sredstva natrijev tetrahidridoborat (NaBH₄)^{80,81}, metanol⁸² i hidrazin (N₂H₄)⁸³. Ovaj pristup sintezi omogućuje brzo stvaranje PtNČ, ali ima od nekoliko kritičnih nedostataka. Zbog manjka kontrole nad nukleacijom i rastom, nanočestice agregiraju u veće klastere, čime se drastično smanjuju specifična površina i broj aktivnih katalitičkih mjesta dostupnih za reakcije. Često dolazi i do taloženja produkata, što rezultira nehomogenom raspodjelom veličine čestica i slabom stabilnošću disperzije.⁸⁴ Nažalost, prisutnost viška stabilizatora ili redukcijskog sredstva je kontraproduktivna, jer može dodatno uzrokovati površinsku

kontaminaciju i pasivizaciju aktivnih Pt mjesta, smanjujući katalitičku učinkovitost.^{76,84} Posljedično, ovako sintetizirane PtNČ često pokazuju slabu katalitičku aktivnost i stabilnost u reakcijskim uvjetima, kao i ograničenu ponovnu upotrebu.

Kako bi se spriječila aglomeracija PtNČ, koja značajno ograničava njihovu katalitičku aktivnost i stabilnost, istraživanja su bila usmjerena na pronalaženje prikladnih nosača koji mogu učinkovito dispergirati PtNČ. Upotreba nosača ima dvojaku važnost jer kombinira visoku katalitičku aktivnost platine s mehaničkom, kemijskom i toplinskom stabilnošću čvrstog nosača. Nosači ne služe samo kao disperzijski medij koji sprječava aglomeraciju, već i kao strukturni stabilizatori koji utječu na elektronsku strukturu PtNČ kroz interakcije metal–nosač, čime se poboljšavaju katalitička selektivnost, aktivnost i trajnost. S ciljem optimizacije ovih svojstava, istražene su različite vrste nosača, uključujući ugljične materijale (grafen⁸⁵, ugljikove nanocjevčice⁸⁶, aktivni ugljen⁸⁷, itd.), silicijev dioksid (SiO₂)⁸⁸, glinicu⁸⁹, zeolite⁹⁰, staklene materijale⁹¹, polimere⁹² te biogene⁹³ i „zelene“ nosače⁹⁴. Svaka od ovih skupina ima specifične prednosti: ugljikovi nosači omogućuju visoku električnu vodljivost i veliku specifičnu površinu⁸⁵; zeoliti i SiO₂ nude precizno kontroliranu poroznost i kemijsku inertnost,^{88,90} dok zeleni nosači i biobazirane matrice pružaju ekološki prihvatljive i održive pristupe sintezi^{93,94}.

Navedeni nosači pokazali su se kvalitetnima za određene metalne nanočestice, no metalni oksidi poput titanijeva(IV), manganova(IV), željezova(III) i kositrova(IV) oksida (TiO₂, MnO₂, Fe₂O₃ i SnO₂) istaknuli su se kao posebno učinkoviti nosači za nanočestice platine. Njihova sposobnost stvaranja jakih kemijskih veza s PtNČ, visoka površinska reaktivnost te otpornost na ekstremne uvjete (npr. ekstremna temperatura, tlak i/ili pH) čine ih idealnim kandidatima za katalitičke sustave⁹⁵. Kositrov(IV) oksid (SnO₂) istaknuo se kao jedan od najperspektivnijih nosača za platinu i druge plemenite metale zahvaljujući visokom stupnju kemijske i toplinske stabilnosti, značajnoj elektronskoj vodljivosti te sposobnosti stvaranja jakih interakcija s metalnim nanočesticama putem mehanizma metal–nosač (engl. metal–support interaction, MSI). Njegova reducibilna priroda omogućuje formiranje površinskih defekata i kisikovih praznina koje djeluju kao aktivna mjesta za sidrenje i stabilizaciju platinskih vrsta. Tetragonalna rutilna struktura SnO₂ omogućuje nastanak redoks para Sn^{IV}/Sn^{II}, što olakšava prijenos naboja između nosača i metalnih vrsta te omogućuje učinkovitu izmjenu elektrona tijekom katalitičkih reakcija.¹⁵ Sukladno tome, SnO₂ se pokazao pogodnim za smještaj ionskih ili djelomično oksidiranih platinskih vrsta (Pt^{II} i Pt^{IV}) koje

pokazuju iznimnu katalitičku aktivnost u nizu redoks procesa. Interakcije između PtNČ i SnO₂ mogu dodatno modulirati elektronsku strukturu platine, povećavajući njezinu redoks aktivnost, selektivnost i otpornost tijekom višestrukih reakcijskih ciklusa.²

Nanočestice Pt/SnO₂ pokazale su se kao superiorni katalizatori u odnosu na konkurentske sustave s ugljikovim ili silikatnim nosačima, zahvaljujući zadržanoj aktivnosti u zahtjevnim radnim uvjetima. Osim katalitičke aktivnosti, SnO₂ nudi i ekološke te ekonomske prednosti – netoksičan je, dostupan i kompatibilan s brojnim skalabilnim metodama sinteze, uključujući hidrotermalne, sol–gel, koprecipitacijske i mehanokemijske pristupe, koje su najčešće jednostavni i jeftini.¹⁵ Mogućnost precizne prilagodbe morfologije, kristalnosti i površinskih svojstava katalizatora kroz kontrolirane uvjete sinteze važna je odlika kojom se postiže kontrola nad veličinom, disperzijom i oksidacijskim stanjem PtNČ. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂ predstavlja značajan napredak u području heterogene katalize, gdje je utjelovljen suvremeni trend u dizajnu katalizatora – višenamjenske, ekološki otporne i racionalno projektirane nanočestice sposobne za učinkovito djelovanje u širokom spektru energetskih, okolišnih i kemijskih primjena.²

Sinteza nanočestica Pt/SnO₂ može se provesti na dva osnovna načina. U prvom pristupu najprije se zasebno sintetizira nosač SnO₂ korištenjem metoda opisanih u prvom poglavlju, nakon čega se na pripremljeni oksid nanosi platina metodama poput impregnacije, taloženja ili koloidne sinteze. Ovaj postupak omogućuje kontrolu morfologije i kristalnosti nosača, ali često dovodi do neujednačene disperzije platinskih vrsta. Alternativno, sinteza se može provesti u jednom koraku, pri čemu se prekursori kositrovog oksida i platine istodobno miješaju i podvrgavaju odgovarajućoj sintezi. U tom slučaju dolazi do istodobnog formiranja SnO₂ i ugradnje platinskih vrsta u nastajuću strukturu, što rezultira boljom homogenom disperzijom, jačim interakcijama metal–nosač i stabilnijim katalitičkim svojstvima.

2.2.1. Dvostupanjska sinteza nanočestica Pt/SnO₂

Jedan od najčešće korištenih pristupa u pripravi nanočestica Pt/SnO₂ temelji se na dvostupanjskoj sintezi, pri čemu se u prvom koraku sintetizira čisti nosač SnO₂, dok se u drugom koraku na površinu već formiranih nanočestica SnO₂ nanose PtNČ. Ovaj pristup omogućuje preciznu kontrolu svojstava nosača, kao što su specifična površina, poroznost i kristalnost,² te ujedno pruža fleksibilnost u odabiru metode kojom će se platina nanijeti na nosač. Površinska kemija SnO₂, osobito gustoća i raspodjela hidroksilnih (–OH) skupina,

presudna je za uspješno sidrenje PtNČ i njihovu stabilnost tijekom katalitičkih reakcija. U tom kontekstu, prije nanošenja platine uobičajeno se provodi kondicioniranje SnO₂ kako bi se uklonili zaostali anioni poput klorida te regulirao broj površinskih –OH skupina.⁹⁶

Postoji nekoliko metoda koje se koriste, a izbor optimalnog postupka ovisi o ciljanoj primjeni katalizatora. Unutar široke kategorije metoda impregnacije, općenito se koriste dva pristupa: suha impregnacija, poznata i kao impregnacija na početku vlaženja, i mokra impregnacija. Suha impregnacija temelji se na pažljivom prilagođavanju volumena otopine prekursora platine ukupnom volumenu pora nosača SnO₂. Na taj način, otopina prekursora platine uvlači se u pore kapilarnim silama, što rezultira izuzetno učinkovitim upotrebom otopine i dobrom kontrolom ukupnog opterećenja metalnim nanočesticama. Budući da nema viška tekućine, rizik od nekontroliranog taloženja u glavnoj fazi je minimalan, a jednoliko prodiranje otopine prekursora u porozni nosač SnO₂ je olakšano.⁹⁷ Međutim, raspodjela prekursora uvelike ovisi o difuziji i kapilarnom punjenju, pa se i dalje mogu pojaviti gradijenti koncentracije, osobito u nosačima sa širokom raspodjelom veličine pora ili zbog brzog sušenja. To može dovesti do raspodjele nalik ljusci jajeta, gdje je aktivna metalna faza obogaćena blizu vanjske površine čestica nosača, stoga je pažljiva kontrola uvjeta sušenja i kalcinacije bitna za održavanje homogenosti.⁹⁸ S druge strane, mokra impregnacija koristi otopinu prekursora platine koja premašuje volumen pora nosača. Nosač SnO₂ uranja se u otopinu, tako da prekursor može difundirati u pore pod ravnotežnim uvjetima. Ova metoda obično rezultira homogenijom raspodjelom prekursora, osobito kod dugih vremena impregnacije, jer difuzija iz glavne otopine pomaže u uklanjanju lokalnih gradijenata koncentracije.⁹⁷ Mokra impregnacija je pogodnija kada su potrebna visoka opterećenja metalom, jer višak otopine osigurava potpuno pokrivanje dostupne površine pora. Međutim, to također može rezultirati nižom učinkovitošću, jer značajne količine prekursora mogu ostati u glavnoj otopini nakon impregnacije, koje se naknadno moraju reciklirati ili postaju otpad. Osim toga, korak sušenja nakon mokre impregnacije nosi veći rizik migracije i kristalizacije prekursora na vanjskoj površini nosača, što može dovesti do većih čestica i slabe disperzije nakon kalcinacije. Glavni izazovi impregnacije odnose se na neujednačenu raspodjelu metala zbog migracije soli tijekom sušenja te na prisutnost klorida, koji mogu inhibirati katalitička mjesta ili uzrokovati neželjene promjene tijekom kalcinacije.

Za razliku od impregnacije, metoda taloženja uključuje kontrolirano taloženje prekursora platine izravno na površinu nosača SnO₂. Kemija otopine, poput pH vrijednosti, temperature i

izbora taloga, prilagođava se tako da se selektivna nukleacija odvija na nosaču, a ne u cijeloj otopini.⁹⁸ Prednost ove metode je mogućnost sinteze dobro dispergiranih nanočestica, koje su često manje i ujednačenije od onih dobivenih impregnacijom. Nosači poput oksida s amfoternim svojstvima pružaju mjesta sidrenja za hidrolizirane metalne vrste, što poboljšava disperziju.⁹⁷ Međutim, metoda zahtijeva pažljivu optimizaciju reakcijskih uvjeta kako bi se spriječila homogena nukleacija u otopini i osigurala ponovljivost na većoj skali.

Kod redukcijskog taloženja, metalni prekursori reduciraju se u otopini u prisutnosti nosača, što omogućuje izravnu nukleaciju i rast metalnih nanočestica na površini nosača. Mogu se koristiti redukcijska sredstva poput vodika, alkohola ili samog nosača (za reducibilne okside).⁹⁶ Ovaj pristup omogućuje izvrsnu kontrolu nad veličinom čestica i oksidacijskim stanjem, jer se redukcija može prilagoditi promjenom temperature, pH vrijednosti i koncentracije redukcijskog sredstva. Osim toga, reduktivno taloženje poboljšava interakcije metala i nosača, koje su ključne za katalitičku stabilnost. Glavno ograničenje ove tehnike je osigurati jednoliku redukciju po cijeloj površini nosača, jer lokalne varijacije u koncentraciji redukcijskog sredstva ili površinskoj kemiji mogu dovesti do heterogene raspodjele aktivnih mjesta.⁹⁷

Koloidna sinteza pokazala se kao snažan pristup za pripremu metalnih katalizatora na nosačima s visoko kontroliranom veličinom čestica i morfologijom. U ovoj metodi, metalne nanočestice prvo se proizvode u otopini redukcijom metalnih prekursora u prisutnosti stabilizatora ili surfaktanata koji sprječavaju aglomeraciju. Prethodno formirani koloidi zatim se talože na nosač, obično adsorpcijom ili uklanjanjem otapala.⁹⁸ Ovaj pristup odvaja stvaranje čestica od interakcije s nosačem, omogućujući precizno podešavanje veličine, oblika i sastava nanočestica. Koloidne metode posebno su vrijedne za proučavanje odnosa strukture i aktivnosti u katalizi, jer nude neusporedivu kontrolu nad geometrijom aktivnog mjesta.⁹⁷ Ipak, prisutnost stabilizatora može unijeti nečistoće ili promijeniti katalitičke performanse, a potpuno uklanjanje takvih vrsta često zahtijeva dodatne korake obrade.⁹⁹

2.2.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂ u jednom koraku

Strategije sinteze u jednom koraku za Pt/SnO₂ katalizatore privukle su znatnu pozornost zbog sposobnosti integracije stvaranja oksidnog nosača i ugradnje platine u jednom koraku sinteze. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂ u jednom koraku (engl. *one-pot synthesis*) pokazala se kao snažan pristup za dobivanje katalizatora s jakim interakcijama metal–nosač i prilagođenim

strukturnim svojstvima, kombinirajući sintezu SnO_2 i ugradnju platinskih vrsta u jednom koraku, čime se eliminira nekoliko pripremnih koraka poput impregnacije ili naknadnog punjenja.¹⁰⁰ U ovoj metodi, prekursori kositra (obično kositrov(IV) klorid pentahidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kositrov(IV) acetat ($\text{Sn}(\text{ac})_4$) i slične soli) i platine (npr. heksakloroplatinska kiselina (H_2PtCl_6), platinin(II) acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$)) zajedno se miješaju, bilo mehanokemijski ili u otopini. Razvijene su različite metode za postizanje ovog cilja, svaka sa specifičnim prednostima i ograničenjima.

Sinteza uz pomoć mikrovalova omogućuje brzo i jednoliko zagrijavanje, a time i istovremenu nukleaciju nanočestica SnO_2 te redukciju ili usidranje nanočestica platine. Ovaj pristup omogućuje paralelnu hidrolizu prekursora kositra i platine, što dovodi do homogene ugradnje PtNČ u rastuću rešetku SnO_2 . Rezultat su sitne, homogeno raspoređene Pt čestice čvrsto vezane za površinu oksida. Prednost ove metode leži u kratkom vremenu reakcije, visokoj ponovljivosti i izvrsnoj kontroli veličine čestica, što je čini posebno prikladnom za katalitičke reakcije gdje su visoka disperzija i velike aktivne površine ključne.^{22,101} Precizna kontrola parametara reakcije – poput snage mikrovalova, vremena reakcije i koncentracije prekursora – ključna je, obzirom da agresivni uvjeti mogu dovesti do agregacije PtNČ ili nepotpune kristalizacije nosača SnO_2 .

Hidrotermalna sinteza i dalje je široko korištena metoda za sintezu nanočestica Pt/ SnO_2 s visokom kristalnošću i strukturnom stabilnošću. Izlaganjem vodenih smjesa prekursora povišenoj temperaturi i autogenom tlaku u zatvorenim posudama (autoklavima), hidrotermalni uvjeti omogućuju kontroliranu hidrolizu i kondenzaciju prekursora kositra uz istovremenu ugradnju PtNČ u rešetku nosača ili usidranje na dobro uređene kristalite tijekom rasta. Ovo okruženje pogoduje postupnoj nukleaciji i rastu kristalita SnO_2 , što često rezultira dobro definiranim morfologijama i velikim površinama. Prekursori platine uvedeni u hidrotermalnu otopinu hidroliziraju se ili djelomično reduciraju ovisno o kemijskom okruženju, a spora kinetika u hidrotermalnim uvjetima osigurava blisko miješanje nosača i PtNČ, smanjujući vjerojatnost odvajanja faza. Osim toga, visoki stupanj kristalnosti povećava stabilnost materijala u katalitičkim radnim uvjetima, osobito pri višim temperaturama. Hidrotermalni procesi stoga su atraktivni za dugoročne katalitičke primjene gdje su trajnost i toplinska stabilnost ključni, unatoč dugom vremenu sinteze i relativno visokim energetske zahtjevima za rad autoklava.

Ekološki prihvatljiva alternativa bez otapala je mehanokemijska sinteza u jednom koraku, koja se postiže visokoenergetskim kugličnim mljevenjem. Mehaničke sile zamjenjuju toplinsku ili hidrotermalnu energiju kako bi potaknule kemijske transformacije stvaranja SnO₂ iz prekursorskih soli i istovremenu disperziju platine, što rezultira katalizatorima Pt/SnO₂ bez potrebe za sušenjem ili žarenjem. Ova metoda je skalabilna, izbjegava uporabu otapala ili surfaktanata koji bi mogli utjecati na katalitičke površine i omogućuje jednostavno namještanje stehiometrije odabirom parametara mljevenja.³¹ Međutim, mehaničko naprezanje može unijeti neželjene nečistoće iz medija za mljevenje i dovesti do neujednačene disperzije PtNČ, što može narušiti katalitičku selektivnost.²¹

Pri odabiru metode sinteze u jednom koraku, važno je da izbor tehnike bude vođen specifičnim zahtjevima namjeravane primjene – bilo da se radi o maksimiziranju katalitičke aktivnosti putem visoko dispergiranih PtNČ, osiguravanju dugoročne stabilnosti putem nosača SnO₂ ili omogućavanju velikih, jeftinih proizvoda za industrijsku primjenu.

2.3. Primjena nanočestica Pt/SnO₂

Nanočestice Pt/SnO₂ čine klasu funkcionalnih materijala čija jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva omogućuju primjenu u raznim industrijama. Sinergija reducibilnog nosača SnO₂ i visoko dispergiranih nanočestica platine, osobito kada su PtNČ nalaze u ionskom obliku (Pt^{II}/Pt^{IV}), rezultira poboljšanom redoks aktivnošću, snažnim interakcijama metal–nosač i izvrsnom stabilnošću u zahtjevnim uvjetima.¹⁰² Takva svojstva omogućila su nanočesticama Pt/SnO₂ primjenu u različitim područjima, od heterogene katalize i detekcije plinova do novih biomedicinskih tehnologija i sanacije okoliša.

2.3.1. Kataliza

Primarna i najpoznatija primjena nanočestica Pt/SnO₂ nalazi se u području heterogene katalize, gdje ovaj sustav pokazuje odličnu aktivnost u reakcijama oksidacije i redukcije, poput oksidacije ugljikovodika, oksidacije ugljikova monoksida, i redukcije nitroaromatskih spojeva. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, visokoj elektronskoj vodljivosti i mogućnosti kontrole oksidacijskog stanja platine (Pt⁰, Pt^{II}, Pt^{IV}), ovi katalizatori omogućuju učinkovitu konverziju molekula pri niskim temperaturama i bez gubitka aktivnosti kroz višestruke cikluse.^{21,22}

Sinergijsko djelovanje između visoko dispergiranih PtNČ i reducibilnog nosača SnO₂, odnosno jaka interakcija metal–nosač, olakšava prijenos naboja između platine i oksida, čime se povećava gustoća aktivnih mjesta i smanjuje energetska barijera za površinske reakcije. Oksidirani oblici platine (Pt^{II} i Pt^{IV}) mogu djelovati kao aktivni centri koji sudjeluju u cikličkim redoks procesima, dok nosač omogućuje stabilnost i sprječava sinteriranje tijekom višestrukih katalitičkih ciklusa. Njegova reducibilna priroda (Sn^{IV}/Sn^{II}) doprinosi stvaranju površinskih defekata i kisikovih praznina, što dodatno poboljšava adsorpciju reaktanata i prijenos elektrona.^{103,104}

Kamiuchi i suradnici analizirali su učinkovitost četiri metalna katalizatora na nosaču od kositrovog(IV) oksida – Pt/SnO₂, Pd/SnO₂, Ru/SnO₂ i Rh/SnO₂ – u oksidaciji hlapljivih organskih spojeva. Katalizator Pt/SnO₂ pokazao je najveću aktivnost u reakciji katalitičkog izgaranja toluena, a korelacija između nanostrukture i katalitičke aktivnosti u oksidaciji etil acetata također je istražena za katalizatore Pt/SnO₂ tretirane u redukcijskoj ili oksidativnoj atmosferi. Katalizatori tretirani pod oksidativnim uvjetima postigli su visoku aktivnost, zahvaljujući interakciji metal–nosač, koja stabilizira platinu u visoko oksidiranom stanju (Pt^{II} i Pt^{IV}). Međutim, nakon redukcijskog tretmana (400 °C u atmosferi H₂), Pt/SnO₂ je formirao Pt-SnO_x strukturu jezgre i ljuske, što je rezultiralo privremenim gubitkom aktivnosti zbog enkapsulacije aktivnih Pt mjesta. Naknadni reoksidacijski tretman obnovio je oksidirane Pt vrste i katalitičke performanse, naglašavajući reverzibilno redoks ponašanje katalizatora i mogućnost aktivacije oštećenih katalizatora oksidacijskim tretmanom, što igra važnu ulogu u učinkovitoj i dugotrajnoj upotrebi katalizatora.¹⁰⁵ Murata i suradnici sintetizirali su tanki film Pt/SnO₂ metodom raspršivanja, koji se pokazao kao visokoučinkovit senzor metana. Odlučili su istražiti katalitičku aktivnost ovog senzora za reakciju oksidacije metana, pri čemu je koncentracija PtNČ bila između 5 i 14 at%. Analiza proširene fine strukture apsorpcije X-zraka (engl. *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) pokazala je da Pt/SnO₂ ima strukturu rutila sličnu kristalima SnO₂ pri manje od 10 at% Pt, dok struktura Pt/SnO₂ postaje amorfnu pri više od 11 at% Pt. Najveću katalitičku aktivnost za reakciju oksidacije CH₄ pokazao je Pt/SnO₂ s 9 at% Pt, što je očekivano jer se Pt nalazila u rešetki SnO₂ i nisu formirane Pt ili PtO nanočestice. Pri višoj koncentraciji Pt, struktura rešetke počela se raspadati te se u uzorku s 14 at% Pt promijenila u amorfnu fazu s malom aktivnošću za oksidaciju CH₄. Dugotrajna upotreba Pt/SnO₂ s 9 at% Pt moguća je zahvaljujući stabilnosti platine u rešetki SnO₂ protiv agregacije u velike PtNČ.¹⁰⁶ Kocemba i suradnici istražili su

ulogu katalize u mehanizmu detekcije plina CO za nanočestice Pt/SnO₂. Radi usporedbe katalitičke aktivnosti, nanočestice Pt/SnO₂ bile su kalcinirane na različitim temperaturama (400–800 °C) i kemisorpcijski uspoređene površinskom reakcijom programiranom temperaturom (engl. *temperature programmed surface reaction*, TPSR). Aktivnost katalizatora smanjuje se s porastom temperature kalcinacije, što je očekivano jer je platina najbolje dispergirana na katalizatorima žarenim pri nižim temperaturama. Za najaktivniji katalizator (žaren na 400 °C), reakcija počinje već na sobnoj temperaturi, dok se CO potpuno oksidira na otprilike 120 °C. Čak i za najmanje aktivni uzorak – žaren na 800 °C – oksidacija CO počinje na 130 °C i završava na 210 °C. Sustavi nanočestica Pt/SnO₂ pokazuju znatno veću katalitičku aktivnost u oksidaciji CO nego Pt ili SnO₂ samostalno. Ovaj sinergijski učinak može se objasniti pretpostavkom da je CO kemisorbiran platinom, ali nije kemisorbiran kositrovim dioksidom, dok je kisik kemisorbiran na površini SnO₂. Adsorbirane vrste (CO i O₂) mogu migrirati na mjesta smještena na granici između čestica kositrovog(IV) oksida i platine, gdje se odvija reakcija. Budući da se CO i O₂ ne moraju natjecati za ista površinska mjesta, katalizator Pt/SnO₂ pokazuje znatno veću aktivnost u oksidaciji CO nego konvencionalni katalizatori poput Pt/Al₂O₃.¹⁰⁷ Marić i suradnici mehanokemijski su sintetizirali nanočestice Pt/SnO₂ i Pt/ α -Fe₂O₃ kako bi usporedili interakciju platine i nosača te katalitičku aktivnost katalizatora. Platina se na oba nosača nalazi u sva tri oksidacijska stanja (Pt^{IV}, Pt^{II} i Pt⁰) te je visoko dispergirana u obliku neagregiranih ultrasitnih PtNČ, što rezultira visokom katalitičkom aktivnošću za redukciju 4-nitrofenola u 4-aminofenol. Punjenje platinom nije kritičan faktor za katalitičku redukciju 4-NP u 4-AP, jer su uzorci s manjim udjelom platine pokazali bolju katalitičku aktivnost u usporedbi s uzorcima s većim udjelom platine. Kao optimalno punjenje platinom na SnO₂ nosaču pokazalo se 1 mol% Pt, dok je za nosač α -Fe₂O₃ optimalno bilo 5 mol%.²¹ Yamaguchi i suradnici proučavali su učinak nosača SnO₂ u katalizatoru Pt/SnO₂ na oksidaciju ugljičnog monoksida, u usporedbi s katalizatorom Pt/ γ -Al₂O₃. Rezultati su pokazali da Pt/SnO₂, unatoč vrlo maloj specifičnoj površini (8,7 m² g⁻¹), pokazuje znatno višu katalitičku aktivnost od Pt/ γ -Al₂O₃ (159 m² g⁻¹). Katalizator Pt/SnO₂ postigao je 20 % konverzije CO već pri 17 °C, dok je potpuna oksidacija ostvarena na sobnoj temperaturi nakon redukcije na 90 °C, u atmosferi 10% H₂/N₂ tijekom 2 sata. Iznimna aktivnost ovog katalizatora povezana je s jakom interakcijom metal–nosač između Pt i SnO₂ te s reducibilnom prirodom Sn^{IV}/Sn^{II} redoks para, koji omogućuje aktivaciju kisikovih vrsta na površini nosača. Tretmani redukcije pokazali su presudan utjecaj: već redukcija na 25 °C

povećava aktivnost katalizatora, dok se optimalan učinak postiže pri 90 °C, gdje se aktiviraju površinski kisikovi ioni SnO₂ i poboljšava prijenos naboja između nosača i PtNČ. Nasuprot tome, redukcija iznad 200 °C dovodi do stvaranja intermetalnih faza Pt–Sn, čime se smanjuje adsorpcija CO i opada aktivnost. Sinergijsko djelovanje reducibilnog nosača SnO₂ i PtNČ omogućuje iznimno učinkovitu i stabilnu oksidaciju CO pri niskim temperaturama, što katalizator Pt/SnO₂ čini jednim od najperspektivnijih za oksidacijske procese.¹⁰⁸

2.3.2. Detekcija plinova

Osim u katalizi, nanočestice Pt/SnO₂ široko se primjenjuju u senzoricima i detekciji plinova. Kao poluvodič n-tipa, SnO₂ reagira na promjene u sastavu plinovite faze promjenom električne vodljivosti površine, dok prisutnost platine dodatno poboljšava osjetljivost, selektivnost i brzinu odziva senzora. Platina djeluje kao katalitički aktivno mjesto koje poboljšava kinetiku prijenosa naboja, ubrzava adsorpciju i desorpciju molekula plinova, čime se postiže visoka učinkovitost čak i pri niskim radnim temperaturama.¹⁰⁹ U usporedbi sa sensorima od čistog SnO₂, ove nanočestice postižu višestruko veći odziv i stabilan signal, što ih čini pogodnima za uporabu u automobilskoj industriji, detekciji industrijskih emisija te u sigurnosnim sustavima za praćenje zapaljivih ili toksičnih plinova.¹¹⁰

Liu i suradnici sintetizirali su klaster Pt/SnO₂ za detekciju plinovitog amonijaka u niskim koncentracijama. Matrica klastera nanočestica SnO₂ sastoji se od desetaka tisuća SnO₂ s ultrasitnom veličinom zrna od 3,0 nm. Ove nanočestice povezane su u poroznu mrežu nalik crvotočinama, što rezultira visokom specifičnom površinom (181,6 m² g⁻¹), zahvaljujući inhibitorima rasta metanolu i etilendiaminu koji služe kao mostovi između SnO₂ nanočestica. Platina je prisutna u metalnom (Pt⁰) i oksidiranom obliku (PtO₂), što osigurava snažnu katalitičku aktivnost površine. Uređaji izrađeni na temelju klastera Pt/SnO₂ pokazali su iznimnu osjetljivost na amonijak – odziv na 500 ppm NH₃ povećan je s 6,5 na 203,4 u odnosu na čisti SnO₂ – uz brzu dinamiku odziva i oporavka, selektivnost i stabilnost.¹¹¹ Yin i suradnici pripremili su čisti SnO₂ i platinom dekorirani SnO₂ radi usporedbe svojstava detekcije niske koncentracije plina vodika. Nanočestice SnO₂ i Pt/SnO₂ (od 0,2 do 2 at% Pt) nanosene su sitotiskom na aluminijski nosač s Pt testnom elektrodom. Mjerenja detekcije plina provedena su za sve senzore, na različitim radnim temperaturama, pri čemu je 1 at% Pt/SnO₂ pokazao najbolja svojstva detekcije. Ovaj senzor imao je sedmerostruki odziv (56 umjesto 8) na 100 ppm vodika pri 350 °C u odnosu na senzor s čistim SnO₂. Objašnjenje leži u činjenici

da se vodik adsorbira na površini PtNČ, zatim prelazi na površinu SnO₂ i reagira s površinskim vrstama kisika, djelujući brže i uz višu selektivnost i osjetljivost za detekciju niskih razina H₂. Visoka selektivnost senzora na vodik testirana je na plinovima CO, SO₂ i CH₄, koji inače snažno interferiraju s vodikom. Znatno niže vrijednosti odziva na te plinove u odnosu na H₂ ključne su za selektivni senzor plina vodika.¹¹² Peng i suradnici sintetizirali su nanočestice Pt/SnO₂ hidrotermalnom metodom za senzore ugljičnog monoksida s visokim odzivom na nižim radnim temperaturama. Čisti SnO₂ također se koristio za izradu senzora, no pokazao je nizak odziv za detekciju CO. Senzor pripremljen s nanočesticama Pt/SnO₂ – s 1,5 mol% Pt – pokazao je trostruko veći odziv (do 610,45) na niskoj radnoj temperaturi od 80 °C za 3000 ppm CO. Čak i nakon 30 dana korištenja, senzor je pokazao iznimnu stabilnost, što je potvrđeno bliskim vrijednostima odziva. Još značajnije, ovaj senzor pokazao je visoku selektivnost za CO sa slabim odzivom na potencijalno interferirajuće plinove poput CH₄, C₄H₁₀ i H₂.¹¹³ Song i suradnici prikazali su jedinstveni dizajn senzora s 3D nizom nanocjevčica od kositrovog(IV)oksida kao senzorskim slojem i dekoracijom od nanoklastera platine kao katalitičkim slojem. Za osjetljivo i selektivno detektiranje NO₂ ključne su niska granica detekcije i selektivnost prema interferirajućim plinovima. Ovaj senzor ima rekordno nisku granicu detekcije NO₂ od 107 dijelova na trilijun (engl. *parts per trillion*, ppt), a omogućuje i selektivno detektiranje NO₂ uz potiskivanje odgovora na ometajuće plinove poput SO₂, acetona i toluena pri koncentraciji od 400 ppb.¹¹⁴ Wang i suradnici istraživali su senzore za praćenje plina vodika u stvarnom vremenu na sobnoj temperaturi, uz visoku stabilnost i nisku potrošnju energije. Sintetizirali su nanočestice Pt/SnO₂ koje su nanijeli na debeli film radi povećanja površine izloženosti i time osjetljivosti senzora kroz visoko poroznu međusobno povezanu strukturu. Korištenje platine kao katalizatora poboljšalo je odziv senzora i smanjilo radnu temperaturu: najviši odziv senzora na 1000 ppm H₂ bio je 10.500 na sobnoj temperaturi s vremenom odziva od 20 s.¹¹⁵

2.3.3. Gorive ćelije

Gorive ćelije predstavljaju jednu od najperspektivnijih tehnologija za čistu i učinkovitu pretvorbu kemijske energije goriva u električnu energiju. Za razliku od klasičnog izgaranja, gorive ćelije proizvode električnu energiju elektrokemijskom reakcijom pri čemu se znatno smanjuje emisija stakleničkih plinova, a učinkovitost može premašiti 60 %, uz gotovo nikakvu buku i minimalno održavanje.^{116,117} Sastoji se od tri osnovne komponente – anode,

katode i elektrolita – koje zajedno omogućuju transport protona ili kisikovih iona i odvijanje reakcija oksidacije i redukcije na suprotnim elektrodama, čime nastaje električna struja.^{116,118} Ovisno o tipu elektrolita, razlikuju se gorive ćelije s membranom za izmjenu protona (engl. *proton-exchange membrane fuel cells*, PEMFC), alkalne gorive ćelije, krute oksidne gorive ćelije i druge varijante, svaka s posebnim prednostima i područjima primjene. Ključna komponenta PEMFC-a jest katalizator za reakciju redukcije kisika (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) na katodi, gdje se tradicionalno koristi platina zbog visoke katalitičke aktivnosti.¹¹⁸ Nažalost, platinski katalizatori na ugljikovim nosačima pate od brzog degradacijskog ponašanja izazvanog korozijom ugljika, otapanjem Pt atoma i njihovim ponovnim taloženjem, sinteriranjem ili odljuštenjem pri visokim potencijalima.^{119–122} Ova degradacija značajno smanjuje dugoročnu učinkovitost gorivih ćelija i predstavlja jednu od glavnih prepreka njihovoj komercijalizaciji.

Kako bi se povećala stabilnost i učinkovitost Pt katalizatora, sve veći interes privlače metalni oksidi kao alternativni nosači. Među njima se posebno ističe kositrov(IV) oksid, reducibilni oksid s visokom toplinskom stabilnošću, otpornošću na ekstremne uvjete i sposobnošću formiranja snažnih interakcija metal–nosač s PtNČ.¹¹⁶ Ova interakcija može modulirati elektronsku strukturu Pt, povećati gustoću aktivnih mjesta te povećati otpornost na sinteriranje i poboljšati otpornost na koroziju u uvjetima rada PEMFC-a. Brojna istraživanja pokazala su da dodavanje SnO₂ može smanjiti onečišćenje Pt površine, stabilizirati Pt nanočestice i osigurati dugotrajnu aktivnost i izdržljivost katalizatora, čak i pri visokim anodnim i katodnim potencijalima.²⁵

Min i suradnici razvili su nanočestice Pt/SnO₂ usmjerene na rješavanje izazova u elektrokatalizi povezanih s degradacijom katalizatora u gorivim ćelijama s membranom za izmjenu protona. Sintetizirali su stabilne i visokoaktivne katalizatore korištenjem višestijenih ugljičnih nanocjevčica modificiranih kositrovim(IV) oksidom. Takva arhitektura omogućila je nekoliko prednosti: PtNČ se preferencijalno formiraju na površini SnO₂, što rezultira manjim, kristalno uređenijim česticama i boljom disperzijom; izravni kontakt ugljika s agresivnim uvjetima u gorivim ćelijama onemogućen je zahvaljujući sloju SnO₂, čime se znatno smanjuje korozija ugljika; elektronske interakcije između reducibilnog SnO₂ i PtNČ uzrokuju negativni pomak d-pojasa platine, povećavajući gustoću elektrona i ubrzavajući ORR. Zahvaljujući snažnoj interakciji metal–nosač koja pomaže u stabilizaciji platine, smanjuje se odvajanje i agregacija PtNČ te povećava ukupna trajnost katalizatora, što je potvrđeno tijekom 5000

ciklusa ubrzane degradacije.²⁵ Mensharapov i suradnici usporedili su katalizatore Pt/C i Pt-SnO₂/C kako bi razumjeli utjecaj SnO₂ na elektrokatalitičku redukciju kisika. Njihova kinetička svojstva prema ORR proučavana su tehnikom rotirajuće disk elektrode u temperaturnom rasponu od 1 do 50 °C. Na 50 °C opaža se pad aktivnosti katalizatora — minimalan za Pt²⁰SnO₂⁵/C, ali značajan (~30%) za Pt²⁰SnO₂¹⁰/C — što se pripisuje aglomeraciji SnO₂ i formiranju Pt-SnO₂ hetero-klastera. Pravilno kontrolirana količina SnO₂ može poboljšati trajnost i osigurati visoku učinkovitost ORR.¹⁰² Masao i suradnici razvili su nanočestice Pt/SnO₂ za gorive ćelije s polimernim elektrolitom, gdje SnO₂ služi kao nosač elektrokatalizatora. Pt/SnO₂ pokazao je usporedive strujno-naponske karakteristike s konvencionalnim Pt/C elektrokatalizatorima i, posebno, elektrokemijski aktivnu površinu čak i nakon 10 000 ciklusa mijenjanja napona do viših potencijala. Daljnja optimizacija Pt/SnO₂ potrebna je kako bi ovaj elektrokatalizator mogao zamijeniti Pt/C, čija je degradacija povezana s korozijom nosača ugljika.¹²³ Xing i suradnici ispitali su učinkovitost katalizatora Pt-SnO₂/C za oksidaciju dimetil etera u gorivim ćelijama s dimetil eterom (engl. *direct dimethyl ether fuel cell*, DDFC). Takav katalizator Pt-SnO₂/C pokazao je znatno veću aktivnost prema oksidaciji dimetil etera (DME) u odnosu na konvencionalni Pt/C, što proizlazi iz povoljnije adsorpcije DME na njegovoj površini. Ključnu ulogu u ovom poboljšanju ima SnO₂, čija sposobnost adsorpcije OH vrsta učinkovito oslobađa dodatna aktivna mjesta na PtNČ, potrebna za daljnju oksidaciju goriva. Postignuta je viša maksimalna gustoća snage, čime se potvrđuje da je upravo povećana intrinzična katalitička aktivnost Pt-SnO₂/C odgovorna za poboljšanu aktivnost gorivih ćelija.¹²⁴ Li i suradnici sintetizirali su katalizator Pt-CNT@SnO₂ s ciljem prevladavanja problema nedovoljne trajnosti katalizatora Pt/C u gorivim ćelijama. Na ugljikove nanocjevčice prvo su nanijeli sloj SnO₂, a potom ih impregnirali nanočesticama platine, kako bi optimizirali položaj PtNČ i postigli poboljšanje katalitičke aktivnosti i stabilnosti. Katalizator žaren pri 400 °C prije nanošenja platine pokazao je visoku učinkovitost ORR i rekordnu trajnost, s tek 9 % gubitka aktivnosti nakon 5000 ciklusa. Snažna interakcija metal-nosač znatno povećava adheziju PtNČ i barijeru njihove migracije u odnosu na klasične ugljikove nosače, čime se učinkovito sprječava sinteriranje i degradacija katalizatora. Ovo istraživanje potvrdilo je da primjena SnO₂ kao zaštitne, elektronski aktivne ljuske na ugljikovim nanocjevčicama otvara put razvoju sljedeće generacije visokoučinkovitih i održivih katalizatora za gorive ćelije.¹²⁵

2.4. Katalitičke reakcije metalnih nanočestica

Katalitičke reakcije metalnih nanočestica temelj su suvremene heterogene katalize. Metalne nanočestice privukle su pozornost posljednjih desetljeća zbog velike aktivne površine, selektivnosti, prilagodljivih morfologija i izvanredne katalitičke aktivnosti. Elektronska struktura metalnih nanočestica može se mijenjati veličinom, oblikom i interakcijom s nosačem, što omogućuje fino podešavanje aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora.^{126,127} Ključni parametri – veličina čestica, kristalna struktura, oksidacijsko stanje metala i priroda nosača – izravno utječu na kinetiku reakcije i dugotrajnost katalizatora.^{128,129} Ipak, neki izazovi ostaju: stabilizacija nanočestica radi sprječavanja aglomeracije, sprječavanje sinteriranja pri povišenim temperaturama i kontrola oksidacijskog stanja metala radi osiguravanja visoke aktivnosti i dugovječnosti.^{130,131}

Metalne nanočestice sudjeluju u katalitičkim reakcijama kroz niz međusobno povezanih koraka: adsorpciju reaktanta na površinu nanočestice, aktivaciju veze ili disocijaciju molekule, prijenos elektrona te desorpciju produkta. Velik broj atomski izloženih centara omogućuje visoku aktivnost, dok kontrola veličine i oblika nanočestica smanjenje energiju aktivacije i povećava brzinu reakcije.¹²⁶ Nosači metalnih nanočestica imaju ključnu ulogu: interakcijom metal–nosač ne služe samo kao fizička potpora, već omogućuju prijenos naboja, stabilizaciju i sprječavanje sinteriranja nanočestica pri radnim uvjetima.^{128,131}

Značajan napredak ostvaren je i u ekološkoj katalizi, gdje metalne nanočestice omogućuju reakcije u blagim uvjetima (nizak tlak, temperatura) i uz manju količinu plemenitog metala zahvaljujući optimiziranoj strukturi nanočestica i njihovoj interakciji s nosačem.¹³⁰ Ipak, ostaju otvorena pitanja o dugoročnoj stabilnosti, otpornosti na onečišćenje katalizatora i skalabilnosti sinteze nanočestica za industrijsku primjenu.

2.4.1. Platina

Upotreba platine u katalizi predstavlja jednu od njezinih najvažnijih primjena. Nanočestice platine koriste se u heterogenoj katalizi mnogih reakcija zbog iznimne aktivnosti u hidrogenaciji, oksidaciji CO, elektrokatalizi i drugim procesima. Aktivnost PtNČ ovisi o veličini i oksidacijskom stanju platine (Pt⁰, Pt^{II}, Pt^{IV}),^{22,62} dok interakcija s reducibilnim oksidima (npr. CeO₂, SnO₂) povećava stabilnost, selektivnost i otpornost. Pokazalo se da aktivnost PtNČ raste smanjenjem veličine čestica, pri čemu PtNČ veličine između 1 i 5 nm pokazuju iznimnu aktivnost u većini katalitičkih reakcija¹³², osim u reakciji evolucije vodika

(engl. *hydrogen evolution reaction*, HER). U tom slučaju, veličina u rasponu od 1 do 3 nm nepovoljna je jer se rubna mjesta na malim PtNČ prejako vežu za atome vodika i postaju katalitički neaktivna.¹³³ Unatoč brojnim prednostima, PtNČ suočavaju se s nekoliko ograničenja. Najveći izazov je inherentna nestabilnost, pri čemu visoka površinska energija potiče aglomeraciju i sinteriranje, što s vremenom uzrokuje smanjenje aktivne površine i pad katalitičke učinkovitosti. Kao jedan od najskupljih metala, platina nije ekonomski isplativa za velike tehnološke sustave, pretežito u uređajima poput gorivih ćelija. Reaktivnost površinskih PtNČ na nosačima također može dovesti do adsorpcije neželjenih vrsta (npr. CO ili sulfata) na katalizator, čime se blokiraju aktivna mjesta i smanjuju selektivnost i brzina reakcije.²

Kako bi se riješili ovi problemi, dostupno je nekoliko strategija koje se aktivno primjenjuju. Prvo, odabirom reducibilnih nosača i iskorištavanjem učinka jake interakcije metal–nosač (SMSI), moguće je stabilizirati nanočestice platine te spriječiti njihovo sinteriranje i aglomeraciju. U sustavima s reducibilnim oksidima (npr. CeO₂, SnO₂, TiO₂), dolazi do prijenosa naboja i rekonstrukcije površine na granici metal–nosač. SMSI može potaknuti parcijalno prekrivanje PtNČ reduciranom fazom nosača (npr. SnO_x vrste), čime se smanjuje sinteriranje i poboljšava termodinamička stabilnost čestica tijekom reakcijskih ciklusa.¹³⁴ Osim stabilizacije, SMSI može modificirati elektronsku strukturu površine, time utječući na adsorpcijsku energiju reaktanata (npr. H₂, CO, alkohola) i posljedično povećati intrinzičnu katalitičku aktivnost.¹³⁵ Reducibilni oksidi također olakšavaju stvaranje međufaza metal–oksid (npr. Pt–SnO_x) koje uvode bifunkcionalne centre korisne u reakcijama oksidacije.^{103,136} Drugo, sinteza bimetalnih legura (npr. Pt–Ni, Pt–Cu, Pt–Pd) omogućuje smanjenje ukupnog udjela platine bez kompromisa u katalitičkoj učinkovitosti.¹³⁷ Dodavanje drugog metala mijenja elektronsku strukturu platine, čime se reducira adsorpcijska energija reaktanata i intermedijera, koji inače prejakom adsorpcijom inhibiraju reakciju (npr. CO u elektrooksidaciji alkohola ili ORR). Također, bimetalne legure često uvode naprezanje u rešetku platine, što stvara površinu povoljniju za reaktivnost uz smanjen udio PtNČ, čime su i troškovi značajno smanjeni.^{138,139} Treće, napredne metode dizajna aktivnih mjesta, uključujući atomsko raspršenje (engl. *single atom catalysis*, SAC) i strukture jezgra–ljuska (engl. *core–shell*), omogućuju iznimno visoku atomsku učinkovitost i precizno upravljanje elektronskim svojstvima PtNČ.¹⁴⁰ Katalizatori s jednostrukim atomima platine maksimiziraju atomsku učinkovitost jer svaki atom sudjeluje kao pojedinačno aktivno mjesto. Ovakva konfiguracija, gdje je platina koordinirana s atomima kisika ili metala u matrici nosača, omogućuje preciznu

kontrolu elektronskih i geometrijskih svojstava Pt površine.¹⁴¹ Usporedno, morfologije jezgra–ljuska omogućuju finu prilagodbu i modifikaciju d-ljuske zbog nosača s kojim interagira, čime se povećavaju brzina reakcija (npr. ORR) i otpornost na degradaciju, što je ključno za dugotrajan rad katalizatora.¹⁴² Četvrto, kontrolirane metode sinteze poput koloidne sinteze, depozicije atomskih slojeva (engl. *atomic layer deposition*, ALD) ili optimizirane impregnacije omogućuju visoku i ravnomjernu disperziju PtNČ na nosaču te ravnomjernu disperziju i kontrolu veličine čestica. Ove tehnike smanjuju sklonost sinteriranju, povećavaju broj dostupnih aktivnih mjesta i osiguravaju reproduktivnost katalitičkih svojstava.¹³⁵ Koloidna sinteza omogućuje monodisperziju PtNČ s dobro definiranim veličinama i oblicima, što je ključno jer katalitička aktivnost snažno ovisi o izloženim kristalnim ploham (npr. Pt(111) u usporedbi s Pt(100)). ALD omogućuje preciznu depoziciju atomskih slojeva Pt ili modificiranih slojeva SnO_x, što dovodi do homogenih aktivnih mjesta. Impregnacija, uz optimizirane uvjete sušenja i kalcinacije, omogućuje učinkovitu distribuciju Pt preko velikih površina nosača.¹⁴³ Ove strategije nisu ograničene isključivo na sustave s platinom, već imaju znatno širu primjenjivost i općenito se smatraju univerzalnim pristupima u stabilizaciji nanočestica plemenitih metala. Naime, nanočestice zlata, srebra, paladija i bakra dijele slične temeljne izazove, uključujući visoku površinsku energiju, termodinamičku sklonost aglomeraciji, osjetljivost na sinteriranje pri povišenim temperaturama te gubitak aktivne površine tijekom katalitičke primjene.¹⁴⁴ Navedeni pristupi stoga se mogu izravno primijeniti i na ostale plemenite metale koji se razmatraju u sljedećim potpoglavljima. Razlike među pojedinim metalima očituju se prvenstveno u njihovoj kemiji oksidacijskih stanja, jačini interakcije s nosačem i specifičnim katalitičkim mehanizmima, dok temeljni principi stabilizacije i sprječavanja aglomeracije ostaju zajednički.¹⁴⁵

2.4.2. Zlato

Nanočestice zlata jedan su od najznačajnijih primjera u području heterogene katalize koji jasno pokazuju kako smanjenje dimenzija materijala na nanoskalu može dovesti do potpunog preokreta u njegovim fizikalno-kemijskim i katalitičkim svojstvima. Dok se masivno zlato tradicionalno smatra kemijski inertnim plemenitim metalom s vrlo slabom katalitičkom aktivnošću, nanočestice zlata (AuNČ), osobito one promjera manjeg od 5 nm, pokazuju iznimno visoku katalitičku učinkovitost u nizu heterogenih i elektrokatalitičkih reakcija.¹⁴⁶

Ova spoznaja značajno je promijenila dugogodišnju percepciju zlata te otvorila novo i iznimno aktivno područje istraživanja u katalizi i nanotehnologiji.^{147–149}

Katalitička aktivnost zlata na nanoskali prvi je put sustavno prepoznata krajem 20. stoljeća, kada je pokazano da vrlo male AuNČ nanosene na oksidne nosače mogu katalizirati oksidaciju CO pri sobnoj temperaturi.¹⁵⁰ Ova reakcija, koja se dotad smatrala tipičnom domenom katalizatora na bazi platine ili paladija, postala je modelni sustav za razumijevanje katalitičkog ponašanja AuNČ. Iako su rani rezultati u početku izazvali nepovjerenje te se aktivnost pripisivala mogućim nečistoćama ili tragovima drugih plemenitih metala¹⁵¹, kasnija istraživanja nedvosmisleno su potvrdila da je katalitička aktivnost inherentna samim AuNČ i snažno povezana s njihovom veličinom, morfologijom i interakcijom s nosačem. Temeljni razlog pojave katalitičke aktivnosti AuNČ leži u kombinaciji nekoliko čimbenika. Smanjenjem veličine čestica dolazi do značajnog povećanja udjela površinskih atoma, osobito nisko-koordiniranih atoma na rubovima i kutovima, koji pokazuju znatno veću reaktivnost u odnosu na atome u masivnoj strukturi.¹⁵² Istodobno, kod vrlo malih AuNČ dolazi do promjena u elektronskoj strukturi metala, uključujući pomake i suženje d-pojasa, što rezultira povećanom sposobnošću adsorpcije i aktivacije molekula poput CO, kisika ili organskih supstrata.¹⁵³ Osim same veličine čestica, važnu ulogu u katalitičkom ponašanju AuNČ ima međufazna interakcija između nanočestica zlata i nosača. Posebno se ističu reducibilni metalni oksidi (npr. TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃) na kojima se često postiže najviša katalitička aktivnost. Na granici faza Au–O formiraju se specifična aktivna mjesta, gdje se olakšava prijenos elektrona i aktivacija molekula kisika. U takvim sustavima nosač ne djeluje samo kao pasivna potpora, već aktivno sudjeluje u katalitičkom procesu kroz stvaranje kisikovih vakancija, promjene oksidacijskog stanja zlata ili stabilizaciju ionskih vrsta zlata (Au⁺, Au³⁺). Upravo se međufazni učinci danas smatraju jednim od ključnih čimbenika koji određuju visoku aktivnost i selektivnost zlatnih nanokatalizatora.^{154,155}

Tijekom posljednja tri desetljeća primjena zlatnih nanočestica u katalizi značajno se proširila. Osim niskotemperaturne oksidacije CO¹⁵⁰, AuNČ su pokazale visoku učinkovitost i selektivnost u selektivnim hidrogenacijama nitro spojeva,¹⁵⁶ oksidaciji alkohola (primjerice benzilnog alkohola u benzaldehid),¹⁵⁷ epoksidaciji alkena¹⁵⁸ te u raznim reakcijama od interesa za finu kemijsku industriju. U mnogim slučajevima zlato se pokazalo nadmoćnim u odnosu na klasične plemenite metale, osobito kada je selektivnost reakcije od ključne važnosti. Unatoč brojnim prednostima, primjena AuNČ suočava se s istim ograničenjima kao

i primjena PtNČ. Iako je zlato kemijski izuzetno stabilno i otporno na oksidaciju, AuNČ su sklone sinteriranju pri povišenim temperaturama, što dovodi do rasta čestica, smanjenja aktivne površine i gubitka katalitičke aktivnosti. Ovaj problem osobito dolazi do izražaja u dugotrajnim procesima ili pri povišenim radnim temperaturama.¹⁵⁹ Dodatno, rastuća cijena zlata predstavlja ozbiljno ekonomsko ograničenje, što potiče razvoj strategija za smanjenje količine plemenitog metala uz zadržavanje ili čak poboljšanje katalitičkih svojstava.¹⁶⁰

2.4.3. Srebro

Nanočestice srebra (AgNČ) privukle su značajnu pozornost kao katalitički aktivni materijali u heterogenoj katalizi, gdje sudjeluju u nizu reakcija oksidacije i redukcije, često pri znatno nižim temperaturama u usporedbi s konvencionalnim katalizatorima. Srebro se tradicionalno koristi u industrijski važnim reakcijama, poput selektivne oksidacije etilena u etilen-oksid, no u obliku AgNČ njegova se katalitička upotreba znatno proširila.¹⁶¹ Uspješno se primjenjuju u oksidaciji alkohola i aldehida, oksidaciji CO, uklanjanju dušikovih oksida (NO_x), kao i u različitim reakcijama redukcije i reakcijama relevantnim za organsku sintezu.¹⁶²⁻¹⁶⁴

S elektronskog gledišta, katalitičko ponašanje srebra određeno je njegovom potpuno popunjenom 4d¹⁰ elektronskom konfiguracijom, zbog čega su njegova površinska svojstva izrazito osjetljiva na lokalno okruženje. Aktivnost i selektivnost AgNČ snažno ovise o veličini čestica, morfologiji i oksidacijskom stanju srebra. Brojna istraživanja pokazala su da se maksimalna katalitička aktivnost često postiže pri veličinama čestica od nekoliko nanometara, gdje se ostvaruje optimalna ravnoteža između broja niskokoordiniranih površinskih atoma i strukturne stabilnosti. Rubovi, kutovi i defektna mjesta na površini nanočestica pokazuju veću reaktivnost u odnosu na ravne kristalne ravnine, što dodatno naglašava važnost precizne kontrole morfologije tijekom sinteze.¹⁶⁵ Oksidacijsko stanje srebra također ima ključnu ulogu u katalitičkim procesima. Metalno srebro (Ag⁰) često sudjeluje u aktivaciji molekula poput O₂ ili CO, dok djelomično oksidirane vrste (Ag⁺) mogu značajno utjecati na selektivnost reakcija, osobito u oksidativnim reakcijama alkohola i aldehida. U mnogim katalitičkim sustavima upravo suživot metalnih i oksidiranih vrsta srebra doprinosi visokoj aktivnosti i selektivnosti, pri čemu interakcija s nosačem dodatno modulira elektronska svojstva aktivnih centara.¹⁶⁶

Poseban interes za AgNČ proizlazi i iz njihove sposobnosti formiranja rezonancija površinski lokaliziranih plazmona koje omogućuju učinkovitu apsorpciju vidljive svjetlosti i

čine ih ključnima za fotokatalitičke i svjetlom potaknute procese. Rezonancije površinski lokaliziranih plazmona nastaju kao posljedica kolektivnih oscilacija vodljivih elektrona pod utjecajem elektromagnetskog zračenja, najčešće u vidljivom području spektra. Njihova pobuda dovodi do stvaranja tzv. „vrućih elektrona“, koji se mogu prenijeti na adsorbirane molekule ili na susjedne poluvodičke nosače, poput TiO_2 ili SiO_2 . U takvim fotokatalitičkim sustavima $\text{AgN}\check{\text{C}}$ često djeluju kao kokatalizatori ili senzibilizatori, proširujući spektar apsorpcije svjetlosti i poboljšavajući razdvajanje naboja, što rezultira povećanom kinetikom površinskih reakcija. Ova sinergija između plazmoničkog metala i poluvodičkog nosača posebno je važna u fotooksidaciji organskih zagađivala i svjetlom potaknutoj aktivaciji kemijskih veza.^{167,168}

Unatoč brojnim prednostima, primjena nanočestica srebra u katalizi suočava se s nekoliko ozbiljnih ograničenja. Najznačajniji izazov predstavlja njihova relativno slaba termička stabilnost. Srebro ima nižu temperaturu taljenja u usporedbi s drugim plemenitim metalima te izraženu sklonost sinteriranju, što dovodi do rasta čestica i gubitka aktivne površine pri povišenim temperaturama.¹⁵⁹ Osim toga, $\text{AgN}\check{\text{C}}$ su osjetljive na oksidacijske uvjete, sulfidaciju i onečišćenje halidima, što može uzrokovati brzu deaktivaciju katalizatora u stvarnim reakcijskim uvjetima. Ova osjetljivost znatno ograničava njihovu primjenu u dugotrajnim ili visokotemperaturnim procesima.¹⁶⁹

2.4.4. Paladij

Paladij zauzima središnje mjesto među plemenitim metalima u heterogenoj i homogenoj katalizi zahvaljujući sposobnosti aktivacije molekularnog vodika, C–C i C–X veza te visokoj učinkovitosti u reakcijama hidrogenacije, oksidacije i križnog spajanja. Poseban značaj proizlazi iz njegove jedinstvene interakcije s vodikom, koja omogućuje reverzibilnu apsorpciju H_2 u kristalnu rešetku i formiranje paladijeva hidrida (PdH_x), čime se olakšava disocijacija vodika i prijenos aktivnih atoma vodika na adsorbirane supstrate.¹⁷⁰ Smanjenje paladija na nanoskalu dodatno povećava katalitičku aktivnost zbog većeg udjela površinskih atoma, promjena u elektronskoj strukturi te izraženih međufaznih interakcija između nanočestica paladija ($\text{PdN}\check{\text{C}}$) i nosača. $\text{PdN}\check{\text{C}}$ često pokazuju znatno veću aktivnost i selektivnost u usporedbi s masivnim metalom, osobito u reakcijama križnog spajanja i selektivnim hidrogenacijama, pri čemu se aktivna mjesta često povezuju s nisko-kordiniranim atomima na rubovima, kutovima i defektnim površinama.^{153,171}

Povijesno gledano, razvoj katalize upotrebom paladija započeo je Wackerovim procesom oksidacije etilena u acetaldehid, koji je potvrdio učinkovitost Pd u aktivaciji C=C veza.¹⁷² Uslijedio je ključni razvoj reakcija križnog spajanja (Heck, Negishi, Suzuki–Miyaura), koje su postale temelj suvremene organske sinteze i za koje je 2010. godine dodijeljena Nobelova nagrada za kemiju.¹⁷³ U novije vrijeme, fokus istraživanja sve se više usmjerava na heterogene katalizatore PdNČ, koji kombiniraju visoku katalitičku učinkovitost s prednostima lakše separacije i ponovne uporabe. PdNČ nanosene na različite nosače (ugljen, Al₂O₃, SiO₂, SBA-15) pokazale su visoke frekvencije prometa u Suzuki-, Heck- i Stille-reakcijama, često čak i u vodenim sustavima i pri relativno niskim temperaturama.^{174,175} Osim u organskoj sintezi, paladij ima ključnu ulogu u katalitičkim sustavima za pročišćavanje ispušnih plinova, gdje sudjeluje u oksidaciji CO i ugljikovodika te redukciji NO_x spojeva.¹⁷⁶ Njegova sposobnost skladištenja vodika u obliku PdH_x omogućuje brzu kinetiku hidrogenacijskih reakcija i često dovodi do nižih energija aktivacije u usporedbi s drugim plemenitim metalima.¹⁷⁰ Nadalje, u nanostrukturnom obliku PdNČ mogu pokazivati izuzetno visoku aktivnost čak i pri vrlo niskim opterećenjima metala, što je važno s ekonomskog i održivog aspekta.

Unatoč brojnim prednostima, primjena paladijevih nanočestica suočava se s nekoliko značajnih izazova. Jedan od glavnih problema je njihova ograničena stabilnost u oksidativnim uvjetima, pri čemu dolazi do formiranja PdO, što može uzrokovati smanjenje katalitičke aktivnosti ili promjenu selektivnosti.¹⁷⁶ Dodatno, PdNČ su sklone sinteriranju pri povišenim temperaturama, što dovodi do rasta čestica i gubitka aktivne površine.¹⁷⁷ Još jedan važan nedostatak je mogućnost otapanja paladija i njegova migracija s nosača tijekom reakcije, osobito u tekućim fazama, što može dovesti do gubitka katalizatora i kontaminacije produkata.¹⁷⁸ Valja napomenuti kako su rješenja za navedene izazove već razjašnjena za PtNČ.

2.5. Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol

Nitrofenoli se ubrajaju među najznačajnije onečišćivače okoliša, prvenstveno zbog široke primjene u kemijskoj, farmaceutskoj i pesticidnoj industriji te česte prisutnosti u industrijskim otpadnim vodama.¹⁷⁹ Iako njihova genotoksičnost i kancerogenost još nisu u potpunosti razjašnjene, poznato je da nitrofenoli uzrokuju niz štetnih učinaka na zdravlje, uključujući iritaciju kože i očiju te upalne procese.¹⁸⁰ Zbog toga se velika pozornost posvećuje razvoju

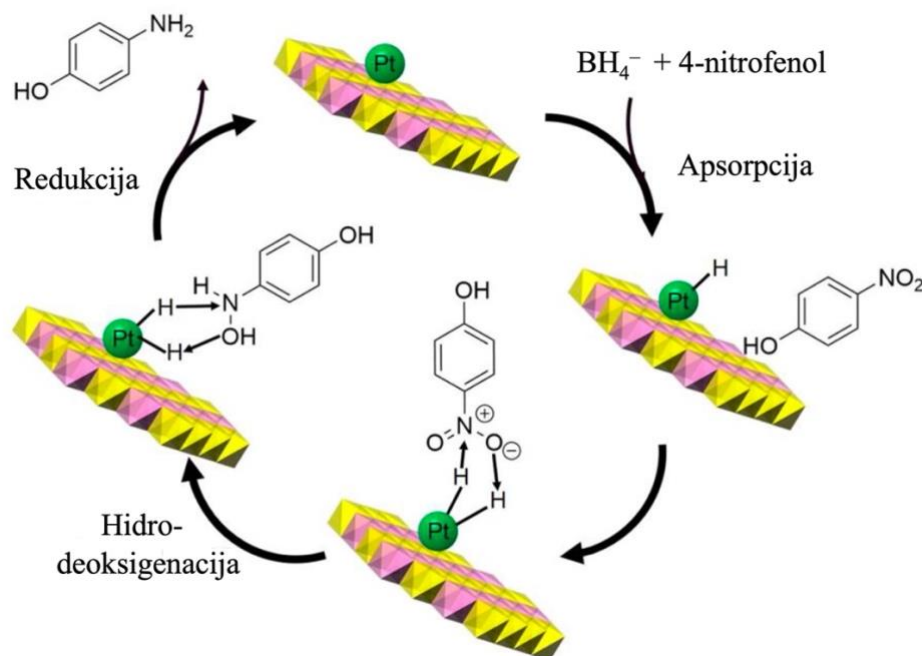
učinkovitih metoda za njihovo uklanjanje ili, još poželjnije, pretvorbu u kemikalije s dodanom vrijednošću. U tom kontekstu, katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol etablirala se kao jedna od najčešće proučavanih reakcija. Ova reakcija je „čista“, daje jedan glavni produkt, odvija se u blagim uvjetima te se njezin tijek može jednostavno pratiti UV–Vis spektroskopijom, što je čini iznimno pogodnom za fundamentalna i primijenjena istraživanja.

Zbog navedenih prednosti, redukcija 4-NP intenzivno se koristi kao modelni sustav za procjenu katalitičke aktivnosti metalnih nanočestica, osobito plemenitih metala poput Pt, Au, Ag i Pd. U posljednja dva desetljeća zabilježen je znatan porast broja publikacija u kojima se kao katalizatori koriste nanočestice, bilo u koloidnom obliku¹⁶⁴, bilo nanosene na čvrste nosače.^{181,182} Danas je općeprihvaćeno da se reakcija odvija na površini katalizatora¹⁸³, što je potaknulo razvoj brojnih površinsko-kinetičkih studija usmjerenih na razumijevanje mehanizma reakcije i uloge aktivnih mjesta. Posebno su metalne nanočestice omogućile detaljno razjašnjavanje kinetičkih aspekata reakcije i identificiranje dominantnih reakcijskih puteva.^{181,184}

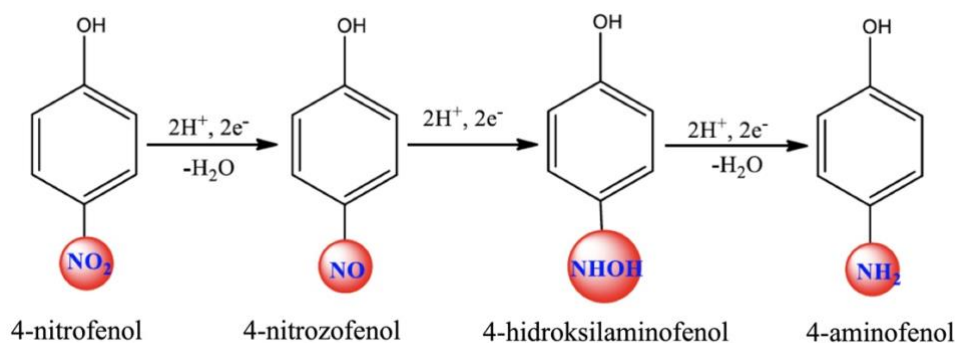
Najšire prihvaćen kinetički opis katalitičke redukcije 4-NP temelji se na Langmuir–Hinshelwoodovu mehanizmu, koji se pokazao uspješnijim od alternativnih modela, poput Eley–Ridealova. Prema ovom mehanizmu, i 4-nitrofenolatni ion i borohidridne vrste adsorbiraju se na površinu metalnih nanočestica. Na površini katalizatora dolazi do razgradnje BH_4^- iona uz stvaranje aktiviranih vodikovih ili hidridnih vrsta, koje se potom sekvencijalno prenose na adsorbiranu nitro-skupinu (slika 4).¹⁸⁵ Tijekom reakcije nastaju međuprodukti, poput 4-nitrozofenola i 4-hidroksilaminofenola, prije konačne redukcije u 4-aminofenol (slika 5).¹⁸⁶ Adsorpcija reaktanata smatra se brзом i reverzibilnom, dok je reakcija adsorbiranih vrsta korak koji određuje brzinu reakcije, a desorpcija produkta brza i praktički ireverzibilna.^{181,187}

Iako je Langmuir–Hinshelwoodov mehanizam široko prihvaćen, mehanizam redukcije 4-NP i dalje je predmet rasprava. Wunder i sur.¹⁸⁸ istaknuli su ključnu ulogu površinski vezanih vodikovih vrsta, dok su Gu i sur.¹⁸⁹ te Iben Ayad i sur.¹⁹⁰ naglasili postojanje stabilnih međuprodukata i višestupanjski karakter reakcije. Novija istraživanja dodatno su ukazala na važnu ulogu otapala, osobito vode, u prijenosu vodika. Eksperimenti s izotopski obilježenim sustavima pokazali su da vodik ugrađen u molekulu 4-AP može djelomično potjecati iz otapala, a ne isključivo iz NaBH_4 .¹⁹¹ Ovi rezultati upućuju na složenu dinamiku

međudjelovanja između metalne površine, reaktanata i otapala, pri čemu katalizator djeluje kao platforma za prijenos elektrona i protona, a ne samo kao pasivno adsorpcijsko mjesto.



Slika 4. Mogući mehanizam za katalitičku redukciju 4-nitrofenola u 4-aminofenol.¹⁸⁵



Slika 5. Mehanizam katalitičke redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol u prisutnosti NaBH_4 i katalizatora.¹⁸⁶

Kinetički, reakcija se najčešće provodi u uvjetima velikog viška NaBH_4 u odnosu na 4-NP, čime koncentracija borohidrida ostaje praktički konstantna. U tim uvjetima kinetika se može opisati modelom pseudo-prvog reda u odnosu na 4-NP. Napredak reakcije prati se smanjenjem apsorbancije pri oko 400 nm, karakteristične za 4-nitrofenolatni ion, a prividna konstanta brzine (k_{app}) određuje se iz linearne ovisnosti prikazane u jednadžbi (4). Ovakav

pristup omogućuje jednostavnu i pouzdanu usporedbu katalitičke aktivnosti različitih katalizatora.²¹

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_{\text{app}} \times t \quad (1)$$

Posebnu prednost ovog modelnog sustava predstavlja mogućnost proučavanja učinka nosača i interakcije metal–nosač. Kada su metalne nanočestice nanosene na inertne nosače, poput SiO₂ ili TiO₂, katalitička aktivnost uglavnom se pripisuje isključivo metalnoj fazi. Međutim, kod reducibilnih oksidnih nosača katalitička aktivnost često je znatno pojačana.^{181,189} Među predloženim objašnjenjima ističe se „spillover” vodika, ali najšire prihvaćen je mehanizam prijenosa elektrona („electron relay mechanism”), prema kojem elektroni mogu migrirati između metalnih nanočestica i oksidnog nosača.¹⁹¹ Ovakva elektronska komunikacija olakšava redukcijske procese na površini i povećava učinkovitost katalizatora. U kontekstu katalizatora Pt/SnO₂, redukcija 4-NP u 4-AP predstavlja idealnu modelnu reakciju za povezivanje strukturnih i elektronskih svojstava katalizatora s njegovom funkcionalnom aktivnošću. Kinetički parametri mogu se izravno korelirati s veličinom i disperzijom PtNČ, njihovim oksidacijskim stanjem te jačinom interakcije metal–nosač. Prednost ovog sustava je što omogućuje ispitivanje stabilnosti i ponovne upotrebljivosti katalizatora kroz više uzastopnih reakcijskih ciklusa, čime se dobiva uvid u dugoročnu robusnost katalitičkog sustava.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korištene kemikalije

Odabir reagensa i prekursora presudan je za uspješnu sintezu materijala visoke čistoće i kontroliranih svojstava. Kako bi se osigurala reproduktivnost i konzistentnost rezultata, sve kemikalije (tablica 1) korištene u ovom radu bile su analitičke ili više razine čistoće. U sklopu doktorske disertacije provedena su dva tipa sinteze, mikrovalna i hidrotermalna sinteza.

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih za sinteze u sklopu doktorske disertacije.

Ime kemikalije	Kemijska formula	Proizvođač
kositrov(IV) tetraklorid	SnCl ₄	<i>Sigma Aldrich</i>
heksakloroplatinska kiselina	H ₂ PtCl ₆	<i>ThermoFisher</i>
deionizirana Milli-Q voda	H ₂ O	<i>Stakpure</i>
vodena otopina amonijaka	NH ₃	<i>Sigma Aldrich</i>
srebrov nitrat	AgNO ₃	<i>Sigma Aldrich</i>
4-nitrofenol	C ₆ H ₅ O ₃ N	<i>Sigma Aldrich</i>
natrijev tetrahidridoborat	NaBH ₄	<i>Alfa Aesar</i>

Za mikrovalnu sintezu korištene su kvarcne kivete volumena 80 mL, koje su zagrijavane u mikrovalnom reaktoru Multiwave 5000, tvrtke Anton Paar. Ovaj reaktor omogućuje zagrijavanje do 300 °C i maksimalni tlak od 100 bara.¹⁹² Za hidrotermalnu sintezu korišteni su čelični autoklavi Parr (modeli 4748 i 4744) s teflonskim reaktorima od 45 mL. Čelični autoklavi zagrijavani su u peći Yamato DX300 koja omogućuje zagrijavanje do 300 °C.

Radi uklanjanja klorida iz prekursorskih otopina na sobnoj temperaturi, koristi se ionsko-izmjenjivačka smola AmberLite HPR 550, koju isporučuje Sigma Aldrich. Smola je dostupna u obliku prozirnih narančastih kuglica veličine čestica (590 ± 50) μm. Korištena je nakon rehidracije u deioniziranoj Milli-Q (MQ) vodi.

3.2. Karakterizacija uzoraka

U sklopu doktorske disertacije korišteni su brojni instrumenti za karakterizaciju pripremljenih uzoraka. Ti instrumenti, zajedno s postavkama korištenima tijekom karakterizacije, navedeni su u nastavku.

Mjerenja rendgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction*, XRD) provedena su na sobnoj temperaturi pomoću difraktometra APD 2000 (Cu K α zračenje, grafitni monokromator, NaI-Tl detektor) proizvođača ITALSTRUCTURES, Riva Del Garda, Italija. Difraktometar je radio pri 40 kV, dok je struja iznosila 30 mA. Otprilike 3 mg prethodno usitnjenog uzorka stavlja se na čelični nosač i utisne stakalcem radi postizanja glatke i jednolike površine. Difrakcijske slike su snimane s korakom od 0,01 °2 θ u kutnom području od 5 do 100 °2 θ .

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom polja od 700F (tvrtka Jeol Ltd., Tokio, Japan, spojenom s EDS/INCA 350 sustavom za energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) proizvođača Oxford Instruments Ltd. (Abingdon, UK). Uzorci se nanose na karbonsku traku zalijepljenu na nosač od mesinga, koji se potom stavlja u vakuumsku komoru gdje elektronska zraka međudjeluje s uzorkom. Dobivene slike snimljene su pri radnoj udaljenosti nosača od 10 mm, uz napon za ubrzanje elektrona od 5 kV ili 10 kV, pomoću detektora sekundarnih elektrona.

Uzorci su okarakterizirani pretražnim transmisijskim elektronskim mikroskopom atomske rezolucije (engl. *atomic resolution scanning transmission electron microscopy*, AR STEM), modela Jeol ARM 200 CF (JEOL Ltd., Tokio, Japan) koji radi na 200 kV. Ovaj instrument spojen je na Gatan Quantum ER sustav, koji uključuje mogućnosti spektroskopije gubitka energije elektrona i energetske disperzivne rendgenske spektrometrije pomoću modula Jeol Centurio 100.

Za analizu adsorpcije dušika provedenu na 77 K, korišten je Quantachrome Autosorb iQ3 sustav, koristeći Brunauer-Emmett-Teller (BET) tehniku za procjenu svojstava materijala. Prije ispitivanja, nužno je provesti kontrolirani proces zagrijavanja do 250 °C u uvjetima vakuuma kako bi se uklonili preostali plinovi i vlaga. Proces evakuacije nastavlja se dok fluktuacije tlaka ne prestanu brzo rasti, postižući razinu ispod 50 militorra u minuti. Naknadna mjerenja izotermi adsorpcije i desorpcije na 77 K provedena su u relativnom rasponu tlaka od približno 10⁻⁵ do gotovo 0,99.

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) korištena je za istraživanje oksidacijskog stanja kositra i platine u platinom dekoriranim nanočesticama kositrovog(IV) oksida. Analiza je provedena u uvjetima ultra visokog vakuuma (engl. *ultra high vacuum*, UHV) pomoću SPECS instrumenta (tvrtka SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Njemačka). Eksperimentalni postav koristio je

energiju pobuđivanja od 1486,74 eV izvedenu iz Al K α rendgenske emisije i Phoibos100 analizatora energije elektrona. Za neutralizaciju akumulacije naboja u neprovodljivim uzorcima, tijekom XPS analize primijenjena je metoda poplave elektrona od 5 eV. Tijekom procjene razina jezgre Pt 4f odabrana je energija prolaza od 50 eV, dok je za spektre razina Sn 3d korištena energija prolaza od 10 eV. Prilagodba eksperimentalnih krivulja podataka provedena je korištenjem kombinacije Gaussovih i Lorentzovih funkcija putem Unifit softvera 2024 (R. R. Hesse–UNIFIT Software, Leipzig, Njemačka).¹⁹³ Svi spektri fotoemisije kalibrirani su korištenjem vrha C 1s, koji je postavljen na energiju vezanja (engl. *binding energy*, BE) od 284,5 eV.

Ramanovi spektri snimljeni su Ramanovim spektrometrom Renishaw InVia. Korištena je laserska pobuda od 532 nm, snage lasera 1 ili 10 mW (ovisno o tome snima li se nosač ili uzorak), fokusiranog mikroskopskim objektivom od 20x. Svi prikupljeni spektri snimani su u 36 ponavljanja te korigirani oduzimanjem pozadine.

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) provedena je pomoću Mettler Toledo TGA/DSC 3+ instrumenta (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Švicarska). U tipičnom eksperimentu, 10–12 mg nosača SnO₂ stavlja se u lončić od aluminijeva oksida (Al₂O₃) i umeće u peć. Lončić s uzorkom podvrgnut je neizotermnom zagrijavanju od 35 °C do 1000 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min i konstantnom protoku plinovitog dušika (N₂) brzinom od 50 mL/min. Podaci termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) bilježe se pomoću računala sinkroniziranog s peći. Podaci diferencijalne termogravimetrije (engl. *differential thermogravimetry*, DTG), generirani iz prve derivacije TG, prikazuju brzinu gubitka mase uzorka s porastom vremena ili temperature. Toplinsko ponašanje i karakteristični parametri nosača zaključeni su iz TG i DTG podataka.

¹¹⁹Sn Mössbauerovi spektri izmjereni su na sobnoj temperaturi u transmisijskoj geometriji korištenjem standardnog WissEl Mössbauerovog spektrometra. Radioaktivni izvor ^{119m}Sn(CaSnO₃) (RITVERC JSC) s aktivnošću od ~0,35 mCi osigurao je γ -zrake. Izvor je bio pokretan sinusoidnim signalom brzine, s ekstremima brzine od približno ± 6 mm s⁻¹. Sirovi spektri sastojali su se od 2048 kanala, koji su naknadno složeni u 1024 kanala za daljnju obradu. Vrijednosti izomernog pomaka (δ) ¹¹⁹Sn dane su u odnosu na referentni prah SnO₂ (Merck, Budimpešta, Mađarska) koji ima izomerni pomak jednak pomaku izvorne matrice CaSnO₃. Os brzine kalibrirana je mjerenjem referentnog SnO₂ ($\delta = 0$ mm s⁻¹) praha zajedno s

β -Sn ($\delta = 2,56 \text{ mm s}^{-1}$). Kružni apsorberi promjera 15,5 mm pripremljeni su jednoličnim miješanjem približno 100 mg celuloze (kao punila) s oko 15 mg praha uzorka. Za analizu spektara korišten je program MossWinn 4.0 (Institut za nuklearna istraživanja (Atomki), Debrecen, Mađarska)¹⁹⁴, uz pretpostavku aproksimacije tankog apsorbera.

U katalitičkim mjerenjima korišten je UV-Vis spektrofotometar Shimadzu, model UV-3600. Raspon valnih duljina bio je od 600 do 200 nm, dok su kvarcne kivete imale optički put od 1 cm.

3.3. Mikrovalna sinteza nanočestica Pt/SnO₂

Izbor metode disperzije nanočestica platine na nosaču SnO₂ ovisi o specifičnim zahtjevima primjene, stoga je odabir odgovarajuće metode sinteze ključan za osiguravanje jednolike raspodjele, stabilnosti i željenih svojstava dispergiranih nanočestica. U našem prvom radu predstavili smo novi pristup sintezi nanočestica Pt/SnO₂ primjenom mikrovalnog zračenja, koje omogućuje brzu i kontroliranu sintezu PtNČ na anizotropnom nosaču SnO₂. Cilj ovog istraživanja bio je sinteza nanočestica Pt/SnO₂ visoke učinkovitosti u katalitičkoj redukciji 4-nitrofenola u 4-aminofenol, čak i nakon 10 ciklusa.

3.3.1. Priprema matičnih otopina

Pripremni korak za mikrovalnu sintezu nanočestica Pt/SnO₂ bila je priprema matičnih otopina kositrovog(IV) klorida (SnCl₄) i heksakloroplatinске kiseline (H₂PtCl₆). Otopina SnCl₄ pripremljena je u odmjernoj tikvici, miješanjem 35,06 g krutog SnCl₄•5 H₂O s 50 mL deionizirane Milli-Q (MQ) vode. Otopina H₂PtCl₆ pripremljena je miješanjem 5 g krutog H₂PtCl₆•6H₂O s 4,93 mL MQ vode. Izračunate koncentracije obje matične otopine iznosile su 2,0 mol L⁻¹.

3.3.2. Sinteza nanočestica Pt/SnO₂

Od prethodno pripremljenih matičnih otopina uzete su odgovarajuće količine alikvota, tako da molarni omjer iona kositra i platine u smjesi bude od 0,00 do 0,15 (tablica 2). Primjerice, za sintezu uzorka SnO₂ dekoriranog s 15 mol% platine – odnosno pri omjeru $[\text{Pt}^{\text{IV}}]/([\text{Pt}^{\text{IV}} + \text{Sn}^{\text{IV}}]) = 0,15$ – 450 μL matične otopine H₂PtCl₆ dodano je u 2,55 mL matične otopine SnCl₄. Alikvoti su dodani u odmjernu tikvicu od 20 mL i razrijeđeni sa 17 mL MQ vode. Otopina je miješana u čaši na magnetskoj miješalici tijekom 15 minuta prije nego što je 1 mL vodene

otopine amonijaka ($c = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) dodan u otopinu i miješan dodatnih 15 minuta. pH otopine izmjeren je pH metrom prije i nakon dodatka amonijaka, a početni pH porastao je s 0,5–0,7 na 0,9–1,1. Novonastala suspenzija kvantitativno je prelivena u kvarcnu kivetu, koja je umetnuta u mikrovalni sustav za sintezu. Mikrovalna sinteza odvijala se 30 minuta na 230 °C. Suspenzija je kvantitativno prelivena u Petrijevu zdjelicu i ostavljena preko noći u peći na 60 °C kako bi isparila preostala voda. Talog je ostrugan s Petrijeve zdjelice i homogeniziran u tarioniku s tučkom. Svaki uzorak zatim je žaren u cijevnoj peći u struji zraka pri 400 °C tijekom 2 sata, prije upotrebe za analizu i karakterizaciju.

Tablica 2. Pregled uzoraka i volumena matičnih otopina (m.o.) SnCl_4 i H_2PtCl_6 dodanih u odmjernu tikvicu radi postizanja željenih molarnih udjela iona platine i kositra u prekursorskim otopinama.

Uzorak	$V(\text{m.o. SnCl}_4) / \text{mL}$	$V(\text{m.o. H}_2\text{PtCl}_6) / \mu\text{L}$	$[\text{Pt}^{\text{IV}}/(\text{Pt}^{\text{IV}} + \text{Sn}^{\text{IV}})] / \text{mol}\%$
SP0	3,00	0	0
SP1	2,97	30	1
SP3	2,91	90	3
SP5	2,85	150	5
SP10	2,70	300	10
SP15	2,55	450	15

3.4. Priprema nanočestica Pt/SnO₂ putem ionske izmjene

Nadovezujući se na naš prvi rad, u kojem smo razvili metodu sinteze nanočestica Pt/SnO₂ uz pomoć mikrovalova, odlučili smo napraviti korak prema zelenoj sintezi. Uklanjanje kloridnih iona iz otopina prekursora na sobnoj temperaturi bio je prvi korak, budući da kloridni ioni mogu ometati rad katalizatora natječući se za aktivna mjesta, narušavajući disperziju nanočestica platine ili mijenjajući površinsku kemiju nosača.^{10,195} Ovaj problem posebno je izražen u površinski osjetljivim reakcijama ili u vodenim okruženjima gdje klorid može iscuriti ili potaknuti neželjene nuspojave.¹¹ Kako bismo istražili utjecaj svojstava nosača na disperziju platine i katalitičko ponašanje, sintetizirana su tri različita nosača SnO₂ bez klorida, koja su zatim korištena za pripremu katalitički aktivnih oksidiranih vrsta PtOx na nosačima SnO₂, s identičnom koncentracijom platine radi usporedbe katalitičke aktivnosti u reakciji redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol.

3.4.1. Priprema matičnih otopina

Kao i za sintezu nanočestica Pt/SnO₂, pripremni korak bila je priprema identičnih matičnih otopina. Za pripremu matične otopine SnCl₄, 35,06 g praha SnCl₄•5H₂O izvavano je i otopljeno u 50 mL MQ vode. Matična otopina H₂PtCl₆ pripremljena je tijekom izrade prvog rada te je čuvana u hladnjaku u mraku, kako bi se mogla koristiti i u izradi drugog rada. Koncentracije matičnih otopina kositra i platine iznosile su po 2,0 mol L⁻¹.

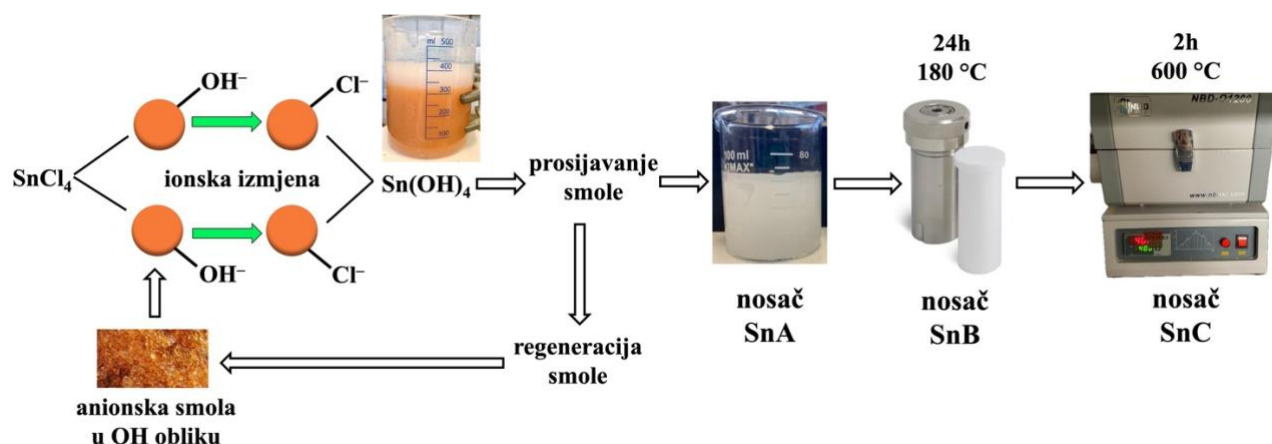
3.4.2. Priprema anionske smole za ionsku izmjenu

Anionska smola isporučuje se u dehidriranom obliku pa ju je potrebno rehidrirati kako bi se povratila njezina funkcionalnost. To se postiže uranjanjem 160 g smole u MQ vodu tako da volumen potopljene smole iznosi 400 mL (u plastičnoj čaši od 500 mL). Nakon 20 minuta miješanja na magnetskoj miješalici, kako bi kuglice smole nabubrile i potpuno se rehidrirale, smola se tretira otopinom natrijeva hidroksida. U tom koraku smola prelazi u hidroksidni oblik, čime se povećava njezin kapacitet za izmjenu aniona. Proces uključuje miješanje smole s 2 mol L⁻¹ otopinom NaOH, ispiranje smole MQ vodom te ponavljanje tretmana s 2 mol L⁻¹ NaOH. Smola se zatim temeljito ispiru MQ vodom kako bi se uklonio sav zaostali NaOH te istisnuti natrijevi i hidroksidni ioni. Ovaj se korak ponavlja sve dok ispirna voda ne postigne neutralni pH, što pokazuje da je uklonjen višak NaOH i potvrđuje da je smola u željenom hidroksidnom obliku.

Anionska smola koja se koristi za uklanjanje kloridnih iona iz otopine tijekom vremena se zasiti tim ionima, stoga je potrebno provesti regeneraciju kako bi se povratio njezin kapacitet za učinkovitu izmjenu iona. Regeneracijom se smola iz kloridnog oblika vraća u hidroksidni oblik, čime se ponovno aktivira njezina funkcija. Najprije se priprema regeneracijska otopina NaOH u koncentraciji od 6 do 8% masenog udjela. Potom se regeneracijska otopina miješa sa smolom 15 minuta, nakon čega se smola dvaput temeljito ispiru MQ vodom kroz sito kako bi se uklonio sav zaostali NaOH i slobodni kloridni ioni.¹⁹⁶ Ovaj se postupak ponavlja pet ili više puta, ovisno o stanju smole, a svakako dok se svi kloridni ioni ne uklone iz kuglica smole, što se provjerava pomoću srebrova nitrata (AgNO₃). Kada više nema reakcije ispirne vode s AgNO₃ u obliku bijelog taloga, smola je spremna za ponovnu upotrebu.

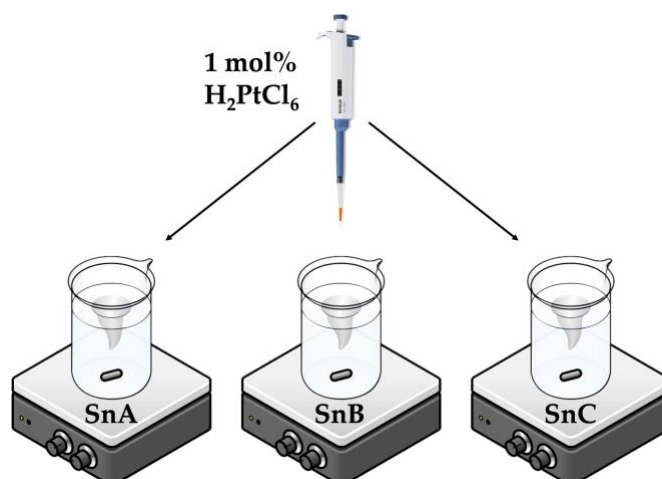
3.4.3. Sinteza nosača i uzoraka

Za sva tri tipa nosača (SnA, SnB i SnC), 18 mL SnCl_4 (2 mol L^{-1}) razrijeđeno je sa 102 mL MQ vode kako bi se pripremila $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ otopina SnCl_4 . Otopina je miješana 20 minuta s prethodno pripremljenom anionsko-izmjenjivačkom smolom radi uklanjanja kloridnih iona zamjenom s hidroksidnim ionima.¹⁹⁶ Dobivena mliječno-bijela suspenzija pojavila se nakon 20 minuta miješanja i postizanja pH vrijednosti 3,5. Suspenzija je pažljivo dekantirana, pazeći da se ne prenesu narančaste kuglice smole. Cijeli proces sinteze nosača prikazan je na slici 6, dok su precizni koraci opisani u sljedeća tri odlomka.



Slika 6. Grafički prikaz postupka ionske izmjene, uz prikaz pripreme nosača SnA, SnB i SnC.¹⁹⁶

Za nosač SnA, suspenzija je kvantitativno prelivena u staklenu čašu i miješana magnetskom miješalicom pri 140 rpm i 40 °C tijekom 72 sata, sve dok voda potpuno ne ispari. Talog se suši preko noći na 60 °C, zatim ostruga iz čaše i homogenizira u tarioniku s tučkom. Uzorak SP1a pripremljen je miješanjem 1 g nosača SnA u 20 mL MQ vode, uz dodatak 35 μL H_2PtCl_2 (2 mol L^{-1}), kako bi se postigao molarni udio platine od 1 mol%. Ovaj postupak identičan je za sva tri nosača i prikazan je na slici 7. Radi ravnomjerne disperzije platine na nosaču, otopina se miješa do suhog na magnetskoj miješalici pri 140 rpm i 40 °C tijekom 48 sati, nakon čega se dodatno suši preko noći na 60 °C i usitnjava. Na isti način sintetiziran je i uzorak SP10a (s 10 mol% Pt), dodavanjem 221 μL 2 mol L^{-1} H_2PtCl_6 na 0,6 g nosača SnA.



Slika 7. Grafički prikaz dodavanja matične otopine H_2PtCl_6 trima različitim nosačima (SnA, SnB i SnC) na isti način, količinskog udjela 1 % Pt.

Za nosač SnB, suspenzija je prelivena u teflonske uloške umetnute u čelične autoklave. Autoklavi su zatim podvrgnuti hidrotermalnom tretmanu na 180 °C tijekom 24 sata, nakon čega je suspenzija prelivena u staklenu čašu s magnetskom miješalicom i miješana pri 140 rpm na 40 °C tijekom 72 sata kako bi voda isparila. Uzorak SP1b pripremljen je na isti način kao i uzorak SP1a.

Za nosač SnC, suspenzija je također autoklavirana i sušena kao i nosač SnB. Razlika je u tome što je prah, nakon sušenja preko noći na 60 °C, žaren u cijevnoj peći na 600 °C tijekom 2 sata radi poboljšanja kristalnosti. Uzorak SP1c pripremljen je korištenjem tako žarenog nosača SnC, na isti način kao i uzorci SP1a i SP1b. U tablici su prikazani nazivi nosača i uzoraka, zajedno sa sintetskim koracima radi boljeg razumijevanja (tablica 3).

Tablica 3. Prikaz naziva nosača i uzoraka, zajedno sa sažetkom uvjeta sinteze i molarnim udjelom platine.

Uzorak	Ionska izmjena	Hidrotermalna sinteza	Žarenje	$[\text{Pt}^{\text{IV}}/(\text{Pt}^{\text{IV}} + \text{Sn}^{\text{IV}})] / \text{mol}\%$
SnA	✓	✗	✗	0
SnB	✓	✓	✗	0
SnC	✓	✓	✓	0
SP1a	✓	✗	✗	1
SP1b	✓	✓	✗	1
SP1c	✓	✓	✓	1
SP10a	✓	✗	✗	10

3.5. Katalitička mjerenja

Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol istražena je pomoću UV-Vis spektrofotometrije u prisutnosti reducensa NaBH_4 i sintetiziranih uzoraka. Dan prije mjerenja potrebno je pripremiti 4-nitrofenol jer se sporo otapa u vodi. U tu svrhu, 52 mg 4-NP otopi se u 25 mL MQ vode i ostavi u odmjernoj tikvici omotanoj aluminijskom folijom kako bi se spriječila fotokatalitička razgradnja. Neposredno prije svakog eksperimenta priprema se svježa vodena otopina NaBH_4 radi održavanja učinkovitosti redukcije. 12 mg praha otopi se u 100 μL MQ vode. Uzorak koji se testira priprema se tako da se 3 mg otopi u MQ vodi i dobro dispergira u ultrazvučnoj kupelji, kako bi smjesa bila homogena. Kako bi se spriječila sedimentacija uzorka tijekom vremena, preporučuje se prije svakog mjerenja ponovno dispergirati uzorak u ultrazvučnoj kupelji.

Za tipični uzorak, 0,3 μmol 4-NP (20 μL 0,015 mol L^{-1} otopine) razrijedi se s 2,7 mL MQ vode u kvarcnoj kivetu, nakon čega se doda 79,3 μmol NaBH_4 (20 μL 0,793 mol L^{-1} otopine).¹⁹⁷ Prvi UV-Vis spektar snima se dok su u kivetu prisutni samo 4-NP i NaBH_4 , kako bi se zabilježio apsorpcijski maksimum na 400 nm prije dodavanja katalizatora. Zatim se doda 20 μL suspenzije uzorka (3 mg/mL u MQ vodi) čija se katalitička aktivnost ispituje i smjesa se brzo promiješa mikropipetom. UV-Vis spektri snimaju se odmah nakon dodavanja katalizatora i prate tijekom vremena. Cijeli tijek reakcije i stvaranje 4-AP prati se pojavom novog apsorpcijskog maksimuma na 300 nm i potpunim nestankom maksimuma na 400 nm, koji pripada 4-nitrofenolatnim ionima.

Zbog svoje veličine, neki uzorci bi se slegli prije nego što bi mogli djelovati kao katalizatori. Radi bolje disperzije, ti uzorci su pripremljeni za katalitička mjerenja na sljedeći način: 0,3 μmol 4-NP (20 μL 0,015 mol L^{-1} otopine) razrijedi se s 2,7 mL 1%-tne otopine polivinilpirolidona (PVP) u kvarcnoj kivetu,¹⁹⁸ nakon čega se standardno dodaju 79,3 μmol NaBH_4 (20 μL 0,793 mol L^{-1} otopine) i 20 μL suspenzije uzorka.

Ponovna upotreba katalizatora testirana je pod istim eksperimentalnim uvjetima u deset uzastopnih ciklusa. Nakon svakog ciklusa, u kivetu je dodano dodatnih 20 μL 4-NP i dobro promiješano, nakon čega je uslijedilo spektralno snimanje, kako je opisano. Kako bi se održao konstantan višak redukcijskog sredstva, prije četvrtog i sedmog ciklusa dodano je i 20 μL NaBH_4 . Ovaj pristup osigurao je dovoljnu koncentraciju NaBH_4 tijekom cijelog eksperimenta, omogućujući pouzdanu procjenu stabilnosti i trajnosti katalizatora.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mikrovalna sinteza nanočestica Pt/SnO₂

Izbor metode disperzije ovisi o specifičnim zahtjevima primjene i prirodi medija u koji se nanočestice platine trebaju smjestiti. Precizna prilagodba metode disperzije ključna je za osiguravanje jednolike raspodjele, stabilnosti i željenih svojstava dispergiranih nanočestica. U ovom doktorskom radu najprije je korišteno mikrovalno zračenje za sintezu nanočestica Pt/SnO₂ s različitim sadržajem PtNČ. Sadržaj platine u uzorcima bio je 1, 3, 5, 10 i 15 mol%, kako bi se mogli usporediti disperzija platine, fizikalno-kemijska i katalitička svojstva Pt/SnO₂ u kontekstu redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol.

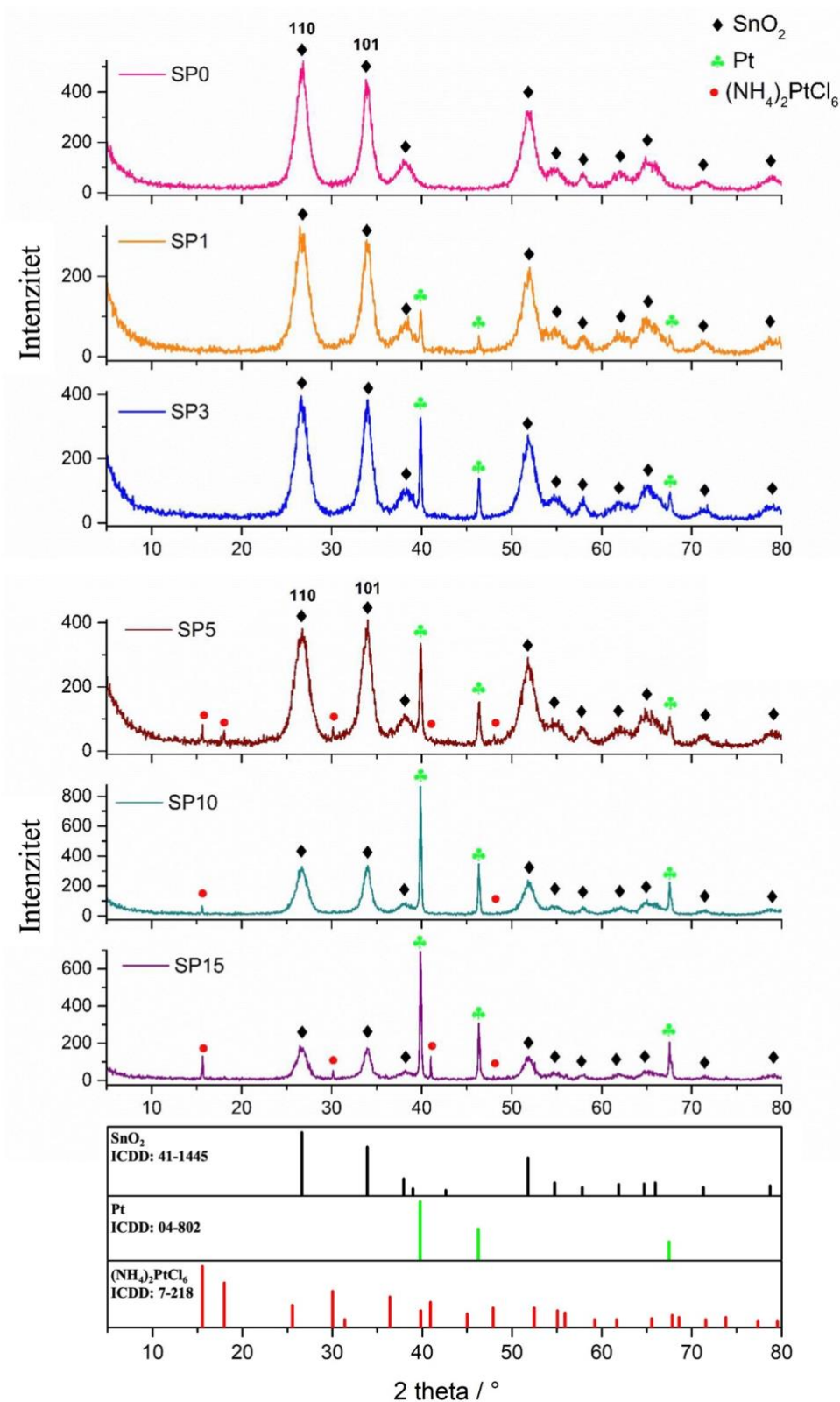
Prvi korak u karakterizaciji uzoraka bilo je provođenje katalitičkih mjerenja radi procjene osnovne aktivnosti sintetiziranih uzoraka. Ovaj korak smatra se ključnim jer omogućuje neposredno vrednovanje katalitičkog potencijala materijala, odnosno utvrđivanje je li uzorak aktivan ili neaktivan za odabranu reakciju. Takva preliminarna procjena posebno je važna u kontekstu sinteze katalizatora s niskim udjelom platine nanosene na nosač SnO₂, jer omogućuje odabir samo onih uzoraka koji pokazuju visoku katalitičku aktivnost, dok neaktivni uzorci ne pružaju dodatne informacije i nisu od interesa za daljnje istraživanje. Na taj način katalitička mjerenja služe kao početni filter koji usmjerava eksperimentalni rad prema sustavima koji kombiniraju minimalnu potrošnju plemenitog metala s optimalnom aktivnošću, čime se osigurava učinkovitost i racionalnost daljnjih karakterizacija i optimizacije uzoraka.

4.1.1. Rezultati XRD mjerenja

Kako bi se utvrdio fazni sastav, kristalna struktura te eventualne strukturne promjene inducirane uvođenjem platine, nanočestice Pt/SnO₂ okarakterizirane su rendgenskom difrakcijom. XRD je temeljna i nezamjenjiva tehnika u analizi heterogenih katalizatora jer omogućuje pouzdanu identifikaciju kristalnih faza, detekciju mogućih nusprodukata ili ostataka prekursora te praćenje utjecaja sadržaja plemenitog metala na strukturu nosača. Osim kvalitativne fazne analize, detaljna analiza položaja, intenziteta i proširenja difrakcijskih linija pruža informacije o veličini kristalita, mikrodeformacije i anizotropiji rasta kristala, što je posebno važno u nanostrukturiranim katalitičkim sustavima, gdje struktura izravno određuje

katalitičku aktivnost i stabilnost. U kontekstu nanočestica Pt/SnO₂, XRD analiza omogućuje istovremeni uvid u stabilnost kasiteritne strukture SnO₂, pojavu i kristalnost metalne faze platine te moguće strukturne interakcije između platine i oksidnog nosača. Takve interakcije, iako često suptilne, mogu značajno utjecati na disperziju PtNČ, dostupnost aktivnih mjesta i otpornost katalizatora na sinteriranje tijekom reakcijskih uvjeta.

Fazna identifikacija uzoraka provedena je uspoređivanjem eksperimentalno dobivenih rendgenskih difrakcijskih slika s referentnim difrakcijskim podacima iz baze podataka ICDD PDF baze podataka (engl. *The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File*). Difrakcijske slike sintetiziranih uzoraka prikazane su na slici 8, zajedno s referentnim difrakcijskim podacima iz ICDD PDF baze radi usporedbe položaja i intenziteta difrakcijskih linija. U uzorku bez platine (SP0) identificirane su isključivo difrakcijske linije koje odgovaraju kasiteritnoj strukturi SnO₂, što potvrđuje visoku čistoću i faznu homogenost nosača. Nisu uočeni nikakvi dodatni maksimumi koji bi upućivali na prisutnost nusprodukata ili nepotpuno razgrađenih prekursora, čime je potvrđena uspješnost sinteze čistog nosača SnO₂. U svim uzorcima koji sadrže platinu (SP1, SP3, SP5, SP10 i SP15) detektirani su dodatni refleksi koji se mogu pripisati metalnoj Pt fazi. Intenzitet ovih refleksa raste s povećanjem udjela platine, što je u skladu s očekivanjima te potvrđuje uspješnu inkorporaciju platine u katalitički sustav. Međutim, u uzorcima s višim sadržajem platine (SP5, SP10 i SP15) uočeni su i refleksi koji odgovaraju prekursorskoj soli (NH₄)₂[PtCl₆], što upućuje na djelomično zadržavanje ili rekristalizaciju prekursora tijekom sinteze. Ovaj rezultat sugerira da pri višim koncentracijama platine dolazi do zasićenja površine nosača, pri čemu dio platine ostaje u obliku zasebne kristalne faze, umjesto da se potpuno reducira i dispergira u obliku metalnih nanočestica. Rezultati fazne analize sustavno su prikazani u tablici 4.



Slika 8. Difrakcijske slike uzoraka SP0–15, zajedno s teorijskim podacima za faze SnO₂ (ICDD kartica br. 41–1445), Pt (ICDD kartica br. 04–802) i (NH₄)₂PtCl₆ (ICDD kartica br. 7–218).

Tablica 4. Rezultati kvalitativne fazne analize uzoraka SP0, SP1, SP3, SP5, SP10 i SP15.

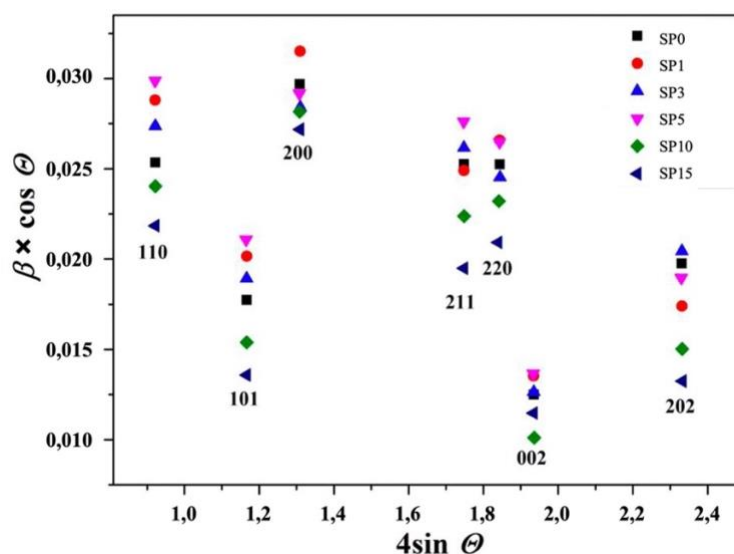
Uzorak	x (Pt)	Sastav kristalne faze
SP0	0	SnO ₂
SP1	0,01	SnO ₂ + Pt
SP3	0,03	SnO ₂ + Pt
SP5	0,05	SnO ₂ + Pt + (NH ₄) ₂ PtCl ₆
SP10	0,10	SnO ₂ + Pt + (NH ₄) ₂ PtCl ₆
SP15	0,15	SnO ₂ + Pt + (NH ₄) ₂ PtCl ₆

Osim fazne identifikacije, posebna je pozornost posvećena analizi proširenja difrakcijskih linija radi procjene veličine kristalita i eventualne strukturne anizotropije. Analiza je provedena primjenom Williamson–Hallove metode,¹⁹⁹ koja omogućuje razdvajanje doprinosa veličine kristalita i mikrodeformacija ukupnom proširenju difrakcijskih linija. Dobiveni Williamson–Hallovi dijagrami jasno ukazuju na izraženu anizotropiju veličine kristalita SnO₂, pri čemu su difrakcijske linije povezane sa smjerom $\langle 00l \rangle$ značajno uže u usporedbi s onima u smjeru $\langle h00 \rangle$. Takvo ponašanje upućuje na preferirani rast kristalita duž c-osi kasiteritne strukture, dok je rast u smjeru a-osi ograničen. Zbog izražene anizotropije veličine kristalita, procjena dimenzija kristalita provedena je zasebno za različite kristalografske smjerove primjenom Scherrerove jednadžbe:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta} \quad (2)$$

gdje D_{hkl} predstavlja volumenski prosjek debljine kristalita u smjeru normalnom na reflektirajuću ravninu hkl , λ valnu duljinu korištenog X-zračenja (Cu K α), θ Braggov kut, a β_{hkl} čistu punu širinu difrakcijske linije (hkl) na polovici maksimalnog intenziteta (engl. *full width at half maximum*, FWHM). Vrijednosti β_{hkl} dobivene su iz opaženih širina difrakcijskih linija B_{hkl} nakon korekcije na instrumentalno širenje. Kao referentni standard za instrumentalnu korekciju korišten je dobro kristalni uzorak ZnO²⁰⁰ čije su difrakcijske linije dovoljno uske da se instrumentalni doprinos može pouzdano odrediti. Opažene širine difrakcijskih linija određene su metodom individualnog prilagođavanja profila korištenjem računalnog programa XFIT,²⁰¹ što je omogućilo preciznu dekonvoluciju preklapajućih refleksa i pouzdanu analizu proširenja linija. Analiza je obuhvatila reflekske karakteristične za kasiteritnu strukturu SnO₂, uključujući ravnine (110), (101), (200), (211), (220), (002) i (202),

pri čemu su vrijednosti $\beta \times \cos(\Theta)$ prikazane u ovisnosti o $4\sin(\Theta)$ za sve sintetizirane uzorke (slika 9).



Slika 9. Williamson-Hallov dijagram najistaknutijih dobro odvojenih difrakcijskih linija faze SnO_2 u uzorcima SP0, SP1, SP3, SP5, SP10 i SP15.

Dobiveni Williamson-Hallov dijagrami ne pokazuju linearno ponašanje koje bi se očekivalo za sustave s izotropnom veličinom kristalita i homogenim mikronaprežanjem, već jasno ukazuju na izraženu anizotropiju kristalne strukture SnO_2 . Difrakcijske linije povezane sa smjerom $\langle 00l \rangle$, osobito refleksi (002), pokazuju znatno manje proširenje u usporedbi s refleksima u smjerovima $\langle h00 \rangle$ i $\langle hk0 \rangle$, poput (110) i (101). Takvo ponašanje upućuje na preferirani rast SnO_2 kristalita duž c-osi, dok je rast u smjeru a-osi znatno ograničen. Dobiveni rezultati pokazuju da prosječna veličina kristalita SnO_2 iznosi približno 10 nm u smjeru $\langle 00l \rangle$, dok je u smjeru $\langle h00 \rangle$ značajno manja, oko 5 nm (slika 9 i tablica 5). Ovakva anizotropija veličine kristalita tipična je za nanostrukturirani SnO_2 sintetiziran u kontroliranim uvjetima te se može pripisati razlikama u površinskim energijama pojedinih kristalografskih ravnina i kinetičkim uvjetima sinteze.

Tablica 5. hkl indeksi, 2θ pozicije, FWHM vrijednosti i D_{hkl} vrijednosti (procijenjene iz Scherrerove jednadžbe) najistaknutijih dobro odvojenih difrakcijskih linija faze SnO_2 u uzorcima SP0, SP1, SP3, SP5, SP10 i SP15.

Uzorak	Kristalna faza	$h k l$	$2\theta / ^\circ$	FWHM / $^\circ$	D_{hkl} / nm
SP0	SnO_2	1 1 0	26,66	1,49	5,5(2)
		1 0 1	33,90	1,06	7,8(3)
		2 0 0	38,18	1,79	4,7(1)
		2 1 1	51,81	1,62	5,5(2)
		2 2 0	54,91	1,64	5,5(2)
		0 0 2	57,87	0,83	11,0(5)
		2 0 2	71,27	1,40	7,0(3)
SP1	SnO_2	1 1 0	26,65	1,69	4,8(1)
		1 0 1	33,91	1,21	6,9(2)
		2 0 0	38,21	1,91	4,4(1)
		2 1 1	51,83	1,59	5,6(2)
		2 2 0	54,88	1,71	5,2(2)
		0 0 2	57,85	0,89	10,2(4)
		2 0 2	71,30	1,23	8,0(3)
SP3	SnO_2	1 1 0	26,65	1,61	5,1(2)
		1 0 1	33,90	1,13	7,3(3)
		2 0 0	38,23	1,72	4,9(1)
		2 1 1	51,83	1,67	5,2(2)
		2 2 0	54,91	1,58	5,7(2)
		0 0 2	57,86	0,83	11,0(5)
		2 0 2	71,30	1,44	6,8(3)
SP5	SnO_2	1 1 0	26,64	1,76	4,6(1)
		1 0 1	33,86	1,26	6,6(2)
		2 0 0	38,16	1,77	4,7(1)
		2 1 1	51,81	1,76	5,0(2)
		2 2 0	54,88	1,71	5,2(2)
		0 0 2	57,82	0,89	10,2(5)
		2 0 2	71,23	1,34	7,3(3)
SP10	SnO_2	1 1 0	26,66	1,42	5,8(2)
		1 0 1	33,91	0,92	9,0(3)
		2 0 0	38,18	1,71	4,9(1)
		2 1 1	51,83	1,43	6,1(2)
		2 2 0	54,83	1,50	6,0(2)
		0 0 2	57,90	0,66	13,7(5)
		2 0 2	71,32	1,06	9,2(3)
SP15	SnO_2	1 1 0	26,66	1,29	6,3(2)
		1 0 1	33,90	0,81	10,2(4)
		2 0 0	38,21	1,65	5,1(1)
		2 1 1	51,81	1,24	7,1(3)
		2 2 0	54,77	1,35	6,6(2)
		0 0 2	57,83	0,75	12,1(5)
		2 0 2	71,34	0,93	10,5(4)

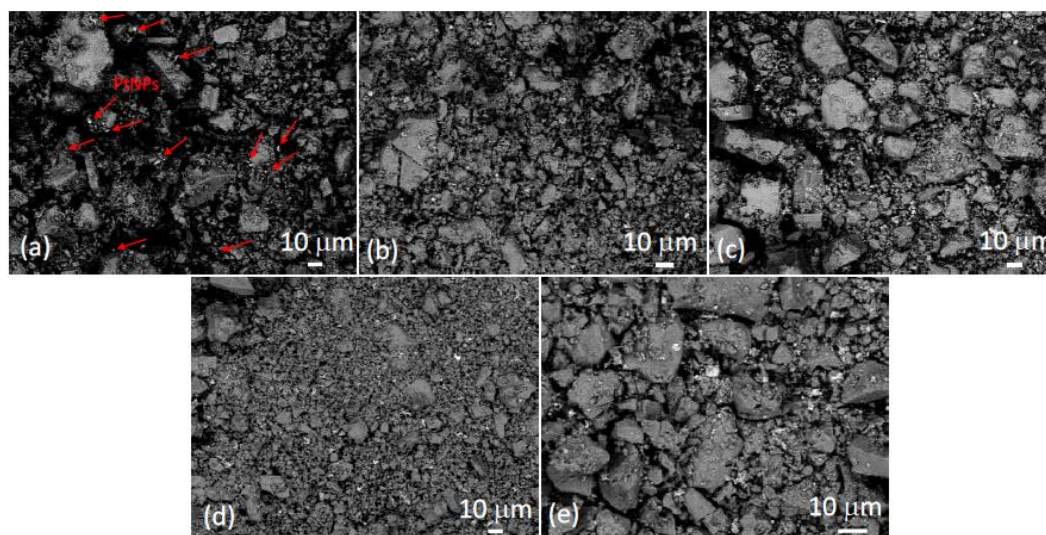
Usporedba uzoraka s različitim udjelima platine pokazuje da uvođenje platine ne mijenja osnovnu kasiteritnu strukturu SnO₂, što potvrđuju nepromijenjeni položaji difrakcijskih maksimuma. Međutim, zabilježene su promjene u proširenju difrakcijskih linija, što upućuje na utjecaj platine na mikrostrukturna svojstva nosača, prvenstveno kroz modifikaciju rasta kristalita i površinskih deformacija. Taj učinak vjerojatno proizlazi iz interakcija između PtNČ i matrice SnO₂, koje ograničavaju koalescenciju SnO₂ i pridonose stabilizaciji nanostrukturiranog karaktera materijala.

4.1.2. Rezultati FE SEM mjerenja

Detaljan uvid u morfologiju, topografiju površine i prostornu raspodjelu platine na nosaču SnO₂ postiže se pretražnom elektronskom mikroskopijom. Ova tehnika jedna je od temeljnih metoda za analizu nanostrukturiranih katalitičkih sustava jer omogućuje izravnu vizualizaciju površinskih značajki, veličine i oblika čestica te njihovog međusobnog rasporeda. Posebna prednost SEM-a leži u primjeni rada s povratno raspršenim elektronima (engl. *backscattered electrons*, BSE), koji omogućuje učinkovitu diferencijaciju faza na temelju razlika u atomskom broju elemenata. Budući da platina ima znatno veći atomski broj ($Z = 78$) u odnosu na kositar ($Z = 50$), regije bogate platinom u oksidnoj matrici SnO₂ pojavljuju se kao svjetlije zone na BSE mikrografima, što omogućuje jasnu identifikaciju i prostornu analizu platine unutar uzorka. SEM analiza posebno je relevantna za nanočestice Pt/SnO₂ jer morfologija nosača i raspodjela platine izravno utječu na dostupnost aktivnih mjesta, interakcije metal–nosač te ukupnu katalitičku učinkovitost. Veličina, oblik i međusobna udaljenost PtNČ određuju stupanj izloženosti aktivnih PtNČ, dok morfološke značajke nosača SnO₂ mogu utjecati na sidrenje nanočestica i njihovu stabilnost tijekom katalitičkih procesa. Dodatno, kombinacija SEM-a s energijski razlučujućom spektrometrijom (EDS) omogućuje lokalnu kemijsku analizu i potvrdu sastava uočenih morfoloških značajki, čime se dobiva cjelovita slika o homogenosti ili heterogenosti disperzije PtNČ.

Na slici 10 prikazani su SEM mikrografi uzoraka SP1 do SP15 snimljeni pri malom povećanju u BSE načinu rada. Na svim uzorcima koji sadrže platinu uočavaju se svjetlije, nepravilno oblikovane mrlje raspoređene po površini nosača SnO₂, koje se pripisuju područjima bogatim platinom. U uzorku SP1, koji sadrži samo 1 mol% Pt, ove su mrlje znatno slabije izražene zbog niskog ukupnog udjela platine te su radi lakše identifikacije dodatno označene strelicama na slici 10a. Suprotno tome, u uzorcima s većim sadržajem

platine (SP3, SP5, SP10 i SP15) regije bogate platinom jasno su vidljive i lako prepoznatljive, što ukazuje na povećanu količinu platine prisutne na površini nosača.

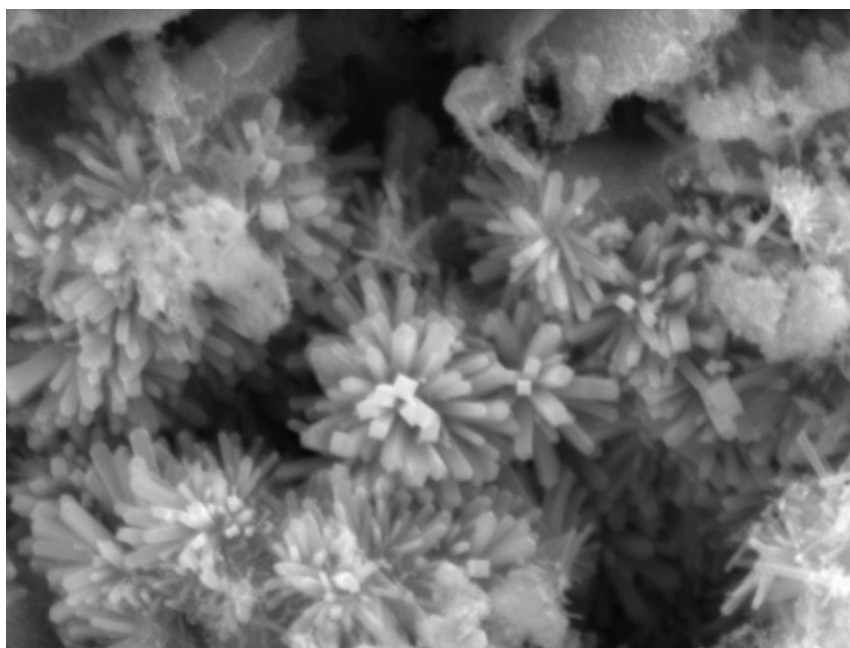


Slika 10. SEM slike uzoraka SP1 (a), SP3 (b), SP5 (c), SP10 (d) i SP15 (e) pri malom povećanju snimljene su detektorom povratno raspršenih elektrona. Neke svijetle točke u uzorku SP1 (a), koje odgovaraju PtNČ, označene su strelicama kao primjer, dok svijetle točke u ostalim uzorcima nisu označene.

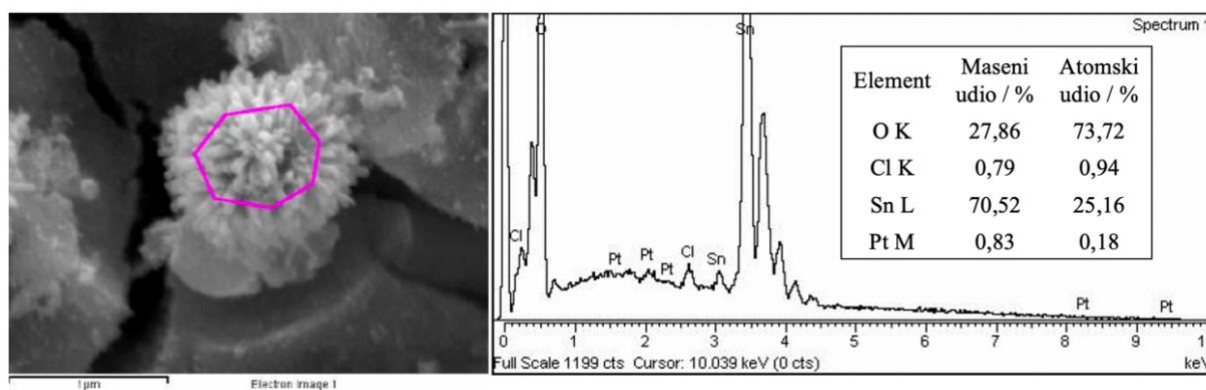
Kontrast u BSE slikama proizlazi iz činjenice da je intenzitet signala povratno raspršenih elektrona približno proporcionalan atomskom broju analiziranih elemenata, pri čemu se često navodi ovisnost s eksponentom oko 1,7. Zbog toga elementi većeg atomskog broja generiraju jači BSE signal i prikazuje se svjetlije na mikrografima. U promatranim uzorcima, razlika u atomskom broju između platine i kositra omogućuje jasnu faznu diferencijaciju, čak i bez dodatnih kontrastnih tehnika. Na temelju SEM-BSE snimaka može se zaključiti da su PtNČ prisutne u obliku relativno velikih agregata, raspršenih po površini nosača SnO₂ na mikrometerskoj razini.

Detaljniji uvid u morfologiju nosača i raspodjelu platine daje SEM mikrografija uzorka SP5 prikazana na slici 11. Osim velikih, nepravilno oblikovanih čestica, koje su detaljnije analizirane na slici 12, uočene su i izrazito anizotropne strukture morfologije nalik ježincima. Takve strukture karakterizira radijalni raspored izduženih kristalita, što upućuje na anizotropni rast SnO₂ tijekom sinteze i naknadnog žarenja. Prisutnost takvih morfoloških oblika u dobroj je suglasnosti s rezultatima XRD analize, koja je ukazala na preferirani rast kristalita SnO₂ duž određenih kristalografskih smjerova. Time SEM rezultati dodatno

potvrđuju zaključke dobivene rendgenskom difrakcijom te pružaju morfološki kontekst za uočenu strukturnu anizotropiju.



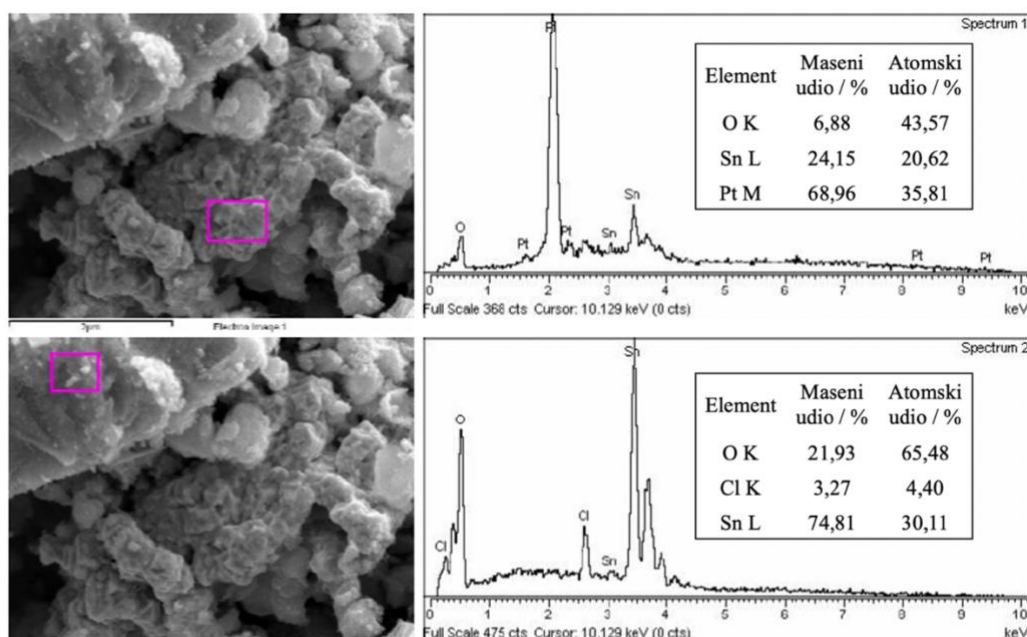
Slika 11. SEM slika uzorka SP5. Detalj prikazuje anizotropne čestice nalik ježincima.



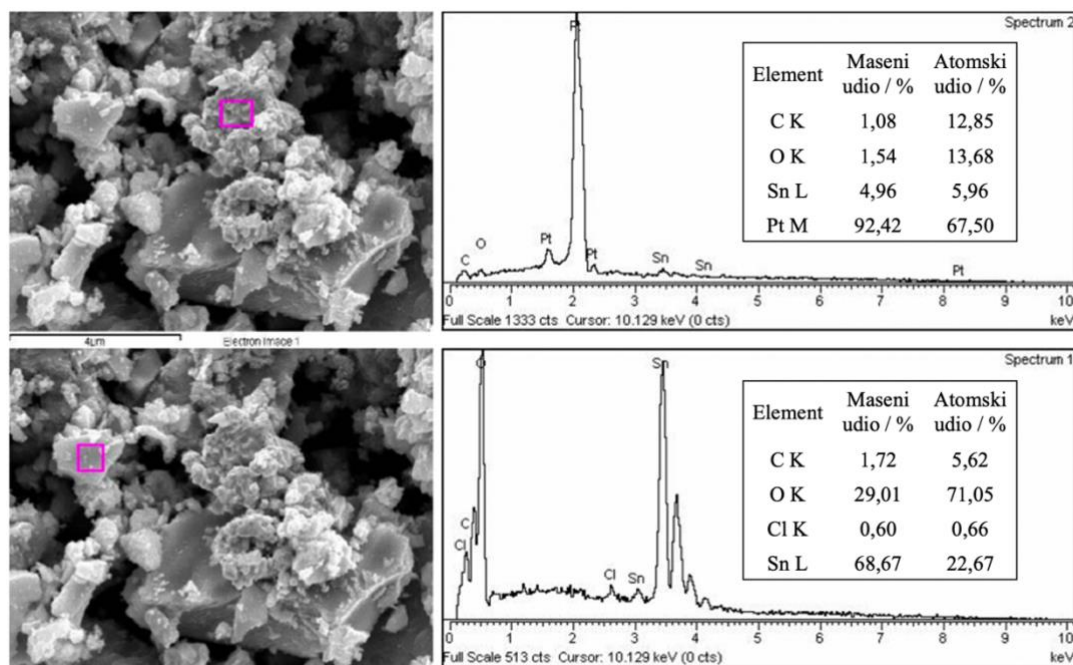
Slika 12. SEM EDS rezultati anizotropskih čestica sličnih ježincima u uzorku SP5. EDS analiza s označenog mjesta pokazuje da se čestica uglavnom sastoji od SnO_2 .

Kemijski sastav promatranih područja i priroda kontrasta dodatno su potvrđeni SEM-EDS analizom. Na slici 13 prikazani su reprezentativni EDS spektri za uzorak SP1, pri čemu su analizirana dva jasno razlučiva područja: jedno s dominantnim signalima platine i drugo u kojem prevladavaju signali kositra i kisika, karakteristični za matricu SnO_2 . Ovi rezultati jednoznačno potvrđuju da svjetlije regije na BSE slikama odgovaraju područjima bogatim platinom, dok tamnije regije pripadaju nosaču. Analogni EDS rezultati za uzorke SP3, SP5,

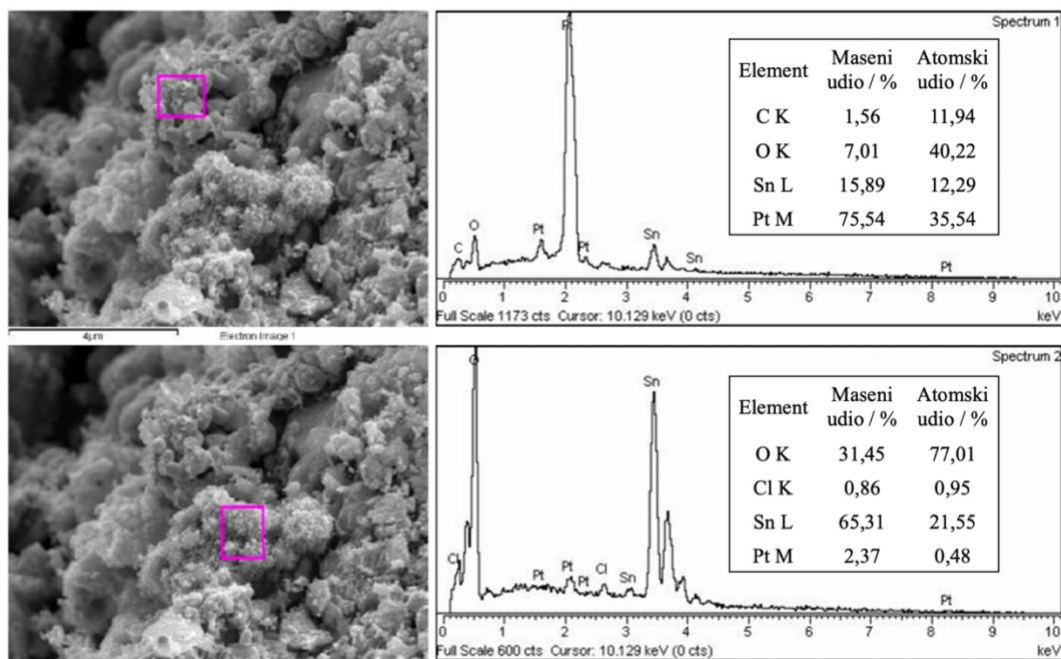
SP10 i SP15 prikazani su na slikama 14–17 te pokazuju sličan trend, neovisno o ukupnom udjelu platine.



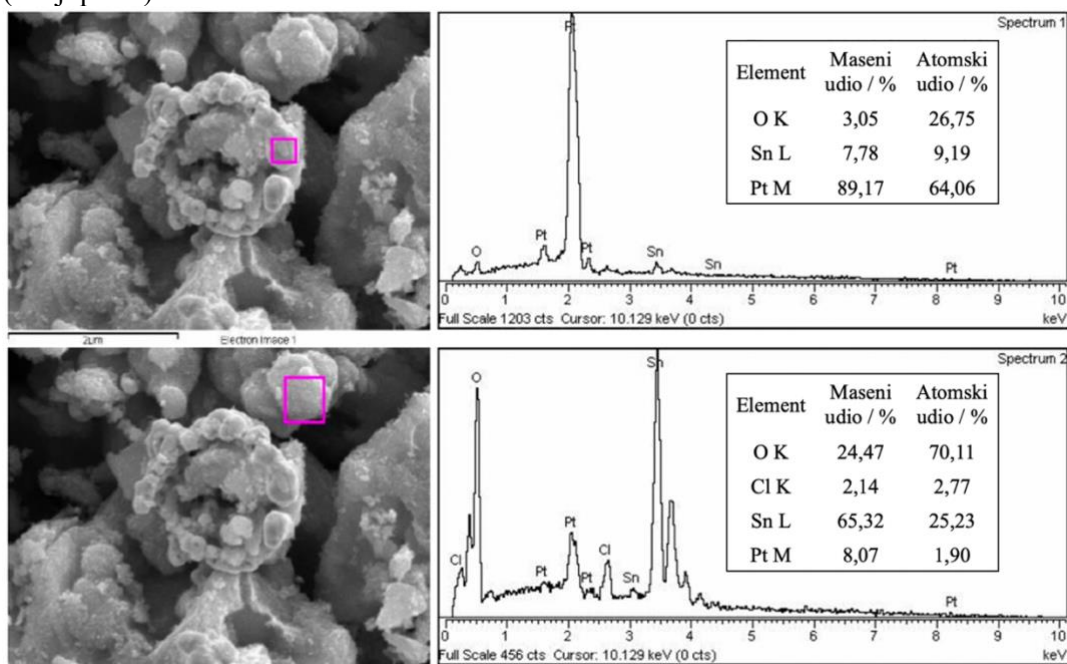
Slika 13. SEM-EDS rezultati uzorka SP1. EDS analize su provedene s dva različita mjesta (označena ružičastim pravokutnicima), prikazujući područje bogato platinom (gornji panel) i područje bogato SnO₂ (donji panel).



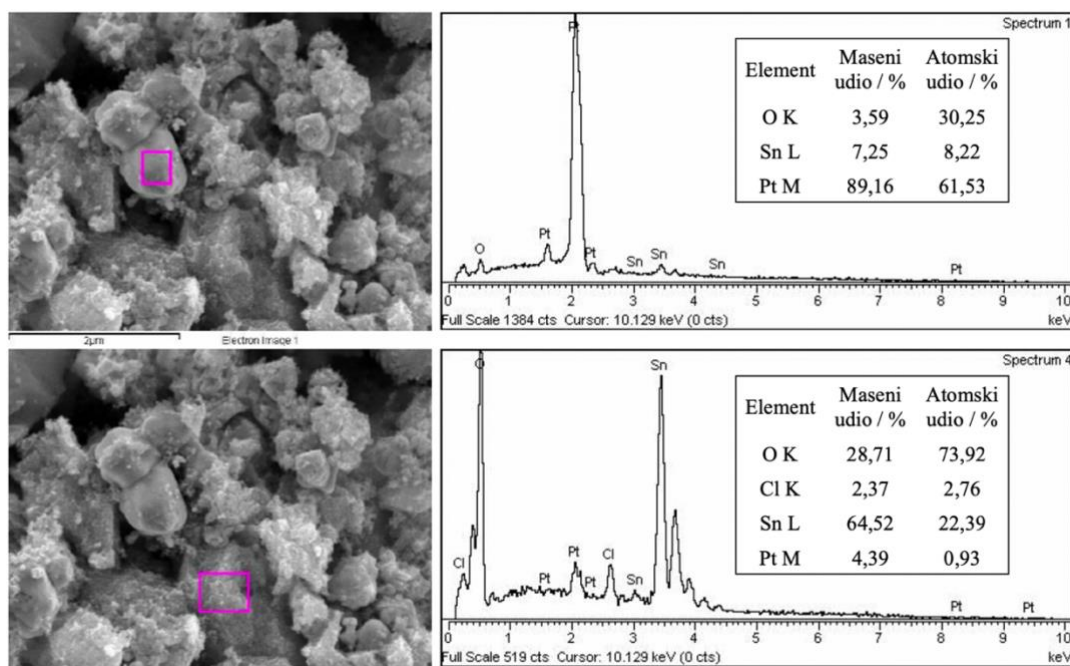
Slika 14. SEM EDS rezultati uzorka SP3. EDS analize su provedene s dva različita mjesta (označena ružičastim pravokutnicima), prikazujući područje bogato platinom (gornji panel) i područje bogato SnO₂ (donji panel).



Slika 15. SEM EDS rezultati uzorka SP5. EDS analize su provedene s dva različita mjesta (označena ružičastim pravokutnicima), prikazujući područje bogato platinom (gornji panel) i područje bogato SnO₂ (donji panel).



Slika 16. SEM EDS rezultati uzorka SP10. EDS analize su provedene s dva različita mjesta (označena ružičastim pravokutnicima), prikazujući područje bogato platinom (gornji panel) i područje bogato SnO₂ (donji panel).



Slika 17. SEM EDS rezultati uzorka SP15. EDS analize su provedene s dva različita mjesta (označena ružičastim pravokutnicima), prikazujući područje bogato platinom (gornji panel) i područje bogato SnO₂ (donji panel).

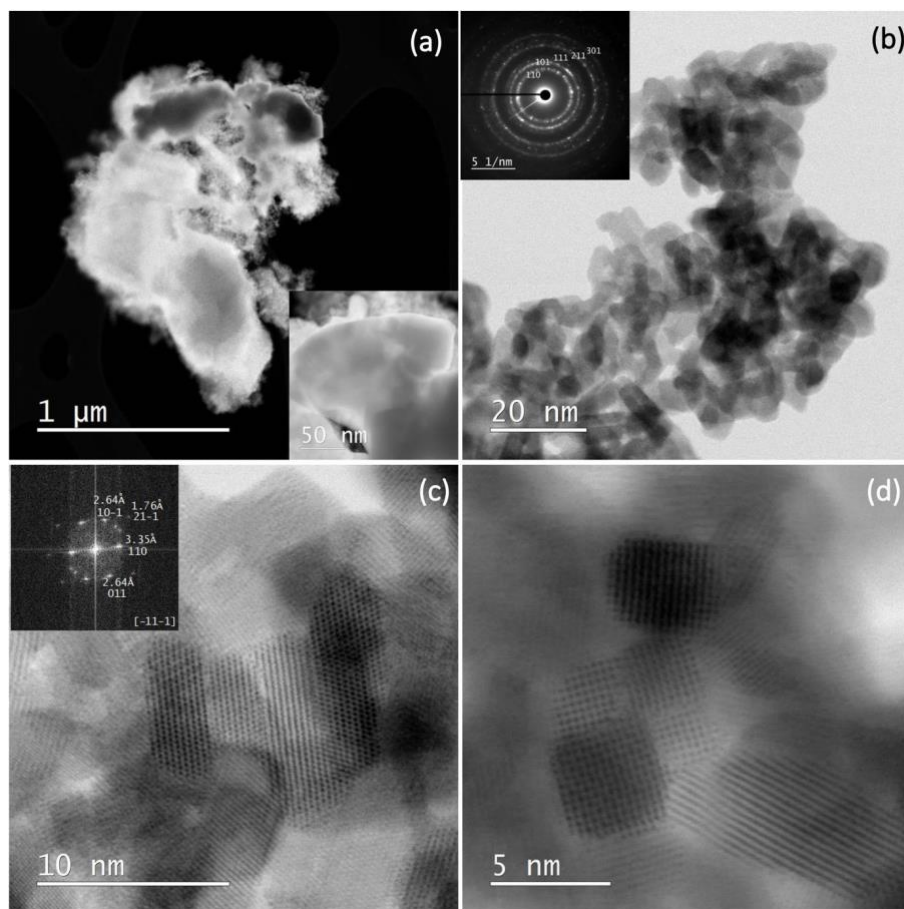
Sveukupno, SEM-EDS analiza pokazuje da je platina u nanočesticama Pt/SnO₂ heterogeno raspodijeljena na nanometarskoj razini. Iako SEM-BSE snimke pri malom povećanju sugeriraju relativno homogenu disperziju PtNČ na mikrometarskoj skali, snimke pri većem povećanju otkrivaju značajnu lokalnu heterogenost. Uočena su područja izrazito bogata platinom, u kojima su PtNČ grupirane u veće agregate, kao i regije koje sadrže vrlo malo ili gotovo nimalo platine. Ovakva nehomogena raspodjela može biti posljedica postupka sinteze, interakcije platinskog prekursora s površinom nosača SnO₂ i procesa žarenja.

4.1.3. Rezultati STEM mjerenja

Dodatni uvid u nanostrukturne značajke nanočestica Pt/SnO₂, uključujući veličinu i morfologiju nanočestica, kristalnost nosača SnO₂ te prostornu raspodjelu platine, pruža pretražna transmisijska elektronska mikroskopija (STEM) u kombinaciji s elektronskom difrakcijom odabranog područja (engl. *selected area electron diffraction*, SAED). STEM omogućuje izravnu korelaciju lokalne morfologije, kemijskog sastava i kristalne strukture, osobito u režimima osjetljivima na razlike u atomskom broju, gdje je važno razlikovati teške elemente poput platine od lakše oksidne matrice SnO₂, dok SAED daje informacije o kristalnoj strukturi i faznom sastavu na lokalnoj razini.

Na slici 18 prikazani su rezultati STEM i SAED analize reprezentativnog uzorka SP3. Slika 18a prikazuje STEM sliku tamnog polja (engl. *dark field*, DF) pri relativno malom povećanju. U DF-STEM načinu rada kontrast je snažno povezan s atomskim brojem elemenata, pri čemu se teški elementi, poput platine, obično pojavljuju kao intenzivnije kontrastna (svjetlija) područja. Međutim, u promatranom uzorku ta područja pojavljuju se kao tamnije regije. Ovakav inverzni kontrast može se objasniti prisutnošću relativno velikih i debelih PtNČ smještenih u gornjem dijelu slike, koje uzrokuju snažnije raspršenje i apsorpciju elektrona, čime se smanjuje intenzitet detektiranog signala. Ovaj efekt dodatno je naglašen u umetku slike 18a, gdje su jasno vidljive masivnije PtNČ. Suprotno tome, sitne nanočestice SnO₂, zbog manje debljine i nižeg efektivnog atomskog broja, pojavljuju se kao svjetlija područja na DF-STEM slici 18a.

Slika 18b prikazuje STEM sliku svijetlog polja (engl. *bright field*, BF) pri većem povećanju, uz pripadajuću SAED sliku u umetku. BF-STEM slika omogućuje detaljniji uvid u raspored i veličinu nanočestica SnO₂, dok SAED slika prikazuje kontinuirane prstene, što je karakteristično za polikristalne ili nanokristalne materijale. Svi uočeni difrakcijski prstenovi uspješno su indeksirani prema kasiteritnoj strukturi SnO₂, čime se potvrđuje visoka kristalnost nosača i odsutnost dodatnih kristalnih faza unutar analiziranog područja. Izostanak jasno definiranih difrakcijskih refleksa koje bi se mogle pripisati metalnoj fazi platine upućuje na vrlo malu veličinu kristalita PtNČ, njihovu slabu kristalnost ili relativno mali volumen u odnosu na matricu SnO₂ unutar analiziranog područja.

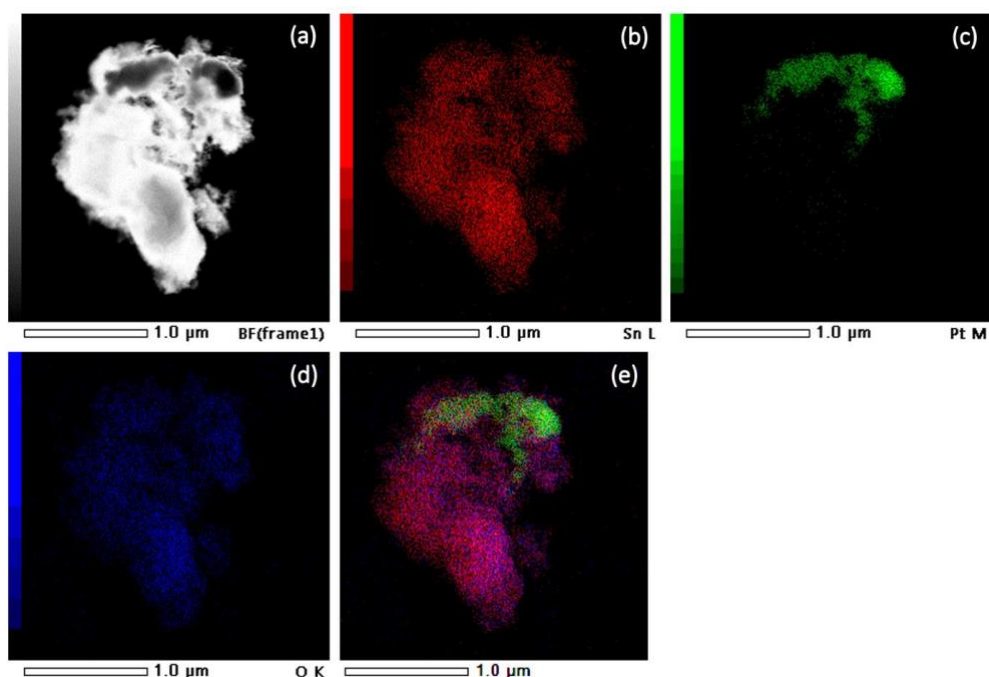


Slika 18. STEM DF slika pri malom povećanju (a); STEM BF slika pri većem povećanju sa SAED slikom u umetku, uzorci praha indeksirani prema SnO_2 (kasiterit) (b); slika visoke rezolucije SnO_2 s FFT slikom u zoni (-11-1) (umetak) (c); slika visoke rezolucije nekoliko nanočestica SnO_2 s jasno vidljivim rešetkastim granicama (d).

Detaljniji uvid u lokalnu kristalnu strukturu nanočestica SnO_2 dobiven je tehnikom transmisijske elektronske mikroskopije visoke razlučivosti (engl. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM), prikazanom na slici 18c. Ova HRTEM slika, snimljena u zoni (-11-1), prikazuje jasno razlučive rešetkaste granice, što ukazuje na visoku kristalnost pojedinačnih SnO_2 nanočestica. Umetak s brzom Fourierovom transformacijom (engl. *fast Fourier transform*, FFT) dodatno potvrđuje kristalografsku uređenost sustava, budući da se na FFT slici refleksi pojavljuju kao svijetle točkice, a njihovo indeksiranje pokazuje izvrsno slaganje s očekivanim kristalografskim ravninama kasiteritne strukture. Primjerice, refleks indeksiran kao (011) s međuravnim razmakom od 2,64 Å odgovara ravnini (011) SnO_2 , čime se potvrđuje ispravnost strukturnog određivanja. Ovi rezultati jasno ukazuju da je nosač SnO_2 dobro kristaliziran na nanometarskoj razini.

Na slici 18d prikazana je dodatna HRTEM slika nekoliko nanočestica SnO_2 , na kojoj su rešetkaste granice jasno vidljive kroz cijeli volumen čestica. Takav kontrast ukazuje na odsutnost amorfnih područja unutar pojedinačnih nanočestica te potvrđuje da SnO_2 zadržava visoku kristalnost čak i u blizini područja bogatih platinom. Ova zapažanja u skladu su s rezultatima XRD analize, koja je pokazala stabilnost kasiteritne strukture SnO_2 nakon uvođenja platine.

Prostorna raspodjela elemenata dodatno je ispitana STEM-EDXS analizom, čiji su rezultati prikazani na slici 19 za uzorak SP3. Prikazana su elementna mapiranja Sn L ruba, Pt M ruba i O K ruba, kao i njihova superpozicija. Mapiranja jasno pokazuju da su Sn i O relativno homogeno raspodijeljeni, što odgovara kontinuiranoj matrici SnO_2 , dok se signal platine pojavljuje lokalizirano, u obliku intenzivnih područja koja ukazuju na nakupljanje PtNČ. Superpozicija elementnih mapa dodatno potvrđuje da su regije bogate platinom prostorno odvojene od većine nanočestica SnO_2 , što upućuje na nehomogenu disperziju platine unutar sustava.



Slika 19. STEM slika uzorka SP3 (a) i odgovarajuće EDXS slike elementnog mapiranja ruba Sn L (b), ruba Pt M (c), ruba O K (d) i preklapanja rubova Sn L, Pt M i O K.

Ovi rezultati u potpunosti su u skladu s opažanjima dobivenim SEM i SEM-EDS analizom, koja su također ukazala na heterogenu raspodjelu PtNČ. Međutim, STEM-EDXS analiza pruža znatno detaljniji uvid u ovu heterogenost, potvrđujući da platina nije ravnomjerno

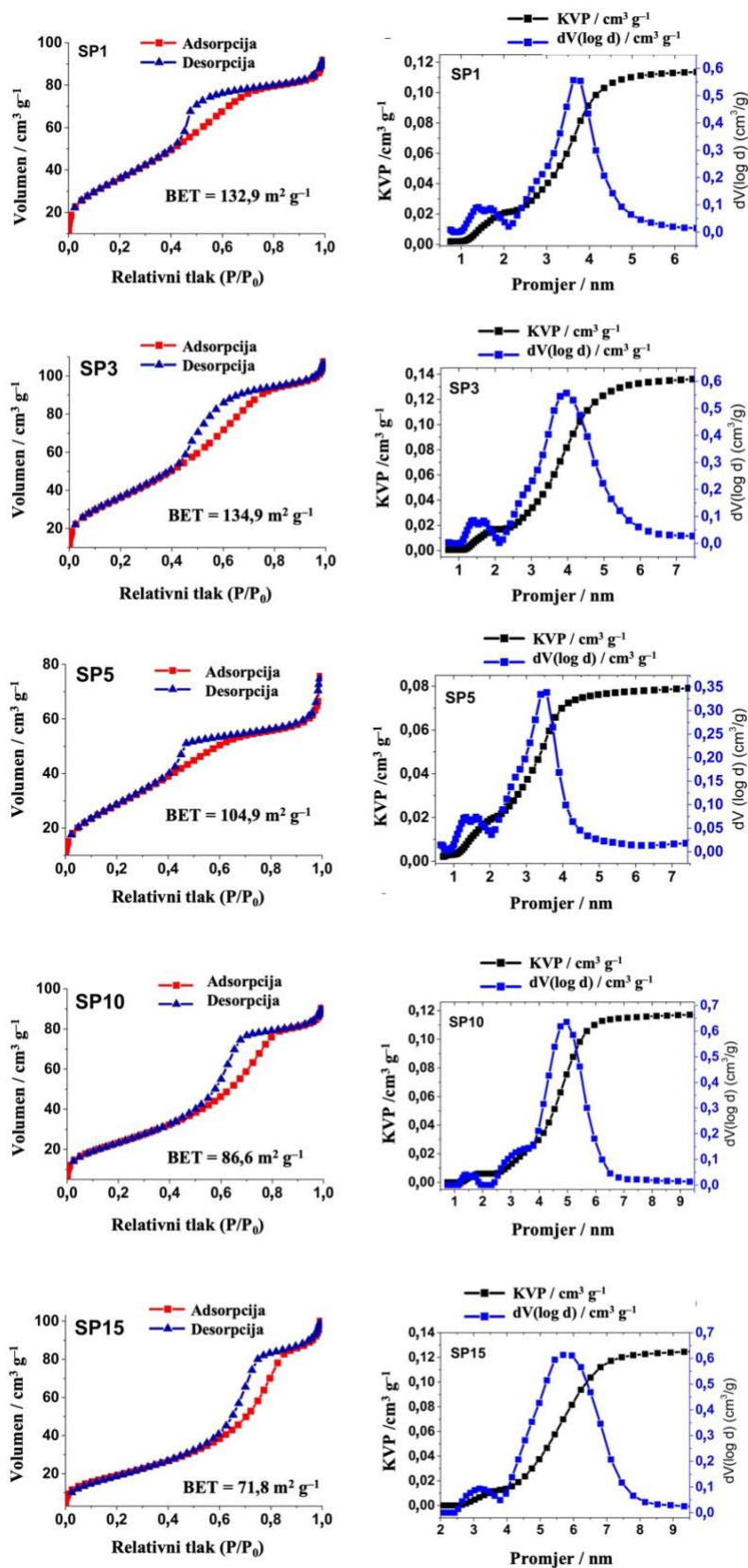
raspoređena kao pojedinačne, dobro dispergirane nanočestice, već je prisutna u obliku agregata bogatih platinom. Takva raspodjela može značajno utjecati na katalitička svojstva materijala, budući da lokalna koncentracija platine i njezina interakcija s nosačem SnO₂ izravno određuju dostupnost aktivnih mjesta i jačinu interakcija metal–nosač.

4.1.4. Rezultati porozimetrijskih mjerenja

Analiza adsorpcije i desorpcije dušika koristi se za kvantificiranje površinskih karakteristika nanočestica Pt/SnO₂, uključujući specifičnu površinu, volumen pora i njihovu raspodjelu. Porozimetrija temeljena na fizisorpciji plinovitog dušika pri 77 K jedna je od temeljnih i najšire prihvaćenih metoda za karakterizaciju poroznih materijala. Ova tehnika omogućuje kvantitativno razlikovanje mikro-, mezo- i makroporoznih struktura te pruža pouzdane podatke o parametrima koji izravno utječu na katalitičko ponašanje materijala. U sustavima poput Pt/SnO₂, gdje je cilj postići visoku katalitičku aktivnost uz minimalno korištenje plemenitih metala, specifična površina i porozna arhitektura nosača imaju presudnu ulogu u disperziji platine, dostupnosti aktivnih mjesta te učinkovitim transportu reaktanata i produkata.

Na slici 20 prikazane su izoterme adsorpcije i desorpcije dušika za uzorke SP1 do SP15, zajedno s analizom raspodjele volumena pora. Adsorpcijske grane izotermi označene su crvenom linijom s kvadratima, dok su desorpcijske grane prikazane plavom linijom s trokutima radi lakšeg pregleda. Svi ispitivani uzorci pokazuju reverzibilne izoterme fizisorpcije tipa IV prema IUPAC klasifikaciji, što je karakteristično za mezoporozne materijale. Prisutnost izražene histerezne petlje između adsorpcijske i desorpcijske grane dodatno potvrđuje postojanje mezopora te upućuje na složeniju geometriju pora, najčešće povezanu s međusobno povezanim kanalima ili agregatima nanočestica.

Analiza raspodjele volumena pora pokazuje da svi uzorci posjeduju dominantno mezoporoznu strukturu, s promjerom pora između 3,5 i 6 nm. Ovakva raspodjela pora izuzetno je povoljna za katalitičke primjene, budući da mezopore omogućuju učinkovitu difuziju reaktanata do aktivnih mjesta te nesmetan odlazak produkata reakcije. U usporedbi s mikroporoznim materijalima, mezoporozni sustavi znatno su manje podložni difuzijskim ograničenjima, dok u odnosu na makroporozne materijale osiguravaju znatno veću specifičnu površinu. Stoga opažena mezoporozna arhitektura nanočestica Pt/SnO₂ predstavlja uravnotežen kompromis između dostupnosti površine i transportnih svojstava.



Slika 20. Izoterme adsorpcije (crvena linija, kvadrati) i desorpcije (plava linija, trokuti) plinovitog dušika (N_2) za sintetizirane uzorke, s izračunatim BET površinama (označenim kao BET). U desnom panelu kumulativni volumen pora označen je kraticom KVP.

Mezoporozna struktura svih uzoraka izravno je povezana s postupkom sinteze. Prisutnost amonijaka tijekom mikrovalne sinteze nanočestica Pt/SnO₂, u kombinaciji s naknadnim žarenjem na 400 °C u atmosferi zraka, djeluje kao proces mekog templatiranja. Tijekom sinteze dolazi do stvaranja međusobno povezanih aglomerata nanočestica SnO₂, pri čemu uklanjanje hlapivih komponenti tijekom termičke obrade rezultira formiranjem mreže mezopora. Ovakav mehanizam formiranja pora često se susreće u sol–gel sintezi te je poznat po sposobnosti generiranja materijala s velikom specifičnom površinom i relativno uskom raspodjelom pora.

Specifična površina uzoraka određena je metodom Brunauer–Emmett–Teller (BET), a dobiveni rezultati ukazuju na jasan i sustavan trend smanjenja BET površine s porastom udjela platine u uzorcima. Vrijednosti specifične površine kreću se od 134,9 m² g⁻¹ za uzorak SP3, koji sadrži niži udio platine, do 71,8 m² g⁻¹ za uzorak SP15 s najvećim opterećenjem Pt. Ovakav pad specifične površine može se objasniti formiranjem relativno velikih i kompaktnih PtNČ, koje djelomično prekrivaju površinu nosača SnO₂ i blokiraju ulaze u mezopore. Posljedično se smanjuje efektivna površina dostupna za adsorpciju dušika, a time i za adsorpciju reaktanata tijekom katalitičkih reakcija.

Iako ne posjeduje najveću specifičnu BET površinu među ispitivanim materijalima, uzorak SP5 pokazuje najvišu katalitičku aktivnost u redukciji 4-nitrofenola. Ključni čimbenik koji objašnjava ovakvo ponašanje jest njegova izrazito mala srednja veličina pora – oko 3,5 nm. Takva mezoporozna struktura omogućuje visoku dostupnost aktivnih mjesta i učinkovit kontakt između reaktanata i katalitičkih centara. Manje pore povećavaju lokalnu koncentraciju 4-NP i BH₄⁻ u neposrednoj blizini PtNČ te skraćuju difuzijske putove, što rezultira bržim prijenosom elektrona i vodikovih vrsta. Istodobno, optimalna veličina pora sprječava difuzijska ograničenja koja se mogu javiti u mikroporoznim materijalima, dok dovoljno razvijena površina osigurava visoku disperziju i dostupnost platine.

4.1.5. Rezultati XPS mjerenja

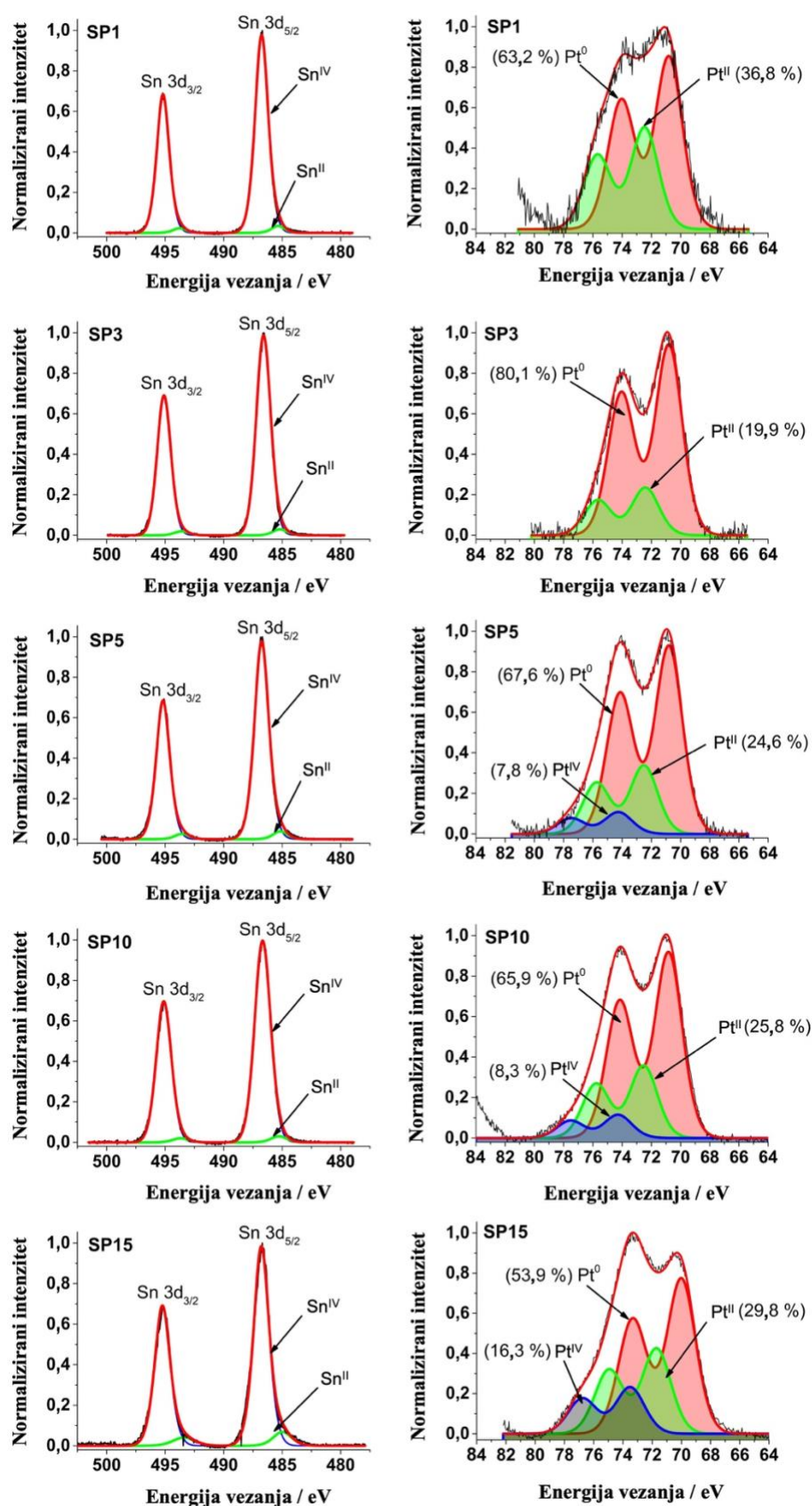
Površinski kemijski sastav te oksidacijska stanja platine i kositra u sintetiziranim nanočesticama Pt/SnO₂ analizirani su rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). XPS je površinski osjetljiva analitička tehnika za karakterizaciju heterogenih katalizatora jer omogućuje kvantitativno određivanje oksidacijskog stanja elemenata unutar prvih nekoliko nanometara površine materijala. Kako se katalitički procesi u nanočesticama

Pt/SnO₂ odvijaju na površini ili u njezinoj neposrednoj blizini, poznavanje oksidacijskih stanja metala i nosača ključno je za razumijevanje adsorpcijskih svojstava, reaktivnosti i stabilnosti katalizatora. Oksidacijsko stanje platine izravno utječe na njezinu sposobnost aktivacije molekula reaktanata i otpornost na deaktivaciju, dok kemijsko stanje kositra odražava stehiometriju matrice SnO₂, prisutnost površinskih defekata i potencijalnu interakciju metal–nosač.

Na slici 21 prikazani su XPS spektri Sn 3d i Pt 4f jezgrenih razina za analizirane nanočestice Pt/SnO₂. Lijevi dio slike prikazuje Sn 3d spektre, koji pokazuju jasno izražen spin–orbitalni dublet karakterističan za kositar u različitim oksidacijskim stanjima. Dominantni doprinos u svim uzorcima pripisan je Sn^{IV} vrstama, što je u skladu s prisutnošću kasiteritne faze SnO₂. Vrh Sn 3d_{5/2} nalazi se oko 486,7 eV energije vezanja (engl. *binding energy*, BE), dok je odgovarajući Sn 3d_{3/2} vrh pomaknut za približno 8,4 eV prema višim energijama vezanja, što se dobro slaže s literaturnim vrijednostima za SnO₂. Uz dominantni signal Sn^{IV}, u spektrima je uočen i slabiji doprinos Sn^{II}, koji upućuje na djelomičnu površinsku ili strukturnu nestehiometriju SnO₂, vjerojatno povezanu s prisutnošću kisikovih vakancija ili reducirane površine.

Desni panel na slici 21 prikazuje Pt 4f XPS spektre, koji su dekonvoluirani u dva ili tri spin–orbitalna dubleta, pripisana različitim oksidacijskim stanjima platine: Pt⁰, Pt^{II} i Pt^{IV}. Vrhovi Pt 4f_{7/2} pojavljuju se pri približno 70,8 eV za metalnu Pt⁰, 72,5 eV za Pt^{II} te 74,3 eV za Pt^{IV}, dok je energetska razlika između Pt 4f_{7/2} i Pt 4f_{5/2} vrhova konzistentna i iznosi oko 3,2 eV za sva tri oksidacijska stanja. Ova vrijednost u potpunosti je u skladu s literaturnim podacima za platinu i njezine okside te potvrđuje ispravnost provedene spektralne prilagodbe. Prisutnost više oksidacijskih stanja platine ukazuje na složenu površinsku kemiju nanočestica Pt/SnO₂, u kojoj koegzistiraju metalne PtNČ i oksidirane PtO_x vrste.

Dekonvolucija Sn 3d i Pt 4f spektara omogućila je kvantifikaciju relativnih udjela pojedinih oksidacijskih stanja Sn^{IV}/Sn^{II} i Pt⁰/Pt^{II}/Pt^{IV}. Detaljni numerički rezultati prikazani su u tablici 6, dok su u tablici 7 sažeta prosječna oksidacijska stanja (POS) platine i kositra određena u ovom radu te uspoređena s literaturnim vrijednostima iz reference.²¹ Ova usporedba omogućuje bolje razumijevanje utjecaja veličine nanočestica, uvjeta sinteze i interakcije metal–nosač na površinsku kemiju Pt/SnO₂.



Slika 21. XPS spektri izmjereni oko osnovnih razina Sn 3d i Pt 4f u sintetiziranim uzorcima.

Tablica 6. Položaji vrhova i relativni udjeli (%) Pt^{IV}, Pt^{II}, Pt⁰, Sn^{IV} i Sn^{II} u sintetiziranim uzorcima na temelju dekonvoluiranih Pt 4f i Sn 3d spektara.

Uzorak	Elektronska konfiguracija	Energija vezanja / eV	Pt / %	Elektronska konfiguracija	Energija vezanja / eV	Sn / %
SP1	Pt ^{IV} 4f _{5/2}	–	Pt ^{IV} / 0	Sn ^{IV} 3d _{3/2}	495,2	Sn ^{IV} / 96,6
	Pt ^{IV} 4f _{7/2}	–		Sn ^{IV} 3d _{5/2}	486,8	
	Pt ^{II} 4f _{5/2}	75,7	Pt ^{II} / 36,8	Sn ^{II} 3d _{3/2}	493,8	Sn ^{II} / 3,4
	Pt ^{II} 4f _{7/2}	72,5		Sn ^{II} 3d _{5/2}	485,4	
	Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,0	Pt ⁰ / 63,2	Sn ⁰ 3d _{3/2}	–	Sn ⁰ / 0
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,8		Sn ⁰ 3d _{5/2}	–	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP3	Pt ^{IV} 4f _{5/2}	–	Pt ^{IV} / 0	Sn ^{IV} 3d _{3/2}	495,1	Sn ^{IV} / 97,1
	Pt ^{IV} 4f _{7/2}	–		Sn ^{IV} 3d _{5/2}	486,6	
	Pt ^{II} 4f _{5/2}	75,7	Pt ^{II} / 19,9	Sn ^{II} 3d _{3/2}	493,6	Sn ^{II} / 2,9
	Pt ^{II} 4f _{7/2}	72,4		Sn ^{II} 3d _{5/2}	485,2	
	Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,0	Pt ⁰ / 80,1	Sn ⁰ 3d _{3/2}	–	Sn ⁰ / 0
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,8		Sn ⁰ 3d _{5/2}	–	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP5	Pt ^{IV} 4f _{5/2}	77,5	Pt ^{IV} / 7,8	Sn ^{IV} 3d _{3/2}	495,2	Sn ^{IV} / 96,1
	Pt ^{IV} 4f _{7/2}	74,3		Sn ^{IV} 3d _{5/2}	486,6	
	Pt ^{II} 4f _{5/2}	75,8	Pt ^{II} / 24,6	Sn ^{II} 3d _{3/2}	493,6	Sn ^{II} / 3,9
	Pt ^{II} 4f _{7/2}	72,5		Sn ^{II} 3d _{5/2}	485,2	
	Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,1	Pt ⁰ / 67,6	Sn ⁰ 3d _{3/2}	–	Sn ⁰ / 0
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,8		Sn ⁰ 3d _{5/2}	–	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP10	Pt ^{IV} 4f _{5/2}	77,5	Pt ^{IV} / 8,3	Sn ^{IV} 3d _{3/2}	495,1	Sn ^{IV} / 97,1
	Pt ^{IV} 4f _{7/2}	74,3		Sn ^{IV} 3d _{5/2}	486,7	
	Pt ^{II} 4f _{5/2}	75,8	Pt ^{II} / 25,8	Sn ^{II} 3d _{3/2}	493,7	Sn ^{II} / 2,9
	Pt ^{II} 4f _{7/2}	72,6		Sn ^{II} 3d _{5/2}	485,3	
	Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,2	Pt ⁰ / 65,9	Sn ⁰ 3d _{3/2}	–	Sn ⁰ / 0
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,9		Sn ⁰ 3d _{5/2}	–	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP15	Pt ^{IV} 4f _{5/2}	77,5	Pt ^{IV} / 16,3	Sn ^{IV} 3d _{3/2}	495,3	Sn ^{IV} / 92,2
	Pt ^{IV} 4f _{7/2}	74,3		Sn ^{IV} 3d _{5/2}	486,8	
	Pt ^{II} 4f _{5/2}	75,7	Pt ^{II} / 29,8	Sn ^{II} 3d _{3/2}	493,4	Sn ^{II} / 7,8
	Pt ^{II} 4f _{7/2}	72,5		Sn ^{II} 3d _{5/2}	485,0	
	Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,1	Pt ⁰ / 53,9	Sn ⁰ 3d _{3/2}	–	Sn ⁰ / 0
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,8		Sn ⁰ 3d _{5/2}	–	

Rezultati XPS analize (slika 21 i tablica 6) pokazuju da je prosječno oksidacijsko stanje platine u analiziranim uzorcima relativno nisko. Prosječno XPS oksidacijsko stanje Pt izračunava se prema sljedećoj jednadžbi: $\text{Pt (POS)} = \text{molni udio Pt(IV)} \times 4 + \text{molni udio Pt(II)} \times 2 + \text{molni udio Pt(0)} \times 0$, pri čemu je molni udio jednak XPS udjelu % / 100, a vrijednosti su prikazane u tablici 7. Isti model primjenjuje se i za POS Sn. Uzorci SP5 i SP10 imaju slične udjele svih triju oksidacijskih stanja platine, pa tako i slične vrijednosti POS te pokazuju najbolju katalitičku aktivnost. Ravnoteža oksidacijskih stanja platine omogućuje istodobnu učinkovitu aktivaciju BH_4^- i redoks-prijenos elektrona prema 4-NP. Dodatno, stabilan, blago reducibilan nosač SnO_2 i izražena interakcija metal–nosač u SP5 i SP10 omogućuju učinkovit prijenos naboja i visoku katalitičku učinkovitost.

Tablica 7. Prosječno oksidacijsko stanje platine (Pt) i kositra (Sn) izračunato na temelju rezultata XPS-a.

Uzorak	POS Pt	POS Pt ⁱ	POS Sn	POS Sn ⁱ
SP1	0,74	1,69	3,93	3,49
SP3	0,40	1,69	3,94	3,22
SP5	0,80	1,73	3,92	3,56
SP10	0,85	2,11	3,94	3,50
SP15	1,25	-	3,84	-

ⁱ Prosječna XPS oksidacijska stanja Pt i Sn dobivena su u prethodnom radu.²¹

Minimalna vrijednost POS(Pt) iznosi 0,4 za uzorak SP3, dok je maksimalna vrijednost od 1,25 zabilježena za uzorak SP15, što je i dalje znatno ispod vrijednosti prijavljenih za vrlo male PtNČ u literaturi. U prethodnim istraživanjima, PtNČ veličine oko 1 nm pokazuju POS približno dva do četiri puta veće od onih dobivenih u ovom radu (tablica 7).^{21,202} Poznato je da nanočestice vrlo malih dimenzija često odstupaju od idealne stehiometrije, pri čemu površinski efekti i omjer površinskih i unutarnjih atoma postaju dominantni. Takvo ponašanje dokumentirano je u različitim oksidnim sustavima, primjerice kod Fe_3O_4 nanočestica promjera $\lesssim 3$ nm, koje pokazuju kemijsko ponašanje slično $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^{203–205} kao i kod nanočestica TiO_2 promjera oko 4 nm, za koje su zabilježena značajna odstupanja od idealne stehiometrije.^{206,207} Analogno tome, PtNČ veličine približno 1 nm sklone su oksidaciji i formiranju površinski vezanih PtO_x vrsta,^{208–211} što rezultira povišenim prosječnim oksidacijskim stanjima. Nasuprot tome, veće PtNČ sintetizirane u ovom radu pokazuju kemijski sastav znatno bliži stehiometriji metalne platine. To se izravno odražava u nižim

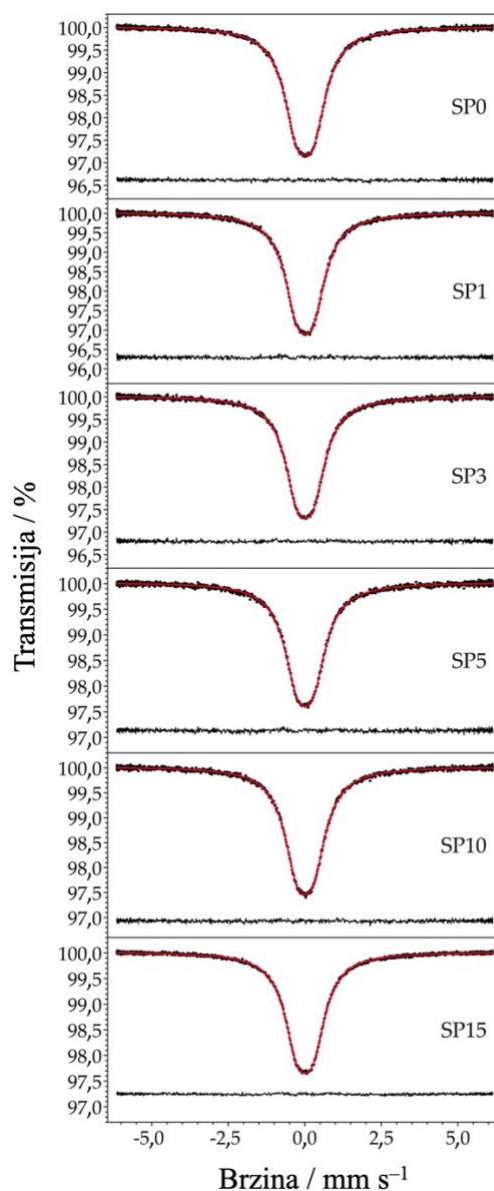
vrijednostima POS dobivenim XPS analizom. Ovi rezultati upućuju na to da u ispitivanim uzorcima Pt/SnO₂ prevladava doprinos metalne Pt⁰ faze, uz manji udio oksidiranih površinskih vrsta, što može imati povoljan učinak na katalitičku aktivnost i stabilnost materijala.

4.1.6. Rezultati ¹¹⁹Sn Mössbauerovih spektroskopije

¹¹⁹Sn Mössbauerova spektroskopija izuzetno je osjetljiva nuklearna spektroskopska tehnika za proučavanje kemijskog i elektronskog stanja kositra, jer omogućuje precizno određivanje izomernog pomaka (δ) i kvadrupolnog razdvajanja (Δ), parametara koji izravno odražavaju gustoću s-elektrona na jezgrama atoma kositra i simetriju električnog gradijentnog polja u njihovoj neposrednoj okolini. U nanočesticama poput Pt/SnO₂, gdje se katalitička svojstva snažno oslanjaju na finu ravnotežu između stehiometrije, defekata rešetke i interakcija metal–nosač, Mössbauerova spektroskopija pruža jedinstvene informacije koje često nisu dostupne standardnim difrakcijskim ili elektronskim mikroskopskim tehnikama.

Posebna prednost ¹¹⁹Sn Mössbauerove spektroskopije u analizi nosača SnO₂ jest njezina sposobnost detekcije čak i vrlo malih odstupanja od idealne kasiteritne strukture, uključujući prisutnost reduciranih Sn^{II} vrsta, kisikovih praznina ili lokalnih poremećaja simetrije uzrokovanih uvođenjem stranih elemenata. Takvi defekti mogu značajno utjecati na elektronsku vodljivost, adsorpcijska svojstva i, posljedično, na katalitičku aktivnost nanočestica Pt/SnO₂. Stoga Mössbauerova analiza predstavlja važnu komplementarnu metodu XPS-u, XRD-u i elektronskoj mikroskopiji, omogućujući dublje razumijevanje suptilnih promjena u elektronskoj strukturi nosača induciranih prisutnošću platine.

¹¹⁹Sn Mössbauerovi spektri svih ispitivanih uzoraka, snimljeni na sobnoj temperaturi, prikazani su na slici 22. Svi spektri uspješno su prilagođeni jednim simetričnim kvadrupolnim dubletom s Lorentzovim profilom linija, pri čemu su normalizirane vrijednosti hi-kvadrata (χ^2) bile vrlo blizu 1, što potvrđuje visoku kvalitetu spektralne analize. Dobiveni Mössbauerovi parametri, uključujući izomerni pomak, kvadrupolno razdvajanje i širinu linije, sažeti su u tablici 8. Jednostavnost spektra, bez dodatnih komponenti, upućuje na homogeno kemijsko okruženje kositra u svim uzorcima.



Slika 22. Mössbauerovi spektri (točke) uzoraka SP0–SP15 ^{119}Sn na sobnoj temperaturi prikazani su zajedno s ovojnicom (crvena linija) kvadrupolnog dubleta prilagođenog spektru. Preostali dio prilagodbe spektra prikazan je ispod krivulje.

Vrijednosti izomernog pomaka u svim uzorcima vrlo su blizu nule, što jednoznačno potvrđuje da je kositar prisutan isključivo u oksidacijskom stanju Sn^{IV} . Apsorpcijski signali koji bi se mogli pripisati Sn^{II} vrstama ili drugim reduciranim oblicima kositra nisu detektirani, što ukazuje na odsutnost značajne redukcije nosača SnO_2 tijekom sinteze i naknadne termičke obrade. Ovi rezultati u skladu su s XRD analizom, koja je potvrdila nastanak čiste kasiteritne faze, te s XPS analizom, u kojoj Sn^{IV} predstavlja dominantno oksidacijsko stanje kositra na površini uzoraka. Dobivene vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja i širine linije dobro

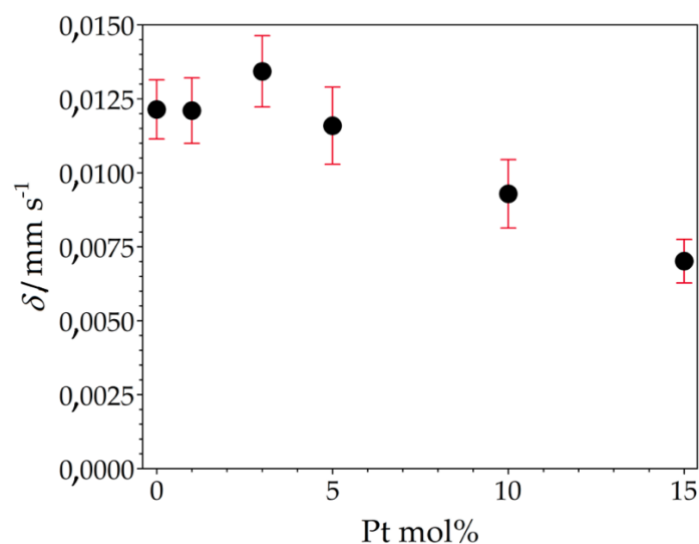
odgovaraju literaturnim podacima za kristalni SnO₂ (kasiterit),²¹² čime se dodatno potvrđuje visoka kristalnost i strukturna stabilnost nosača SnO₂. Kvadrupolno razdvajanje odražava lokalnu asimetriju električnog gradijentnog polja na mjestu jezgre kositra, a njegove relativno male i konzistentne vrijednosti ukazuju na to da atomi kositra zauzimaju pravilna oktaedarska koordinacijska mjesta u rešetki kasiterita, bez značajnih lokalnih distorzija.

Tablica 8. Mössbauerovi parametri za ¹¹⁹Sn na sobnoj temperaturi dobiveni prilagodbom spektara prikazanih na slici 22 simetričnom kvadrupolnom dubletu. δ i Δ označavaju izomerni pomak ¹¹⁹Sn i kvadrupolno razdvajanje, dok W označava FWHM širinu linije pojedinačnog kvadrupolnog dubleta. Brojevi u zagradama označavaju standardnu pogrešku prilagodbe (1σ) u posljednjoj znamenki (znamenrama).

Pt mol%	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$W_L / \text{mm s}^{-1}$
0	0,0121(10)	0,541(3)	1,028(5)
1	0,0121(11)	0,520(4)	1,008(5)
3	0,0134(12)	0,521(4)	1,012(6)
5	0,0116(13)	0,518(5)	1,043(6)
10	0,0093(12)	0,519(4)	1,035(6)
15	0,0070(7)	0,516(2)	1,005(3)

Vrijednosti izomernog pomaka ¹¹⁹Sn u svim uzorcima neznatno su iznad nule, što upućuje na mali višak elektronske gustoće na 5s razini Sn^{IV} u odnosu na idealni referentni SnO₂. Takvo povećanje elektronske gustoće obično se povezuje s prisutnošću defekata u rešetki, ponajprije kisikovih praznina, koje su među najčešćim strukturnim defektima u kositrovim oksidima. Kisikove praznine djeluju kao donorski centri te lokalno povećavaju elektronsku gustoću oko atoma kositra, pri čemu mogu značajno utjecati na elektronsku vodljivost i katalitička svojstva materijala. Iako su Mössbauerovi parametri u cjelini vrlo homogeni, uočene su male, ali sustavne razlike u izomernom pomaku među uzorcima s različitim udjelima platine. Kako je prikazano u tablici 8 i istaknuto na slici 23, izomerni pomak pokazuje blagi, ali konzistentan trend smanjenja s porastom koncentracije platine. S obzirom na ponovljivost ovog trenda, može se zaključiti da opažene promjene odražavaju stvarne promjene u elektronskom okruženju atoma kositra, a ne eksperimentalnu nesigurnost. Smanjenje izomernog pomaka pri većim udjelima platine može se tumačiti kao postupno smanjenje elektronske gustoće na 5s razini Sn^{IV} iona. Takvo ponašanje ukazuje na postojanje elektronske interakcije između platine i nosača SnO₂. Zbog veće elektronegativnosti platine u odnosu na kositar, vjerojatno dolazi do djelomične redistribucije elektronske gustoće na sučelju metal–nosač, pri čemu se

elektroni djelomično prenose iz matrice SnO₂ prema platini. Ovaj efekt očituje se upravo kroz smanjenje izomernog pomaka ¹¹⁹Sn i dodatno potvrđuje postojanje značajne interakcije između platine i reducibilnog nosača SnO₂.



Slika 23. Izomerni pomak ¹¹⁹Sn (δ) prikazan kao funkcija molarne koncentracije Pt u uzorcima SP0 do SP15, s okomitim stupcima pogreške koji označavaju standardnu statističku pogrešku ($\pm 1\sigma$).

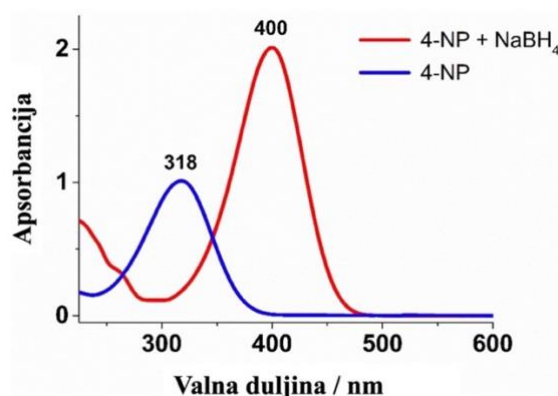
Ovakvo tumačenje u skladu je s prethodnim izvještajima iz literature koji ukazuju na snažnu elektronsku interakciju između plemenitih metala i nosača SnO₂, osobito u sustavima s izraženom interakcijom metal–nosač.²¹³ U tim sustavima, prisutnost metala može modificirati lokalnu elektronsku strukturu oksidnog nosača, što se odražava na promjene u Mössbauerovim parametrima, ali i na katalitička svojstva materijala.

Opažena korelacija između izomernog pomaka ¹¹⁹Sn i koncentracije platine snažno sugerira da su barem neki atomi platine u izravnom elektronskom kontaktu s nanočesticama SnO₂. Taj se kontakt vjerojatno ostvaruje na sučelju PtNČ i nosača SnO₂ te može imati važne implikacije za elektronsku strukturu sustava, stabilnost aktivnih mjesta i katalitičku aktivnost. ¹¹⁹Sn Mössbauerova spektroskopija stoga potvrđuje da uvođenje platine ne utječe samo na morfologiju i površinsku kemiju nanočestica Pt/SnO₂, već i na suptilne elektronske karakteristike nosača SnO₂, čime dodatno naglašava složen i međusobno povezan karakter strukture i svojstava ovih katalitičkih sustava.

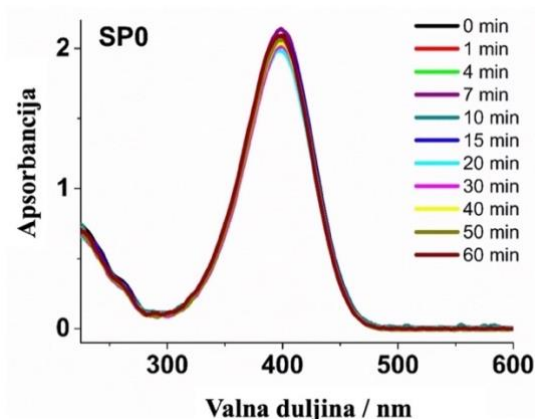
4.1.7. Rezultati katalitičkih mjerenja

Za procjenu katalitičke aktivnosti sintetiziranih nanočestica Pt/SnO₂ korištena je UV–Vis spektroskopija, jer ova tehnika omogućuje jednostavno, osjetljivo i vremenski razlučeno praćenje katalitičkih reakcija putem promjena apsorbancije reaktanata i produkata. Posebna prednost UV–Vis spektroskopije u katalizi je mogućnost praćenja reakcije u stvarnom vremenu, bez potrebe za izolacijom produkata ili dodatnom pripremom uzoraka, čime se izravno dobivaju kinetički parametri reakcije. Ova tehnika konkretno je primijenjena za praćenje modelne katalitičke reakcije redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol, koja se široko koristi kao standardni test za procjenu aktivnosti plemenitih metalnih nanočestica.^{21,197,215,216}

Redukcija 4-NP u 4-AP odvija se u prisutnosti viška NaBH₄ i uključuje redoks proces u kojem se nitro skupina (–NO₂) reducira u amino skupinu (–NH₂). U alkalnim uvjetima, 4-NP (čiji je maksimum na 318 nm) pretvara se u 4-nitrofenolatni ion, koji pokazuje karakterističan intenzivan apsorpcijski maksimum oko 400 nm (slika 24), dok konačni produkt, 4-AP, apsorbira pri približno 300 nm. Ova jasna spektralna razlika između reaktanta i produkta omogućuje selektivno i kvantitativno praćenje tijekom reakcije. Smanjenje apsorbancije pri 400 nm i istodobni porast apsorbancije pri 300 nm izravno odražavaju kinetiku redukcije te omogućuju određivanje prividne konstante brzine reakcije k_{app} , uz pretpostavku kinetike pseudo-prvog reda, budući da je NaBH₄ prisutan u velikom suvišku.

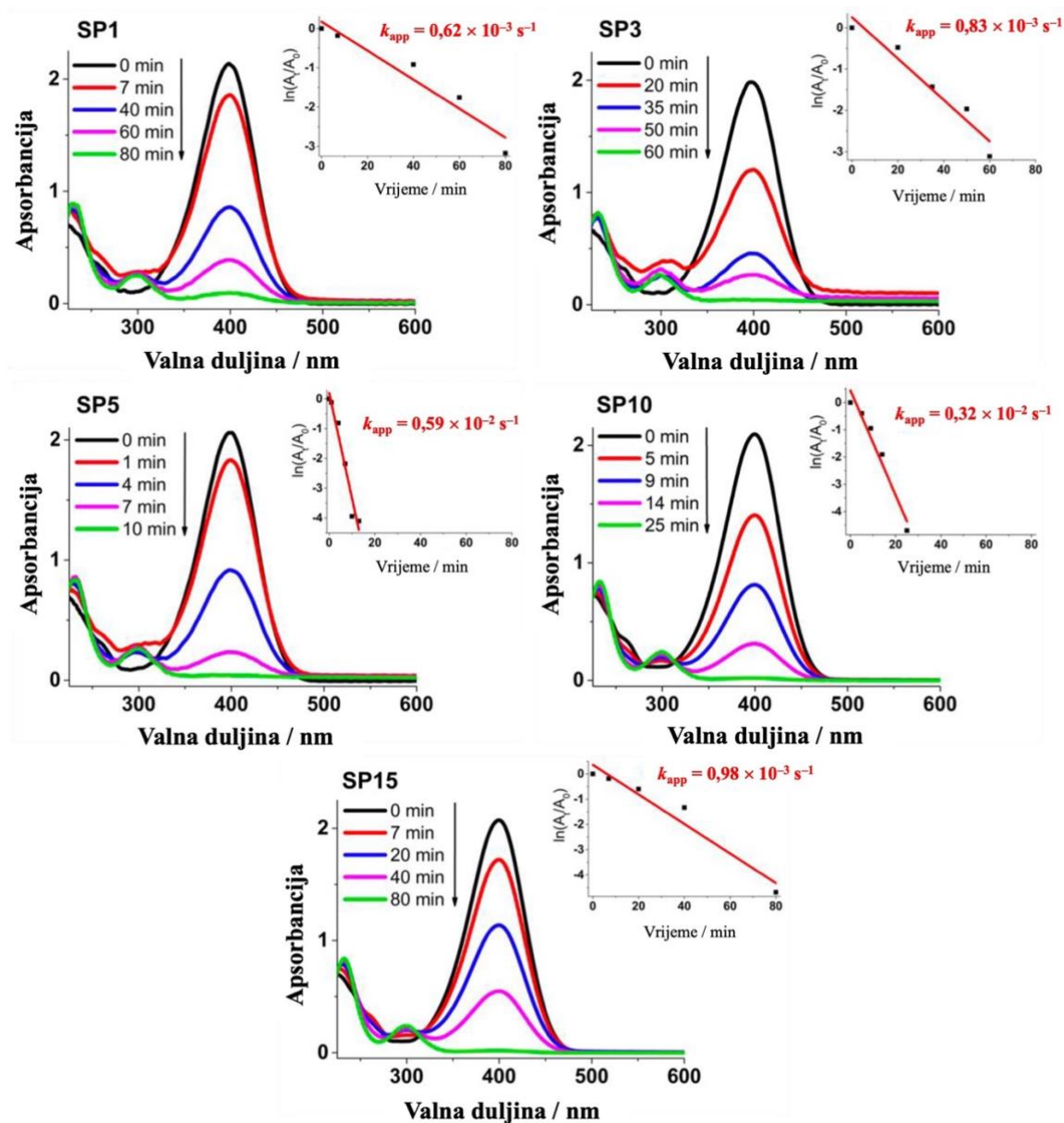


Slika 24. UV-Vis spektri vodene otopine čistog 4-nitrofenola s maksimumom na 318 nm i 4-nitrofenolatnih iona nakon dodatka NaBH₄ s maksimumom na 400 nm.



Slika 25. Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol kao funkcija vremena korištenjem uzorka SP0, koji ne sadrži platinu. Ovaj uzorak je potpuno neaktivan za redukciju 4-NP u 4-AP.

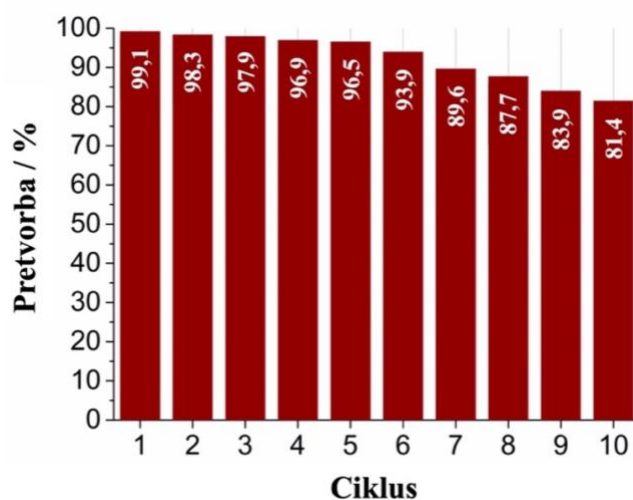
Katalitička aktivnost sintetiziranih nanočestica Pt/SnO₂ ispitana je praćenjem napretka reakcije tijekom vremena, pri čemu su analizirani uzorci SP1 do SP15 s različitim udjelima platine. Neobrađeni uzorak SP0, koji ne sadrži platinu, pokazao je potpunu katalitičku neaktivnost, što potvrđuje da je SnO₂ sâm po sebi nedostatan za redukciju 4-NP u ispitivanim uvjetima (slika 25). Nasuprot tome, svi uzorci koji sadrže PtNČ pokazali su izraženu katalitičku aktivnost te su potpuno reducirali 4-NP u 4-AP između 10 i 80 minuta, što je prikazano na slici 26. Među ispitivanim katalizatorima, uzorak SP5 s 5 mol% Pt pokazao je najveću katalitičku aktivnost, s prividnom konstantom brzine $k_{app} = 0,59 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ovaj rezultat ukazuje na postojanje optimalnog punjenja platine na nosaču SnO₂, pri kojem je postignuta ravnoteža između visoke disperzije PtNČ, dostupnosti aktivnih mjesta i povoljne interakcije Pt–SnO₂. Uzorci s nižim udjelom Pt pokazuju manju aktivnost zbog ograničenog broja aktivnih mjesta, dok daljnje povećanje udjela platine ne dovodi do proporcionalnog porasta aktivnosti, vjerojatno zbog djelomične aglomeracije ili smanjene učinkovitosti iskorištenja PtNČ. Posebno je uočeno da uzorci koji sadrže dodatni izvor platine, (NH₄)₂[PtCl₆], pokazuju višu katalitičku aktivnost u odnosu na one bez tog dodatka, što upućuje na povoljan učinak ove nečistoće na disperziju platine. Linearni prikaz $\ln(A_t/A_0)$ u funkciji vremena (umetci na slici 26) omogućio je određivanje k_{app} iz nagiba pravca, čime je olakšana izravna usporedba katalitičkih performansi različitih uzoraka.



Slika 26. Vremenski ovisan proces katalitičke redukcije 4-nitrofenola u 4-aminofenol korištenjem nanočestica Pt/SnO₂ s različitim omjerima platine (SP1 do SP15). Umetci prikazuju dijagram $\ln(A/A_0)$ u odnosu na vrijeme reakcije, s prikazom izračunatih vrijednosti konstante brzine (k_{app} u s^{-1}) dobivenih iz nagiba linearnih segmenata.

Osim inicijalne katalitičke aktivnosti, iznimno važno svojstvo katalizatora jest njegova stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe. Stoga je za najaktivniji uzorak SP5 proveden test ponovne upotrebe tijekom deset uzastopnih ciklusa reakcije (slika 27). Rezultati pokazuju da katalizator zadržava visoku učinkovitost, pri čemu konverzija ostaje iznad 96 % tijekom prvih pet ciklusa, a iznosi 81,4 % nakon desetog ciklusa. Ova visoka stabilnost ukazuje na otpornost PtNČ na sinteriranje, ispiranje ili gubitak aktivnih mjesta, što je ključno za ekološki i

ekonomski isplative katalitičke primjene. Usporedba s literaturom pokazuje da katalitička aktivnost SP5 nadmašuje aktivnost drugih, prethodno sintetiziranih i opisanih katalizatora. Na i sur. izvijestili su o 92 % konverzije koristeći PtNČ na LDH nosaču, ali su test ponovne upotrebe proveli samo kroz pet ciklusa.²¹⁶ Pandey i sur. postigli su visoke konverzije s PtNČ stabiliziranim guar gumom, no uz veću količinu katalizatora i bez ispitivanja dugotrajne stabilnosti.²¹⁷ Ullah i sur. te Bogireddy i sur. izvijestili su o nižim konstantama brzine i ograničenoj ponovnoj upotrebi.^{218,219} U usporedbi s tim radovima, naš katalizator SP5 pokazao je kombinaciju visoke aktivnosti, optimalne iskorištenosti platine i iznimne dugoročne stabilnosti.



Slika 27. Ispitivanje recikliranja (ponovne upotrebe) uzorka SP5 tijekom 10 ciklusa.

4.2. Priprema nanočestica Pt/SnO₂ putem ionske izmjene

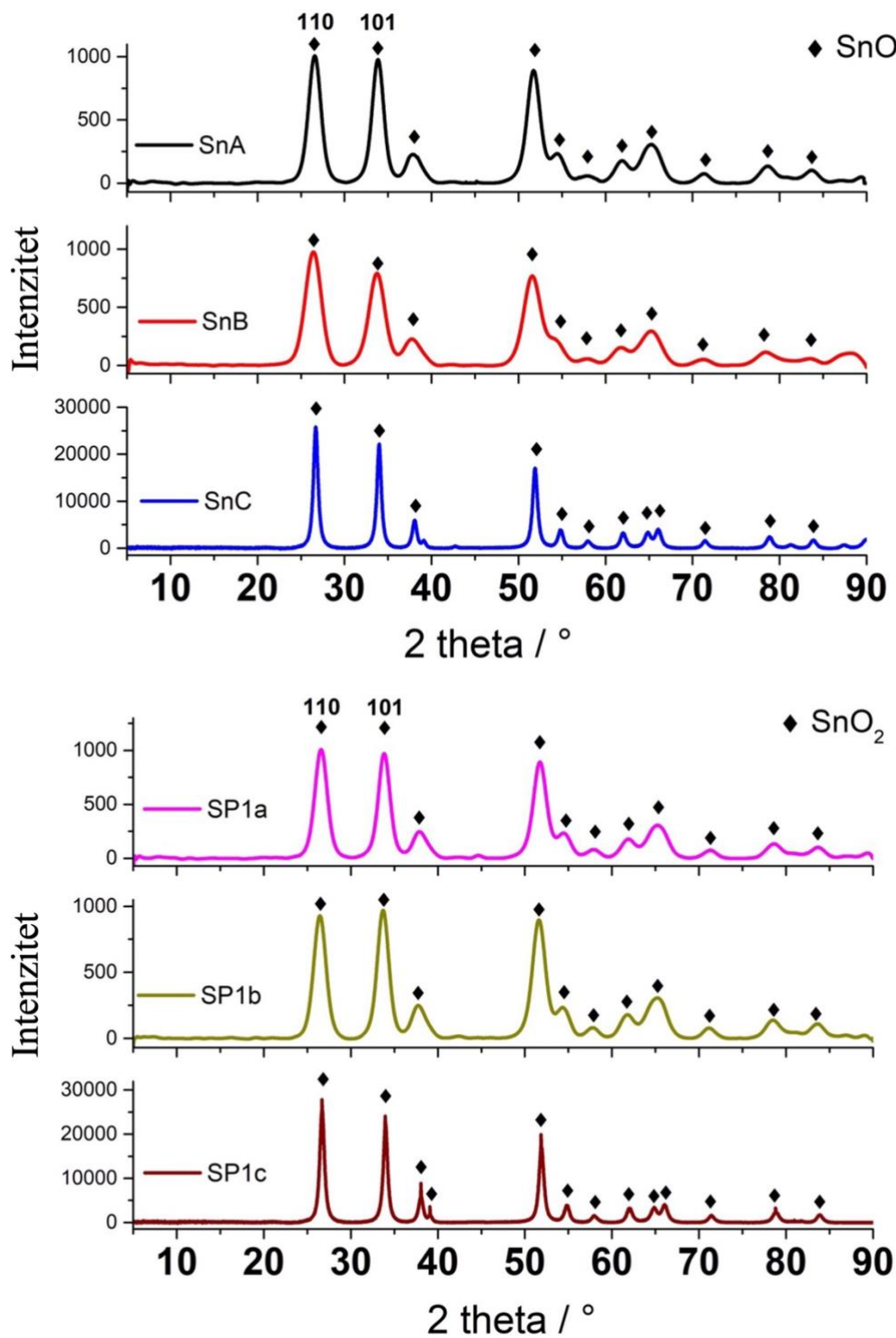
Nadovezujući se na prethodni rad u kojem je razvijena mikrovalna sinteza nanočestica Pt/SnO₂ visoke aktivnosti i dobre ponovne upotrebljivosti, u ovom dijelu istraživanja predstavljen je daljnji metodološki iskorak prema održivijem i energetski učinkovitijem pristupu sintezi. Novi pristup ima za cilj ukloniti energetski zahtjevne korake te omogućiti sintezu i nosača i katalitički aktivnih vrsta platine pri temperaturama bliskim sobnoj, uz minimalan energetski utrošak.

Ključni koncept nove metode sinteze temelji se na potpunom uklanjanju kloridnih iona iz otopina prekursora. Poznato je da kloridni ioni mogu imati izrazito nepovoljan učinak na katalitičke sustave, osobito one temeljene na plemenitim metalima. Njihova prisutnost može dovesti do onečišćenja aktivnih mjesta, narušavanja disperzije metalnih nanočestica te promjena površinske kemije oksidnih nosača.¹⁰ Ovi učinci posebno dolaze do izražaja u površinski osjetljivim reakcijama¹¹ i u vodenim reakcijskim sustavima, gdje kloridni ioni mogu migrirati, ispirati se s površine ili inducirati neželjene sporedne reakcije.²²⁰ Uklanjanjem klorida u ranoj fazi sinteze stvoren je preduvjet za dobivanje kemijski čistih, strukturno uređenijih i katalitički stabilnijih nanočestica Pt/SnO₂.

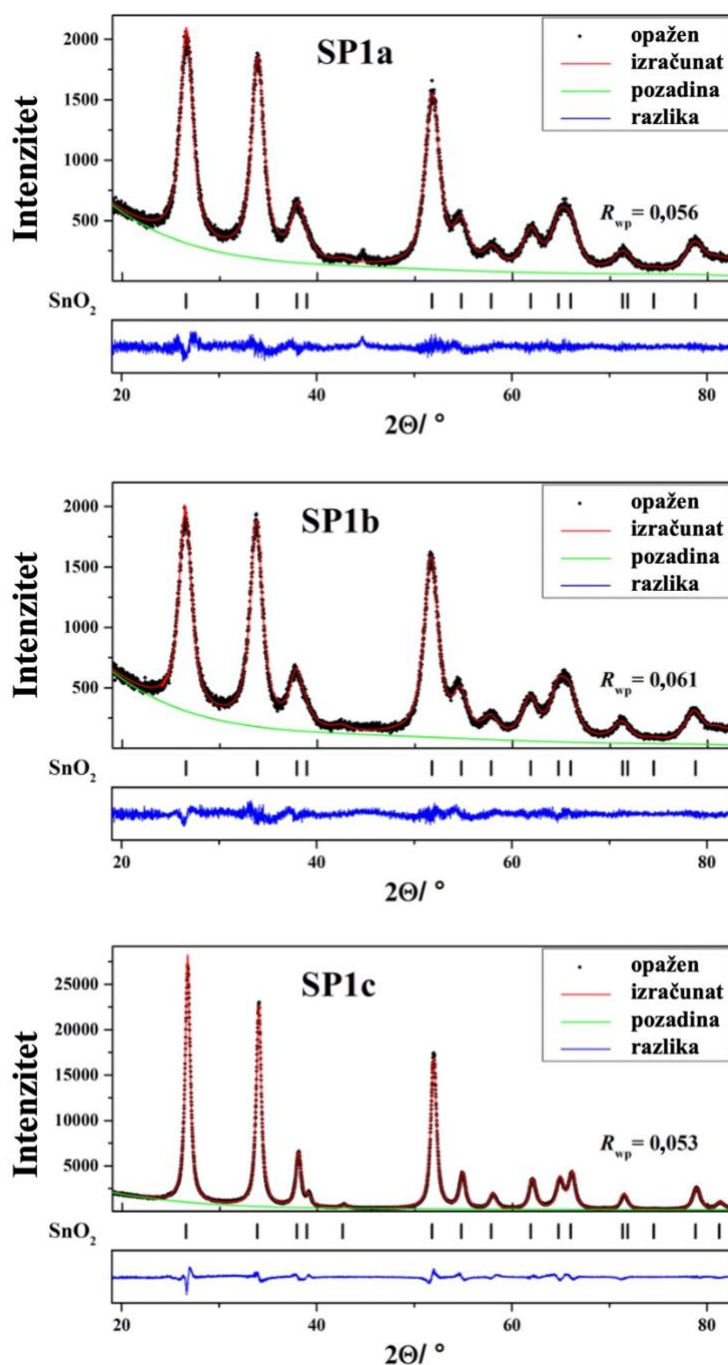
4.2.1. Rezultati XRD mjerenja

Difrakcijske slike dobivene rendgenskom difrakcijom za sintetizirane nosače i uzorke Pt/SnO₂ prikazane su na slici 28. Položaji i intenziteti difrakcijskih linija u difrakcijskim slikama poklapaju se s položajima i intenzitetima difrakcijskih linija kasiterita iz ICDD PDF baze podataka (ICDD kartica br. 41–1445). Rezultati Rietveldove analize, prikazani na slici 29 i u tablici 9, potvrđuju da svi uzorci s nanesenom platinom (SP1a, SP1b i SP1c) kristaliziraju u kasiteritnoj strukturi SnO₂, bez pojave sekundarnih faza.

Uzorak SP1a, dobiven uklanjanjem kloridnih iona postupkom anionske izmjene bez dodatne termičke obrade, karakterizira relativno mala veličina kristalita od 5,0 nm te povišena vrijednost mikrodeformacija ($5,0 \times 10^{-3}$). Ovi parametri upućuju na nanokristalnu strukturu s visokim stupnjem poremećaja kristalne rešetke, što je očekivano za materijal koji nije podvrgnut hidrotermalnoj ili termičkoj obradi. Difrakcijske linije su široke i niskog intenziteta, što dodatno potvrđuje nisku kristalnost i značajnu strukturnu neuređenost.



Slika 28. Difrakcijske slike nosača SnA, SnB, SnC i uzoraka SP1a, SP1b i SP1c.



Slika 29. Rietveldova utočnjavanja uzoraka SP1a, SP1b i SP1c.

Uzorak SP1b, koji je nakon anionske izmjene dodatno podvrgnut hidrotermalnoj obradi pri 180 °C tijekom 24 sata, pokazuje vrlo sličnu veličinu kristalita (5,1 nm), ali blago smanjenu mikrodeformaciju ($4,9 \times 10^{-3}$). Ovi rezultati ukazuju na djelomično poboljšanje kristalne uređenosti rešetke SnO_2 uslijed hidrotermalne obrade, što se očituje u užim i intenzivnijim difrakcijskim linijama u odnosu na SP1a.^{221,222}

Najizraženije promjene u mikrostrukтури uočene su kod uzorka SP1c, koji je, uz hidrotermalnu obradu, dodatno žaren pri 600 °C. Ovaj uzorak pokazuje znatno veću veličinu kristalita (13 nm) te značajno smanjeno mikro-naprezanje ($1,4 \times 10^{-3}$), što jasno upućuje na izražen rast kristala i znatno poboljšanu kristalnost. Difrakcijske linije su najuže i najintenzivnije, s najmanjom širinom na polovici maksimuma, što je u skladu s očekivanim učinkom visokotemperaturnog žarenja na povećanje strukturne koherentnosti i smanjenje defekata u kristalnoj rešetki.²²³

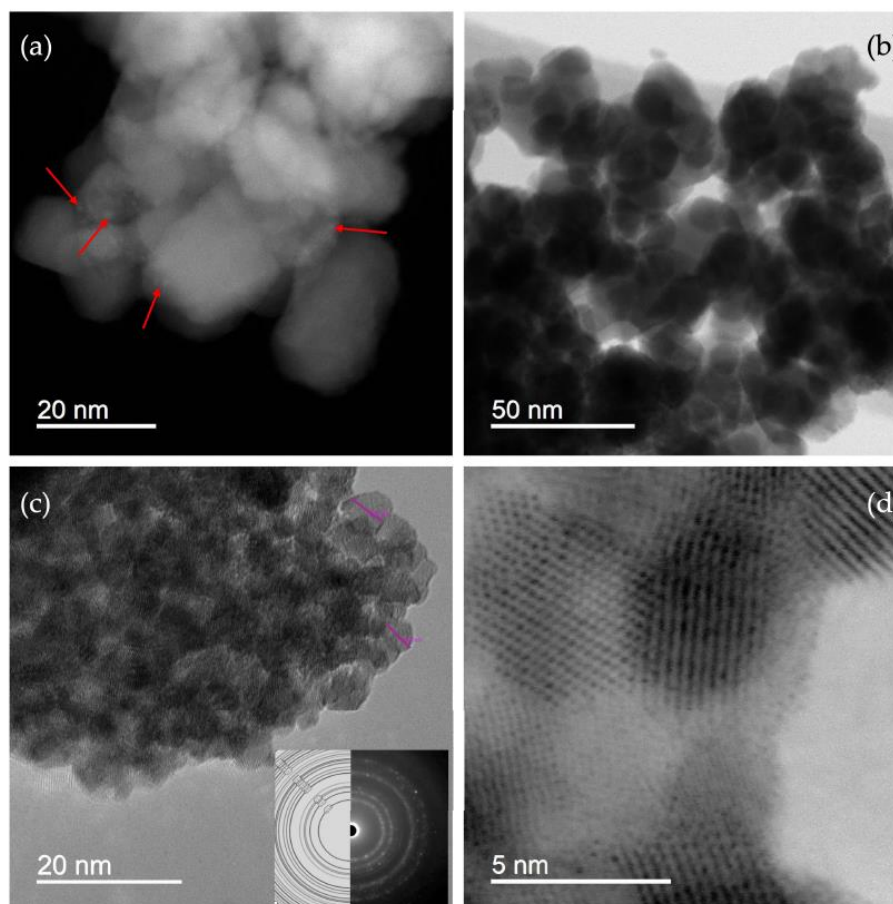
Tablica 9. Vrijednosti prosječne veličine domene (D_v) volumena i gornje granice mikronaprežanja (e) kasiteritne faze u uzorcima SP1a, SP1b i SP1c, određene na temelju rezultata Rietveldovog utočnjavanja (MAUD program v.2.9995).

Uzorak	Kristalna faza	Rietveldovo utočnjavanje		
		D_v / nm	$e \times 10^3$	R_{wp}
SP1a	kasiterit	5,0(1)	5,0(1)	0,056
SP1b	kasiterit	5,1(1)	4,9(1)	0,061
SP1c	kasiterit	13(1)	1,4(1)	0,053

Uočene strukturne razlike među uzorcima pružaju važno objašnjenje za razlike u njihovoj katalitičkoj aktivnosti i toplinskoj stabilnosti. Kvaliteta Rietveldovih utočnjavanja, izražena R_{wp} vrijednostima u rasponu od 0,053 do 0,061, potvrđuje pouzdanost dobivenih strukturnih parametara. Rezultati jasno pokazuju da se kristalnost i strukturna koherentnost SnO₂ postupno poboljšavaju s porastom intenziteta toplinske obrade, što ima ključan utjecaj na funkcionalna svojstva Pt/SnO₂.

4.2.2. Rezultati STEM mjerenja

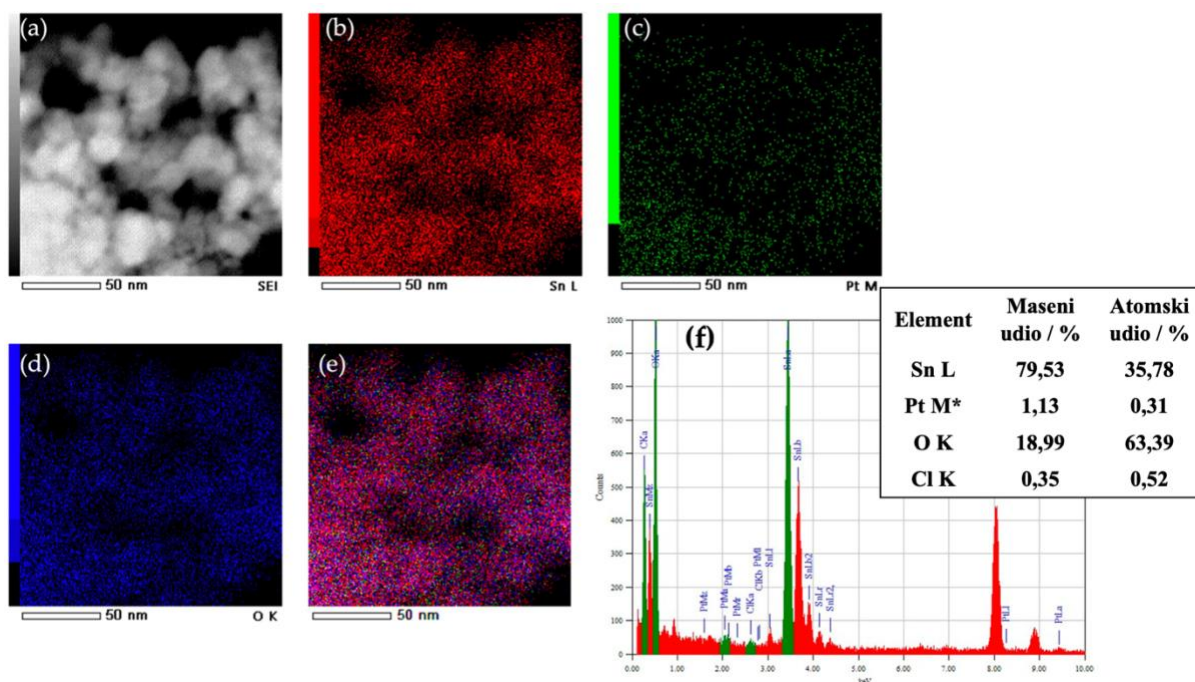
Rezultati STEM i SAED analize uzorka SP1a prikazani su na slici 30. Na slici 30a prikazana je STEM DF slika pri velikom povećanju, gdje crvene strelice označavaju molekularno dispergirane PtNČ, odnosno sitne svijetle točke u DF kontrastu koje odgovaraju elementima velike atomske mase, u ovom slučaju platini. Slika 30b prikazuje STEM BF sliku, dok je na slici 30c prikazana slika SP1a visoke razlučivosti s umetnutom SAED slikom na kojoj su difrakcijski prstenovi indeksirani kao kasiteritna struktura SnO₂. Na slici 30d prikazana je STEM BF slika s jasno vidljivim rešetkastim granicama, što potvrđuje dobru kristalnost nosača na nanoskali.



Slika 30. STEM DF slika pri velikom povećanju, sa strelicama koje pokazuju na nanočestice platine (a); STEM BF slika pri velikom povećanju (b); slika visoke rezolucije sa SAED slikom u umetku; uzorci praha su indeksirani prema SnO₂ (kasiterit) (c); BF/STEM slika visoke rezolucije nekoliko nanočestica SnO₂ s jasno vidljivim rešetkastim resama (d).

Na slici 31 prikazano je STEM-EDXS elementno mapiranje i kvantitativna EDS analiza uzorka SP1a, čime su dodatno potvrđene prisutnost i raspodjela platine. STEM slika visoke razlučivosti (slika 31a) otkriva dobro definirane nanočestice SnO₂, dok elementne mape za kositar (slika 31b), platinu (slika 31c) i kisik (slika 31d) pokazuju homogenu prostornu raspodjelu svih elemenata u uzorku. Slika 31e, koja prikazuje superpoziciju elemenata kombiniranjem signala Sn, Pt i O, jasno ukazuje na ravnomjernu raspodjelu elemenata bez vidljivih aglomerata platine, što podupire tvrdnju da je platina uglavnom prisutna u obliku molekularno dispergiranih, oksidiranih PtOx vrsta. Kvantitativni EDS spektar (slika 31f) potvrđuje elementni sastav uzorka s udjelom platine od 1,13 mas. % (0,31 at. %), što je u skladu s ciljanom koncentracijom od 1 mol%. Udjeli kositra i kisika odgovaraju gotovo stehiometrijskom SnO₂, dok je prisutnost tragova klora (0,35 mas. %) posljedica zaostalih kloridnih iona iz prekursora H₂PtCl₆.

Difuzni izgled platine u STEM slikama pripisuje se prisutnosti oksidiranih PtOx vrsta. Za razliku od metalnih PtNČ, koje se u STEM-DF modu obično pojavljuju kao oštre i kontrastne točke zbog visoke elektronske gustoće, PtOx vrste smanjuju lokalni kontrast, zbog čega pojedinačni Pt centri djeluju zamućeno ili slabo definirano. Ovaj efekt objašnjava izostanak jasno razlučivih PtNČ na STEM-DF slici uzorka SP1a (slika 30a), iako elementno mapiranje i EDS analiza nedvosmisleno potvrđuju njihovu prisutnost.

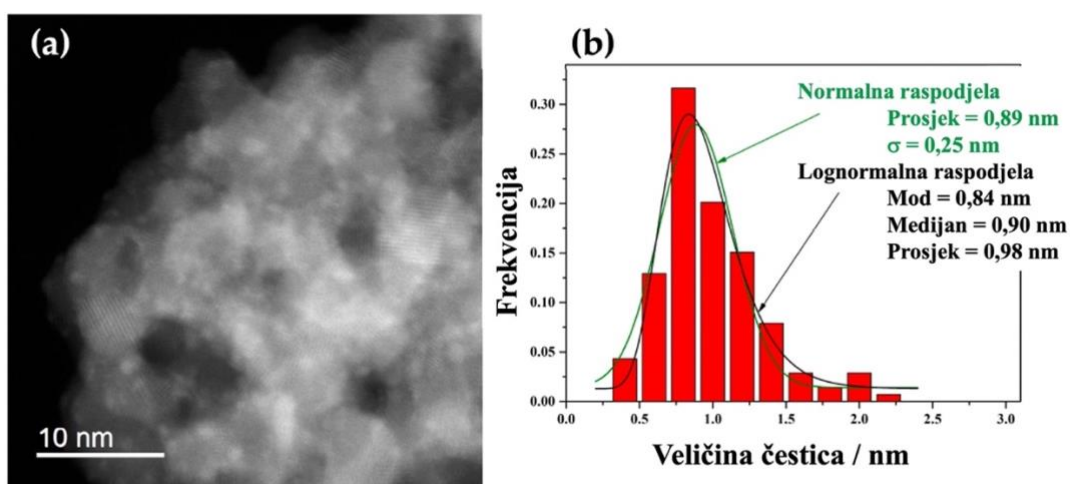


Slika 31. STEM slika uzorka SP1a (a) i odgovarajuće EDXS slike elementnog mapiranja Sn L ruba (b), Pt M ruba (c), O K ruba (d) te superpozicije Sn L, Pt M i O K rubova (e). EDXS spektar u (f) potvrđuje prisutnost platine i sadrži malu količinu klorida, što je prikazano u tablici. Zvjezdica * označava ručno dodani Pt kao element u tragovima.

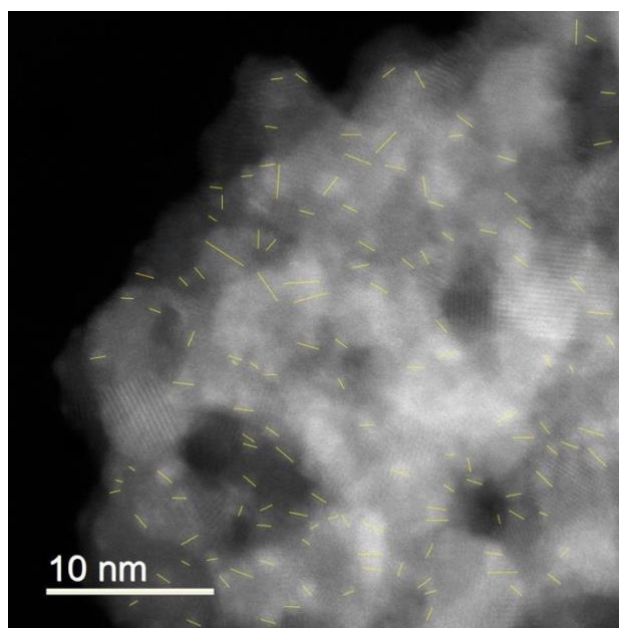
Kako bi se razriješila neizvjesnost u identifikaciji platine na STEM slikama uzorka SP1a, uzrokovana niskim udjelom Pt (1 mol%), sintetiziran je dodatni uzorak sa znatno većim opterećenjem platinom (10 mol% Pt, uzorak SP10a). Povećani udio Pt omogućio je jasniju vizualizaciju PtOx vrsta na STEM slikama, što je prikazano na slici 32. Distribucije veličina PtNČ određene su analizom slike 32a primjenom normalne i log-normalne raspodjele. Na slici 33 prikazana je ista STEM slika uzorka SP10a s označenim dimenzijama PtNČ, koje su izmjerene korištenjem softvera ImageJ 1.53 (Bethesda, MD, SAD). Analiza raspodjele veličine PtNČ provedena je primjenom normalne i log-normalne funkcije. Normalna distribucija dala je srednju veličinu čestica od 0,89 nm sa standardnom devijacijom od 0,25

nm. Log-normalna distribucija, pogodnija za asimetrične raspodjele nanočestica, dala je mod od 0,84 nm, medijan 0,90 nm i srednju vrijednost 0,98 nm. Blaga desna asimetrija histograma podržava log-normalni model i odražava prisutnost manjeg broja većih čestica.

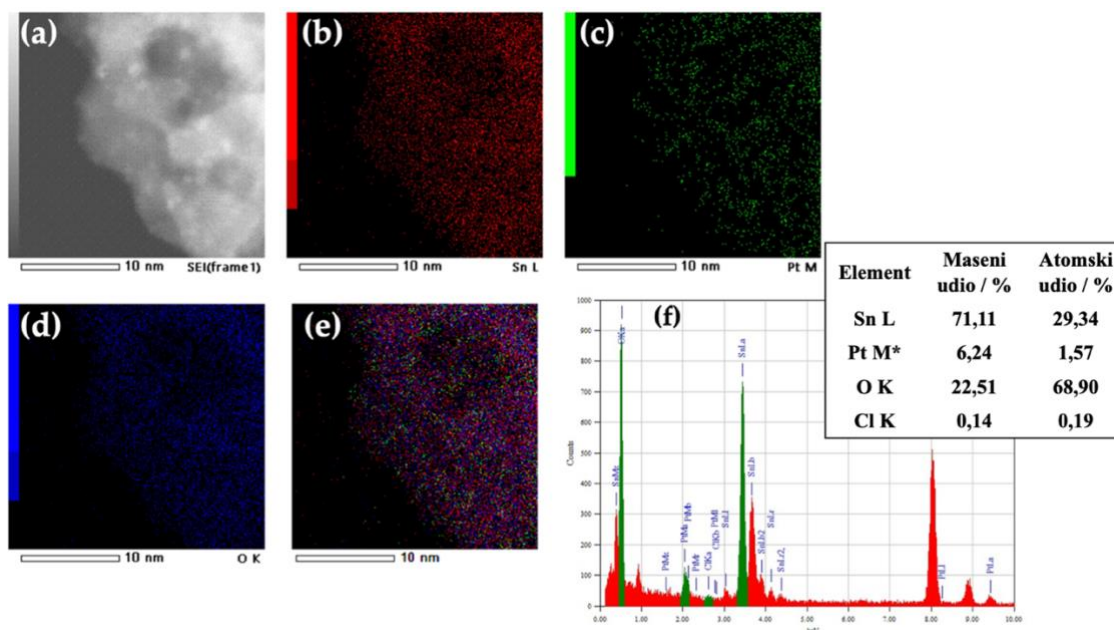
Slika 34 prikazuje STEM sliku uzorka SP10a i pripadajuće EDXS elementne mape. U usporedbi s uzorkom SP1a (slika 31), jasno je vidljivo povećanje koncentracije platine u uzorku SP10a, dok povećanje koncentracije klora nije uočeno, unatoč upotrebi H_2PtCl_6 kao platinskog prekursora.



Slika 32. STEM DF slika pri velikom povećanju uzorka s 10 mol% Pt (uzorak SP10a) (a) i raspodjele veličine čestica platine izračunate pomoću normalnih i lognormalnih funkcija (b) sa slike u (a).



Slika 33. STEM slika uzorka SP10a, sa žutim linijskim markerima (dodanim pomoću softvera ImageJ) koji označavaju izmjerene dimenzije nanočestica povezanih s oksidiranim PtOx vrstama.



Slika 34. STEM slika uzorka SP10a (a) i odgovarajuće EDXS slike elementarnog mapiranja ruba Sn L (b), ruba Pt M (c), ruba O K (d) te superpozicija rubova Sn L, Pt M i O K (e). EDXS spektar na slici (f) potvrđuje prisutnost platine i sadrži malu količinu klorida, što je prikazano u tablici.

Kombinacija mikroskopskih i elementnih analiza potvrđuje da se molekularno dispergirane oksidirane PtOx vrste mogu učinkovito stabilizirati na površini nosača SnO₂, bez stvaranja većih aglomerata. Takva kontrolirana disperzija ključna je za optimizaciju katalitičke aktivnosti i selektivnosti u heterogenim katalizatorima na bazi platine. Dobiveni podaci pokazuju da PtNČ imaju usku i dobro kontroliranu raspodjelu veličina, s prosječnim dimenzijama manjim od 1 nm, što je u skladu s visokom disperzijom na nosaču i izuzetno povoljno za katalitičke primjene zbog velike specifične površine i velikog broja dostupnih aktivnih mjesta.²²⁴

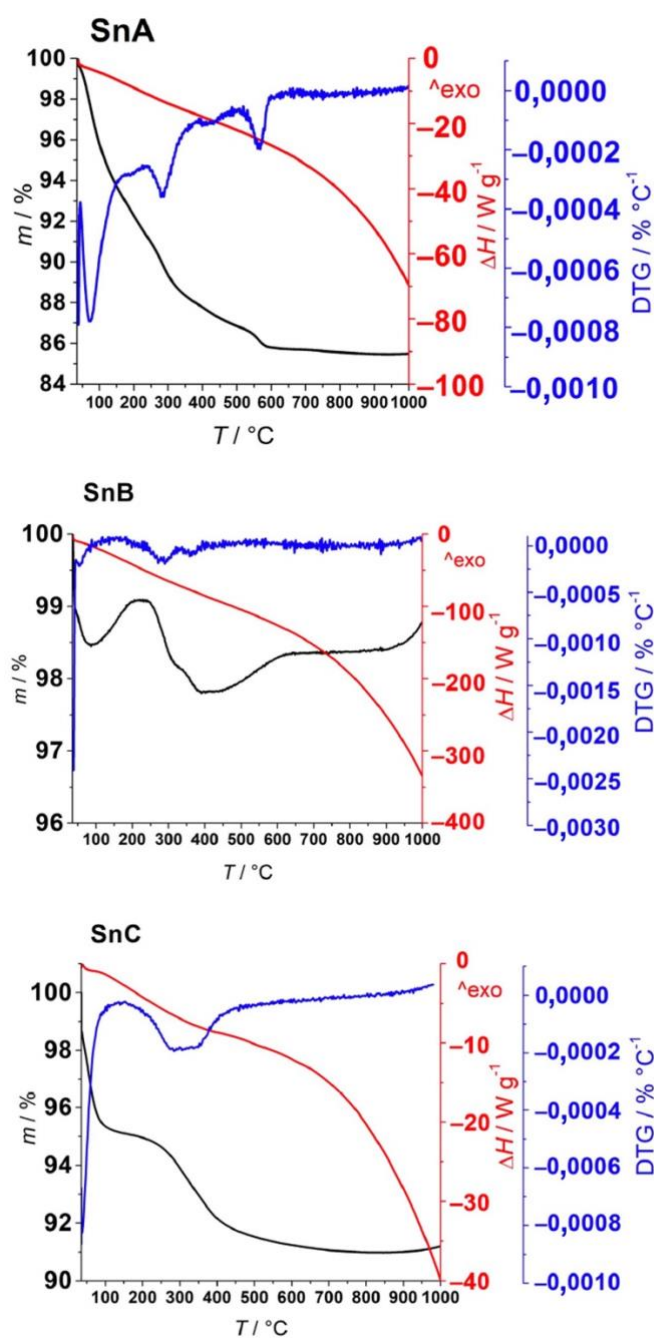
4.2.3. Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) triju nosača provedene su radi ispitivanja njihove toplinske stabilnosti i mehanizama termičke razgradnje. Na slici 35 prikazani su DSC signali (crvene krivulje), TGA krivulje (crne krivulje) i derivativna termogravimetrija, DTG (plave krivulje).

Toplinsko ponašanje i strukturalna evolucija nosača SnA–C jasno odražavaju utjecaj sintetskih i postsintetskih postupaka na njihova fizikalno-kemijska svojstva, ključna za primjenu u katalizi. Hidrotermalna sinteza značajno poboljšava početnu kristalnost SnO₂ te

osigurava uređeniju oksidnu strukturu u usporedbi s materijalima dobivenima isključivo sol-gel ili precipitacijskim metodama. Naknadno žarenje na povišenoj temperaturi, u ovom slučaju na 600 °C, dodatno unapređuje strukturni integritet uklanjanjem zaostalih hidroksilnih skupina i hlapljivih nečistoća, čime se dobiva materijal veće toplinske i kemijske stabilnosti. Najizraženiji egzotermni prijelaz u temperaturnom području između 500 i 600 °C ukazuje na strukturnu reorganizaciju i prijelaz nosača u toplinski stabilniju fazu.²²⁵

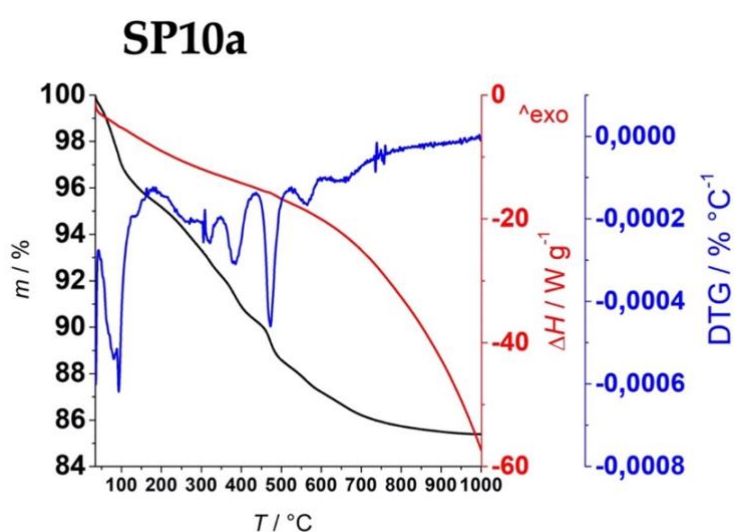
Termogravimetrijska analiza uzoraka SnA i SP10a (slika 36) ilustrira utjecaj prisutnosti platine na stabilnost matrice SnO₂. Uzorak SnA pokazuje jasno izražene stupnjeve gubitka mase na TGA krivulji te oštre DTG signale ispod 600 °C, koji se pripisuju uklanjanju fizisorbirane vode i površinskih hidroksilnih skupina. Nasuprot tome, uzorak SP10a pokazuje postupniji gubitak mase i šire DTG značajke, što upućuje na manje intenzivne toplinske prijelaze i poboljšanu toplinsku stabilnost. Manji ukupni gubitak mase i prigušeni DTG pikovi kod SP10a sugeriraju da prisutnost 10 mol% Pt mijenja površinsku kemiju nosača, vjerojatno putem snažnih interakcija metal-nosač i djelomične redukcije platine, što rezultira toplinski robusnijim katalitičkim sustavom. Istodobno, veći udio Pt dovodi do izraženijih toplinskih događaja u DTG profilu, koji se povezuju s površinski vezanim, hidroliziranim Pt vrstama, posebice Pt-O, Pt-Cl i Pt-OH kompleksima. Nastale PtOx vrste ne ugrađuju se u rešetku SnO₂, već se sidre na površinu i snažno reagiraju s hidroksilnim skupinama kositra, uzrokujući lokalne strukturne promjene i dodatne procese desorpcije ili razgradnje tijekom zagrijavanja.



Slika 35. TGA-DTG-DSC termogrami (crno-plavo-crvene krivulje) nosača SnA (gore), SnB (sredina) i SnC (dolje) snimljeni u atmosferi dušika do 1000 °C.

TGA krivulja uzorka SP10a pokazuje ukupni gubitak mase od približno 15 % u cijelom temperaturnom rasponu, što ukazuje na uklanjanje različitih hlapljivih komponenti. Najizraženiji početni gubitak mase javlja se ispod ~200 °C, s izraženim DTG maksimumom u području 80–150 °C i odgovarajućim širokim endotermnim signalom u DSC-u. Ovaj proces karakterističan je za desorpciju fizisorbirane i slabo vezane kemisorbirane vode s visoko

poroznih nanočestica SnO₂. U temperaturnom rasponu od ~200 do ~500 °C slijedi postupniji, ali kontinuirani gubitak mase, koji doprinosi dodatnih ~5–7 % ukupnog gubitka. U tom području DTG krivulja pokazuje više slabije izraženih pikova (npr. oko 250–300 °C i 350–400 °C), praćenih suptilnim endotermnim i egzotermnim DSC signalima. Ovi procesi pripisuju se razgradnji jače vezanih površinskih vrsta, uključujući dehidroksilaciju Sn–OH i Pt–OH skupina (uz oslobađanje vode) te razgradnju ili desorpciju zaostalih kloridnih vrsta podrijetlom iz prekursora H₂PtCl₆. Uočeni egzotermni događaji mogu se dodatno povezati s kristalizacijom ili strukturnom reorganizacijom amorfni PtOx vrsta u stabilnije oksidne faze.

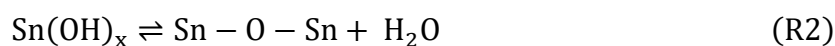
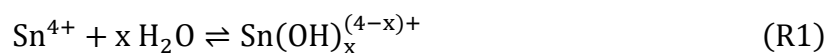


Slika 36. Termogrami termogravimetrijske analize (TGA - crna krivulja), derivativne termogravimetrije (DTG - plava krivulja) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC - crvena krivulja) za uzorak SP10a, snimljeni u atmosferi dušika do 1000 °C.

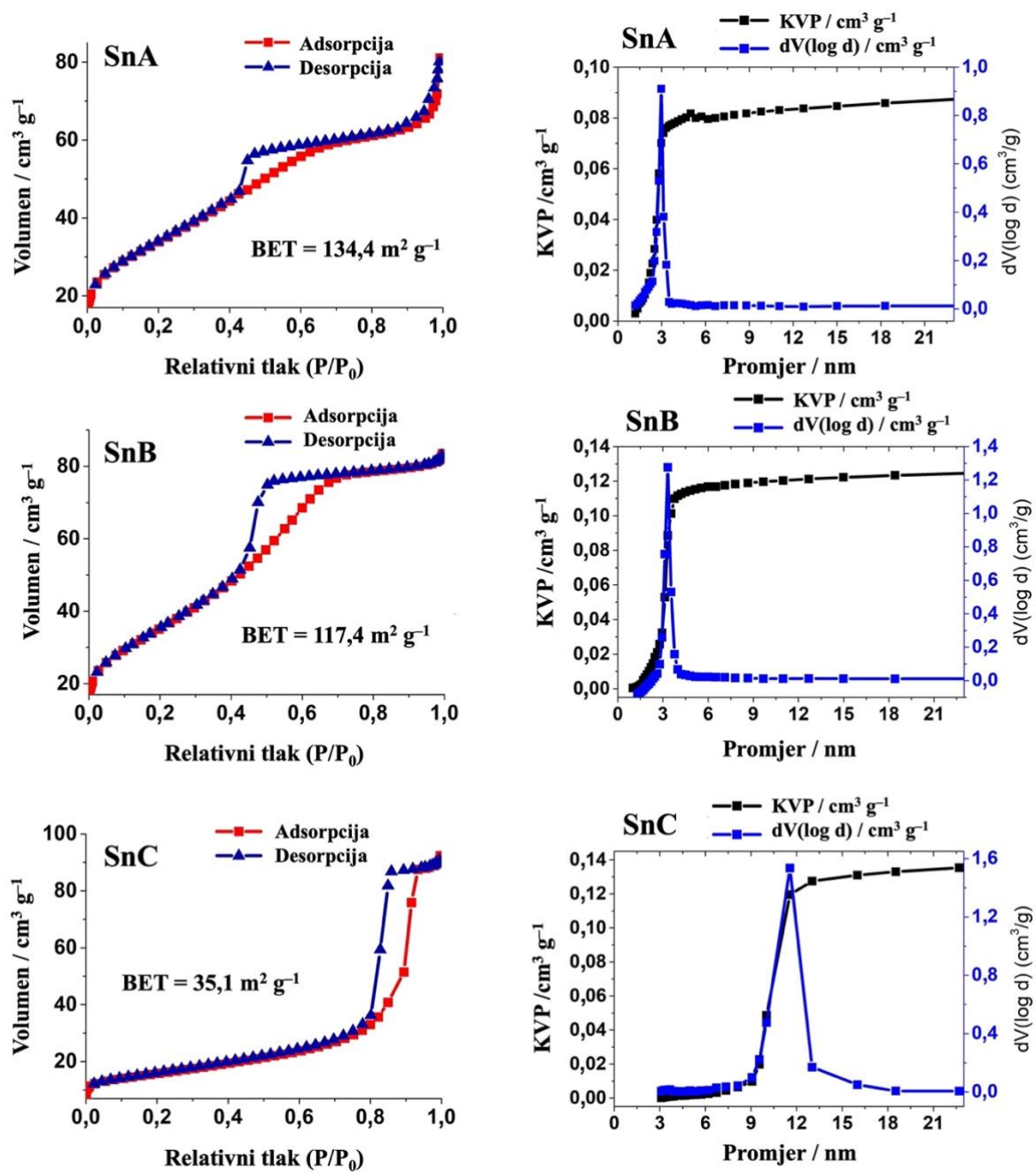
4.2.4. Rezultati porozimetrijskih mjerenja

Slika 37 prikazuje adsorpcijsko–desorpcijske izoterme dušika (N₂) i pripadajuće raspodjele veličina pora za nosače SnO₂ označene kao SnA, SnB i SnC, kao i njihove analoge Pt/SnO₂ – SP1a, SP1b i SP1c. Svi uzorci pokazuju izoterme tipa IV, karakteristične za mezoporozne materijale (promjer pora 2–50 nm), uz pojavu histereze zbog kapilarne kondenzacije pri srednjim relativnim tlakovima.²²⁶ Kod uzoraka SnC i SP1c opaža se histereza tipa H1, dok SnA, SnB, SP1a i SP1b pokazuju H2-tip histereze. H2-histerezne petlje obično se povezuju s kompleksnom arhitekturom pora, poput „ink-bottle” pora ili neuređenih mezoporoznih mreža s neujednačenom povezanošću i raspodjelom veličina pora, koje često nastaju agregacijom nerigidnih pločastih ili sferoidnih čestica.²⁰

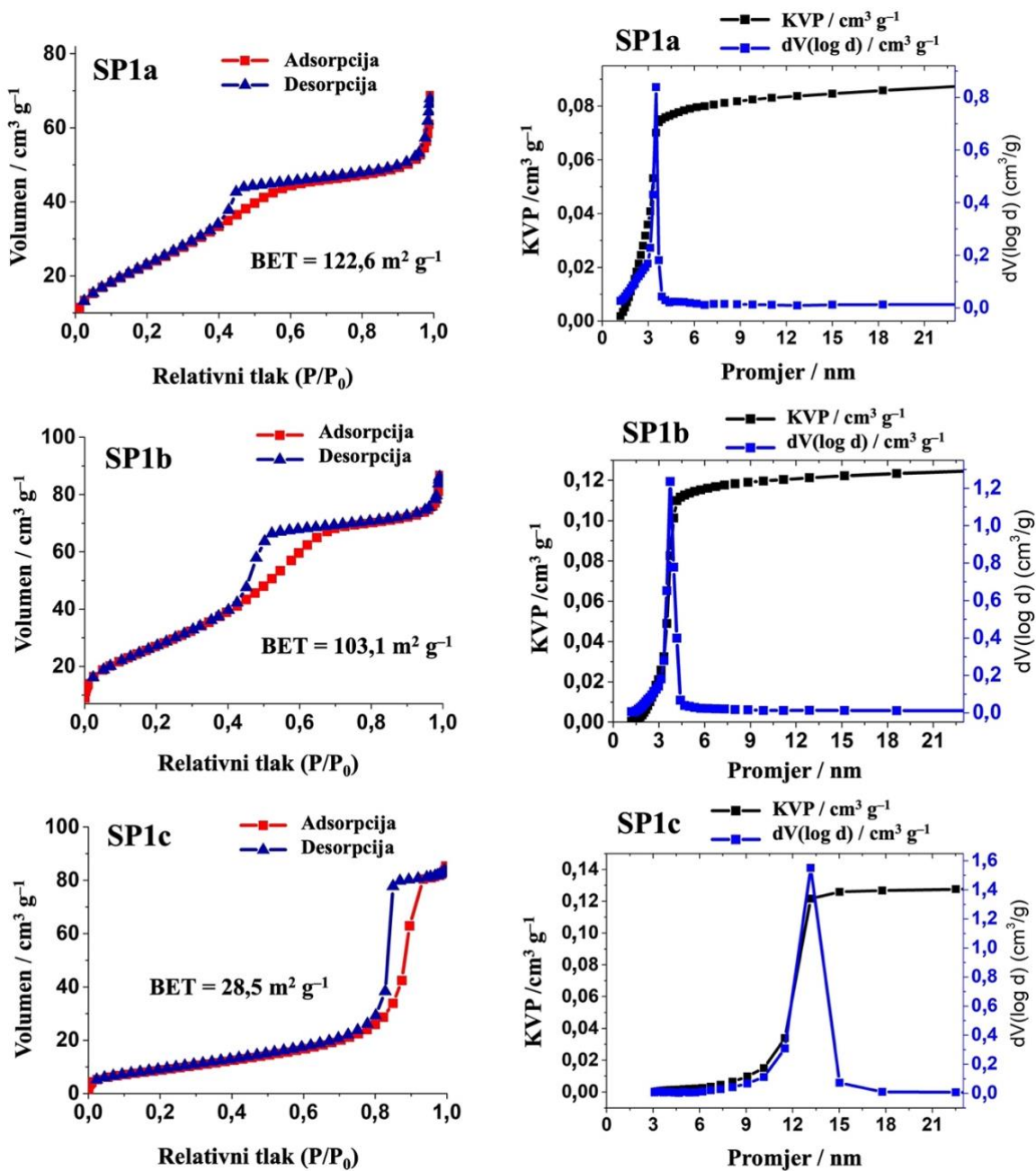
Uzorak SnA pokazuje najveći unos dušika i najvišu BET specifičnu površinu ($134,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), što ukazuje na dobro razvijenu mezoporoznu strukturu s uskom raspodjelom veličina pora centriranom oko 3,2 nm. Ova izražena mezoporoznost rezultat je međučestičnih prostora između uniformnih, približno 5 nm velikih nanokristala kasiterita, nastalih niskotemperaturnim, klorid-slobodnim precipitacijskim postupkom u vodenom mediju. SnA je pripremljen anionskom izmjenom, pri čemu se iz vodene otopine SnCl_4 uklanjaju kloridni ioni pomoću ionsko-izmjenjivačke smole. Ovaj postupak dovodi do brze pojave mliječno bijele koloidne suspenzije (unutar 20–30 min), što ukazuje na intenzivnu hidrolizu i naknadne reakcije olacije i oksolacije Sn(IV) vrsta, osobito u odsutnosti klorida koji inače stabilizira Sn^{IV} u otopini. Primarni korak hidrolize može se opisati reakcijom (R1), nakon čega slijede kondenzacijske reakcije prikazane u (R2):



Time nastaju mali, snažno hidratizirani Sn–oksoklasteri koji se agregiraju u nanokristalni SnO_2 (kasiterit), što su potvrdile XRD i STEM analize. Zbog niske temperature sinteze i vodenog okoliša, rast kristala je kinetički ograničen, pa se dobivaju kristaliti veličine oko 5 nm. Izostanak toplinske obrade sprječava njihovo znatno zgrušavanje, čime se očuva visoka disperzija i međučestične praznine, koje formiraju mezoporoznu mrežu bez uporabe strukturnih templata. H2-tip histereze upućuje na sužene ili „grlaste” pore nastale nasumičnim pakiranjem nanokristala.



Slika 37. nastavljaja se



Slika 37. Izoterme adsorpcije dušika (N_2) (crvena linija, kvadrati) i desorpcije (plava linija, trokuti) za nosače SnA–C i SP1a–c, zajedno s određenim BET površinama. Odgovarajuća raspodjela volumena pora daje informacije o poroznosti materijala.

Uzorak SnB također pokazuje mezoporozni karakter, ali s nešto nižom BET površinom ($117,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i raspodjelom veličina pora s maksimumom oko 3,4 nm, što ukazuje na sličnu, ali blago proširenu poroznu mrežu nakon autoklaviranja. Nasuprot tome, uzorak SnC, žaren na $600 \text{ }^\circ\text{C}$, pokazuje znatno manji unos dušika i drastično nižu BET površinu ($35,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), što odražava slabije razvijenu mezostrukturu. Raspodjela veličina pora kod SnC je šira i

pomaknuta prema većim promjerima (~8,5–9 nm), što upućuje na djelomični kolaps ili sinteriranje pora uslijed visokotemperaturne obrade.

Uvođenje platine hidrolizom H_2PtCl_6 pri 40 °C općenito dovodi do smanjenja specifične površine i promjena volumena pora kod svih nosača, pri čemu se zadržava tip IV izoterme s H_2 -histerezom. Uzorak SP1a ima BET površinu od 122,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, nešto nižu od SnA (134,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), što upućuje na djelomično začepljenje pora ili prekrivanje površine visoko dispergiranim PtNČ klasterima veličine oko 0,85 nm, uočenima STEM-om. Izoterma zadržava H_2 -tip histereze, uz blago suženje desorpcijske grane, što sugerira dodatno ograničenje mezoporozne mreže, dok raspodjela veličina pora ostaje centrirana oko 3,2 nm. Budući da je H_2PtCl_6 dodan bez uklanjanja klorida, u sustav se unose rezidualni kloridni ioni. Snažna interakcija Pt prekursora s hidratiziranom površinom SnO_2 , uz oksidacijske uvjete okoline, pogoduje nastanku visoko dispergiranih, hidratiziranih PtOx vrsta putem površinske hidrolize.

Kod uzorka SP1b, BET površina smanjuje se na 103,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ u odnosu na SnB (117,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), što je u skladu s djelomičnim prekrivanjem pora platinom. H_2 -histereza je i dalje prisutna, ali uža i pomaknuta prema nižim relativnim tlakovima, što ukazuje na manje ili suženije pore, vjerojatno kao posljedicu strukturnih reorganizacija tijekom hidrotermalne obrade i naknadne depozicije Pt. Raspodjela veličina pora i dalje je centrirana oko 3,2–3,4 nm, a snažna interakcija PtOx vrsta s nosačem omogućuje dobru disperziju platine čak i u prisutnosti rezidualnih klorida.

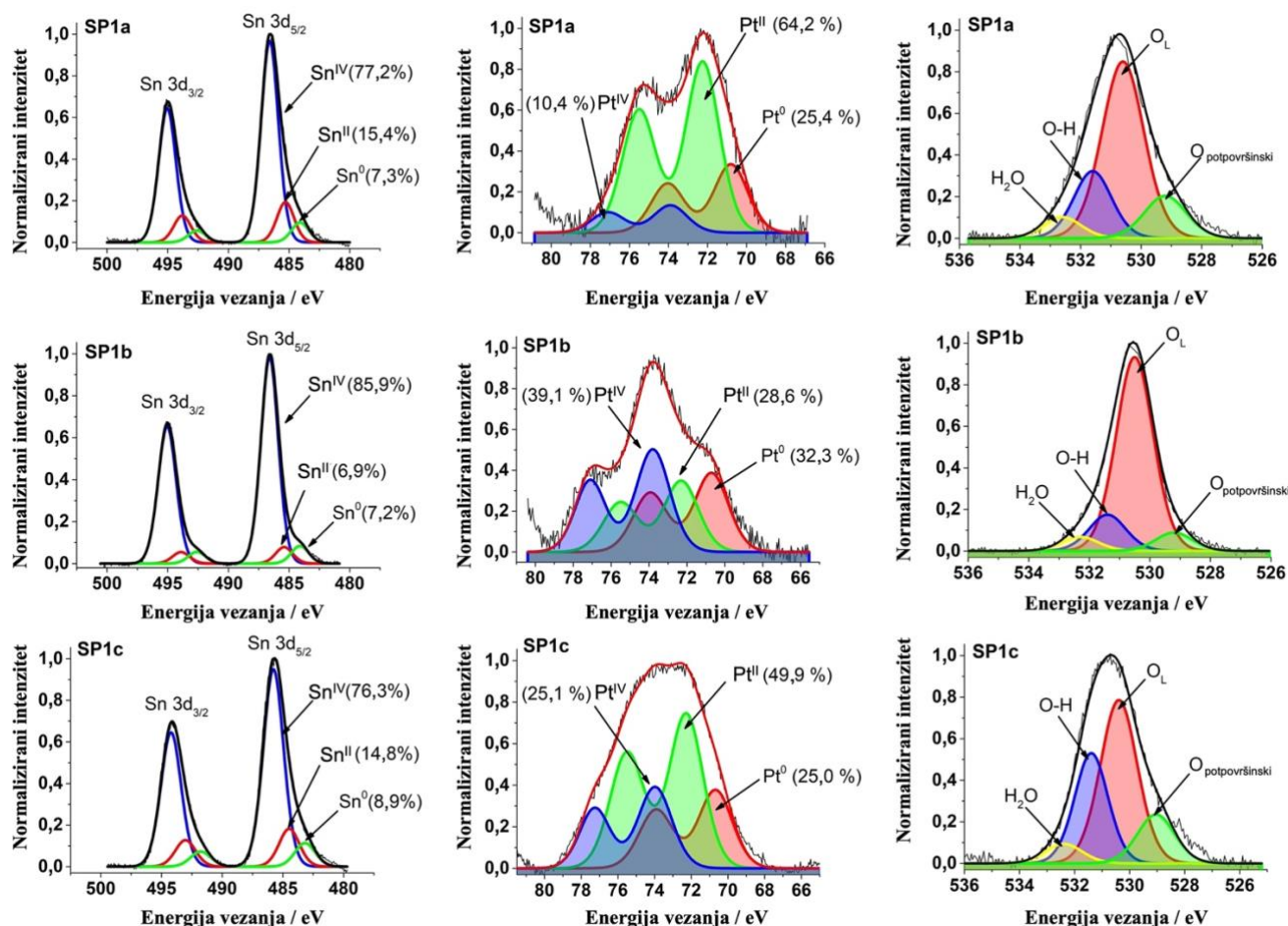
Uzorak SP1c pokazuje najizraženije promjene površinskih svojstava. Njegova BET površina dodatno se smanjuje na 28,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (u odnosu na 35,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ za SnC). Izoterma pokazuje širu histereznu petlju tipa H1 pri višim relativnim tlakovima ($P/P_0 > 0,6$), što upućuje na neuređeniji i manje uniforman mezoporozni sustav, nastao sinteriranjem kristalita i rastom zrna tijekom žarenja na 600 °C. Raspodjela veličina pora znatno se pomiče prema većim promjerima (10–15 nm), što odražava kolaps manjih pora i djelomičnu destrukciju mezoporoznosti. Posljedično, disperzija PtOx vrsta odvija se uglavnom na vanjskoj površini čestica, budući da je unutarnja mezoporozna struktura u velikoj mjeri izgubljena.

Zaključno, uvjeti sinteze presudno određuju mezoporoznu teksturu nosača SnO_2 . Uzorci SnA i SnB zadržavaju visoke specifične površine i ujednačenu mezoporoznost i nakon ugradnje platine, što ih čini pogodnima za učinkovitu disperziju aktivnih Pt vrsta. Uočene površinske promjene nakon uvođenja platine, uključujući blago smanjenje površine i moguće

suženje pora, odražavaju učinkovitu i homogenu disperziju ultrasitnih PtNČ na nosačima SnO₂.

4.2.5. Rezultati XPS mjerenja

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) korištena je za detaljno ispitivanje površinskog sastava i oksidacijskih stanja sintetiziranih uzoraka SP1a–c. Analizirane su obuhvatila Sn 3d i Pt 4f jezgrene razine te O 1s spektralne komponente, kako bi se karakterizirala kemijska okolina atoma i utjecaj različitih sintetskih i termičkih uvjeta na površinska svojstva nosača i platine. Slika 38 prikazuje primarne rezultate: lijevi panel sadrži Sn 3d spektre, srednji panel Pt 4f, a desni panel O 1s.



Slika 38. XPS spektri uzoraka SP1a–c, mjereni oko osnovnih razina Sn 3d (lijevi panel), Pt 4f (srednji panel) i O1s (desni panel).

U Sn 3d spektrima identificirana su tri spin-orbitalna dubleta, koja odgovaraju različitim oksidacijskim stanjima kositra: Sn⁰, Sn^{II} i Sn^{IV}. Dominantni signal potječe od Sn^{IV} (SnO₂), s

vrhom $3d_{5/2}$ oko 486 eV i vrhom $3d_{3/2}$ pomaknutim za 8,5 eV prema višoj energiji vezanja, što je u skladu s literaturnim vrijednostima za kasiterit. Dekonvolucija spektra omogućuje određivanje relativnog udjela svake vrste Sn, a rezultati su prikazani u tablici 10. Pt 4f spektri srednjeg panela otkrivaju numerički dekonvoluirane dublete dodijeljene Pt^0 , Pt^{II} i Pt^{IV} .

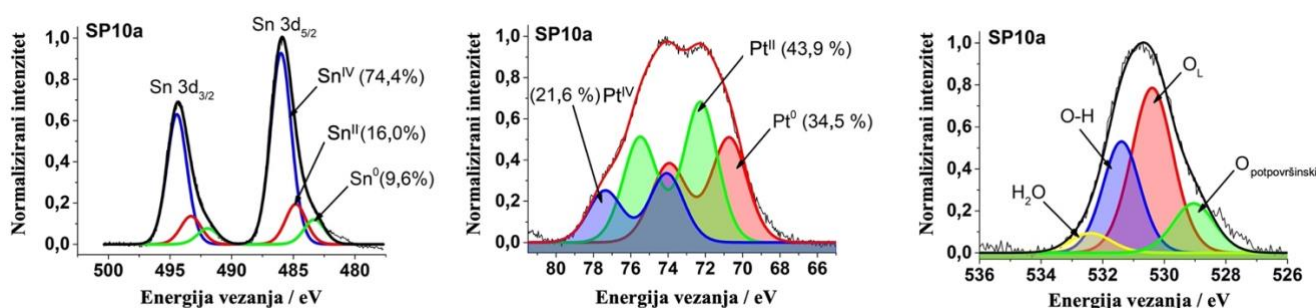
Tablica 10. Položaji vrhova i relativni udjeli (%) Pt^{IV} , Pt^{II} , Pt^0 , Sn^{IV} , Sn^{II} i Sn^0 u sintetiziranim uzorcima SP1a, SP1b, SP1c i SP10a, na temelju dekonvoluiranih Pt 4f i Sn 3d spektara.

Uzorak	Elektronska konfiguracija	Energija vezanja / eV	Pt / %	Elektronska konfiguracija	Energija vezanja / eV	Sn / %
SP1a	$Pt^{IV} 4f_{5/2}$	77,1	$Pt^{IV} / 0$	$Sn^{IV} 3d_{3/2}$	495,2	$Sn^{IV} / 77,2$
	$Pt^{IV} 4f_{7/2}$	73,9		$Sn^{IV} 3d_{5/2}$	486,6	
	$Pt^{II} 4f_{5/2}$	75,3	$Pt^{II} / 35,3$	$Sn^{II} 3d_{3/2}$	493,8	$Sn^{II} / 15,4$
	$Pt^{II} 4f_{7/2}$	72,1		$Sn^{II} 3d_{5/2}$	485,3	
	$Pt^0 4f_{5/2}$	74,0	$Pt^0 / 64,7$	$Sn^0 3d_{3/2}$	492,6	$Sn^0 / 7,4$
	$Pt^0 4f_{7/2}$	70,7		$Sn^0 3d_{5/2}$	484,1	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP1b	$Pt^{IV} 4f_{5/2}$	77,1	$Pt^{IV} / 39,1$	$Sn^{IV} 3d_{3/2}$	495,1	$Sn^{IV} / 85,9$
	$Pt^{IV} 4f_{7/2}$	73,8		$Sn^{IV} 3d_{5/2}$	486,6	
	$Pt^{II} 4f_{5/2}$	75,5	$Pt^{II} / 28,6$	$Sn^{II} 3d_{3/2}$	493,9	$Sn^{II} / 7,2$
	$Pt^{II} 4f_{7/2}$	72,3		$Sn^{II} 3d_{5/2}$	485,4	
	$Pt^0 4f_{5/2}$	74,0	$Pt^0 / 32,3$	$Sn^0 3d_{3/2}$	492,6	$Sn^0 / 6,9$
	$Pt^0 4f_{7/2}$	70,7		$Sn^0 3d_{5/2}$	484,1	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP1c	$Pt^{IV} 4f_{5/2}$	77,3	$Pt^{IV} / 25,1$	$Sn^{IV} 3d_{3/2}$	494,2	$Sn^{IV} / 76,3$
	$Pt^{IV} 4f_{7/2}$	74,0		$Sn^{IV} 3d_{5/2}$	485,8	
	$Pt^{II} 4f_{5/2}$	75,5	$Pt^{II} / 49,9$	$Sn^{II} 3d_{3/2}$	493,1	$Sn^{II} / 14,8$
	$Pt^{II} 4f_{7/2}$	72,3		$Sn^{II} 3d_{5/2}$	484,5	
	$Pt^0 4f_{5/2}$	73,9	$Pt^0 / 25,0$	$Sn^0 3d_{3/2}$	491,8	$Sn^0 / 8,9$
	$Pt^0 4f_{7/2}$	70,7		$Sn^0 3d_{5/2}$	483,2	
	Pt 4f	eV	Pt / %	Sn 3d	eV	Sn / %
SP10a	$Pt^{IV} 4f_{5/2}$	77,3	$Pt^{IV} / 21,6$	$Sn^{IV} 3d_{3/2}$	494,2	$Sn^{IV} / 74,4$
	$Pt^{IV} 4f_{7/2}$	74,0		$Sn^{IV} 3d_{5/2}$	485,8	
	$Pt^{II} 4f_{5/2}$	75,5	$Pt^{II} / 43,0$	$Sn^{II} 3d_{3/2}$	493,1	$Sn^{II} / 16,0$
	$Pt^{II} 4f_{7/2}$	72,3		$Sn^{II} 3d_{5/2}$	484,5	
	$Pt^0 4f_{5/2}$	73,9	$Pt^0 / 34,5$	$Sn^0 3d_{3/2}$	491,8	$Sn^0 / 9,6$
	$Pt^0 4f_{7/2}$	70,7		$Sn^0 3d_{5/2}$	483,2	

Vrhovi Pt 4f_{7/2} locirani su oko 70,7 eV (Pt⁰), 72,3 eV (Pt^{II}) i 74,0 eV (Pt^{IV}), dok je razlika između 4f_{7/2} i 4f_{5/2} konstantna, približno 3,3 eV, što potvrđuje literaturnu kompatibilnost s oksidima platine. Dekonvolucija spektra omogućuje procjenu udjela različitih oksidacijskih stanja Pt na površini, što je ključno za razumijevanje interakcije između platine i reducibilnog nosača SnO₂. Analiza SP10a, uzorka s višim sadržajem platine, dodatno je prikazana na slici 39, naglašavajući utjecaj koncentracije platine na površinsku kemiju. O 1s spektri (desni panel) otkrivaju četiri glavne komponente: kisik u rešetki SnO₂ (O_L) na ~530,5 eV, hidroksilne skupine (O–H) na ~531,5 eV, fizikalno adsorbiranu vodu (H₂O) na ~532,5 eV te kisik ispod površine (~529,0 eV). Relativni udjeli ovih komponenti jasno odražavaju utjecaj sintetskih i termičkih tretmana na površinski sastav, gustoću defekata i prisutnost kisikovih praznina, što je ključno za katalitičku aktivnost.²²⁷ Prosječna oksidacijska stanja (POS) Pt i Sn, izračunata na temelju XPS analiza, navedena su u tablici 11.

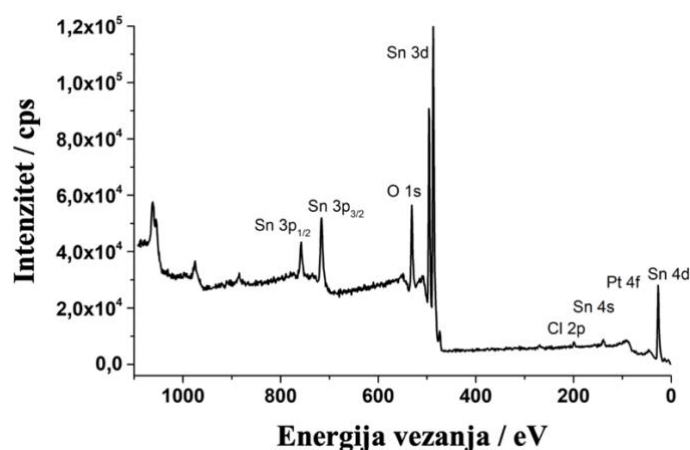
Tablica 11. Prosječno oksidacijsko stanje kositra (Sn) i platine (Pt) određeno iz rezultata XPS-a.

Uzorak	POS Sn	POS Pt
SP1a	3,40	1,70
SP1b	3,58	2,14
SP1c	3,35	2,00
SP10a	3,30	1,74

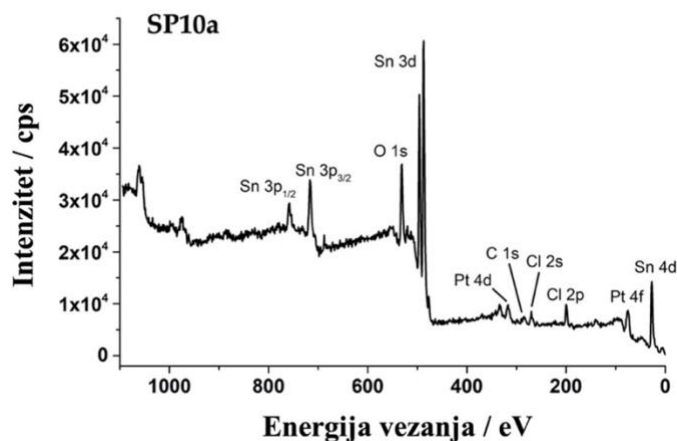


Slika 39. XPS spektri uzorka SP10a, mjereni oko osnovnih razina Sn 3d (lijevi panel), Pt 4f (srednji panel) i O1s (desni panel).

Elementna analiza pokazala je da katalizatori ne sadrže ugljik, što potvrđuje odsutnost C 1s signala na slici 40 i slab C 1s signal na slici 41. To ukazuje na to da nečistoće ili potporni materijali na bazi ugljika ne doprinose uočenoj katalitičkoj aktivnosti, što dodatno naglašava čistoću nosača SnO₂ i isključivu ulogu PtNČ u pokretanju katalitičkog procesa.



Slika 40. Pregled XPS spektra uzorka SP1a koji prikazuje elementni sastav i kemijska površinska stanja. Količina klora procijenjena je na ~2 mol%.

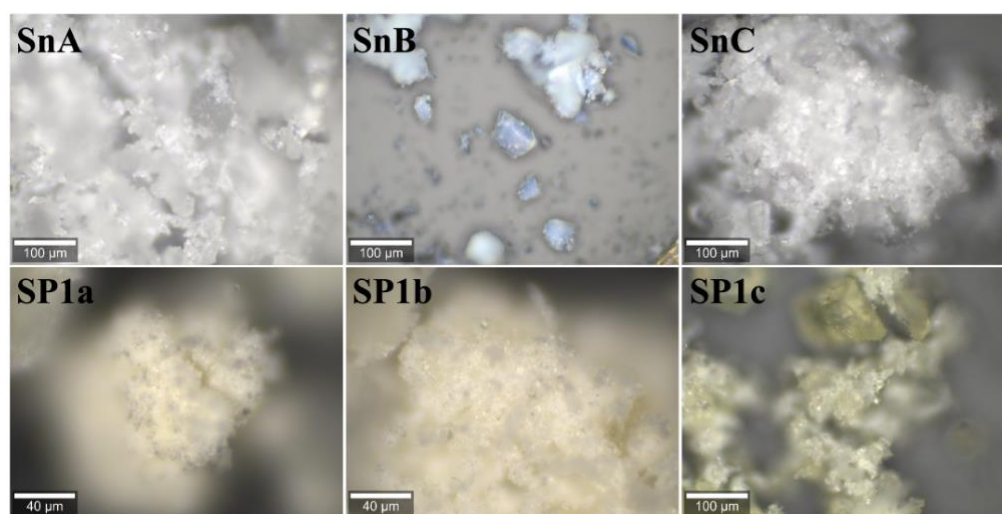


Slika 41. Pregled XPS spektra uzorka SP10a koji prikazuje elementarni sastav i kemijska površinska stanja. Količina Cl procijenjena je na ~10 mol%.

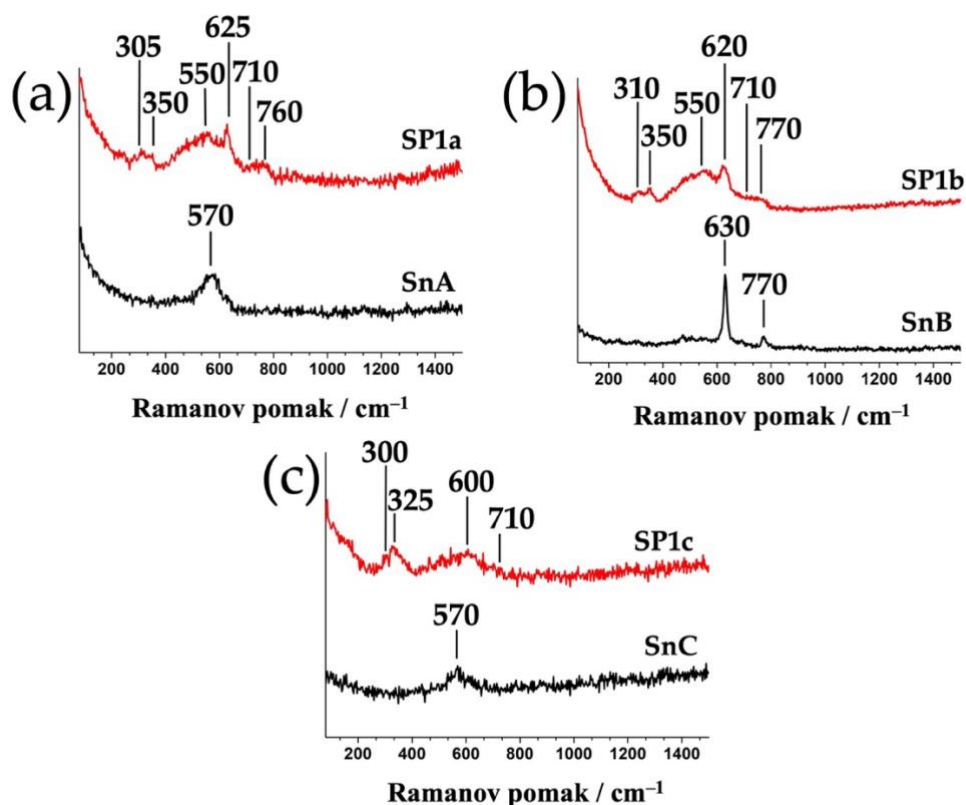
4.2.6. Rezultati Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija primijenjena je za analizu strukturnih značajki nosača SnO_2 i uzoraka Pt/SnO_2 (slika 42). Spektri prikazani na slici 43 pokazuju da nakon uvođenja 1 mol% Pt svi uzorci iskazuju značajno širenje Ramanovih vrpca, što upućuje na povećani stupanj površinskog i rešetkastog poremećaja. Ovo širenje jasno ukazuje na snažnu interakciju platinskih vrsta s površinom SnO_2 , koja dovodi do lokalnih perturbacija simetrije rešetke i vjerojatnog stvaranja površinskih defekata. Posebno se u svim Pt-opterećenim uzorcima pojavljuju široke i slabo izražene vrpce u području $250\text{--}350\text{ cm}^{-1}$,²²⁸ koje nisu predviđene teorijom grupa za idealnu kasiteritnu strukturu, već se pripisuju površinski induciranom

poremećaju ili vibracijama platinskih vrsta. Vrpca oko 330 cm^{-1} povezuje se s istežanjem Pt–Cl veza, koje potječu od hidroliziranih Pt-kompleksa, što je dodatno potvrđeno povećanim intenzitetom tog pojasa u uzorku SP10a s 10 mol% Pt (slika 44). Slaba vrpca u području $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ pripisana je Pt–O vibracijama te postupno nestaje nakon žarenja, što upućuje na povećanje kristalnosti i uklanjanje amorfnih ili hidratiziranih površinskih vrsta. Istodobno su prisutni i karakteristični vibracijski modovi rešetke SnO_2 , uključujući simetrični mod A_{1g} oko $620\text{--}635\text{ cm}^{-1}$ i asimetrični mod B_{2g} oko $745\text{--}760\text{ cm}^{-1}$, koji su u uzorcima SP1a i SP1b blago iskrivljeni, što potvrđuje interakciju Pt vrsta sa matricom SnO_2 .²²⁹ Toplinska obrada, kao u uzorku SnC, dovodi do poboljšanja kristalnosti i relaksacije površinskog napreznja, što se može očitovati smanjenom Ramanovom osjetljivošću pojedinih modova uslijed rasta zrna. Nasuprot tome, uzorak SnB zadržava relativno visoku kristalnost uz istodobnu prisutnost površinskih defekata, što pojačava lokalnu Ramanovu aktivnost. Uočeni pomaci položaja vrhova među različitim uzorcima dosljedni su modelu ograničenja fonona te odražavaju razlike u veličini kristalita, rešetkastom napreznju i lokalnom kemijskom okruženju.



Slika 42. Vizualni prikaz nosača i uzoraka koji su analizirani Ramanovom spektroskopijom i prikazani na slici 43.



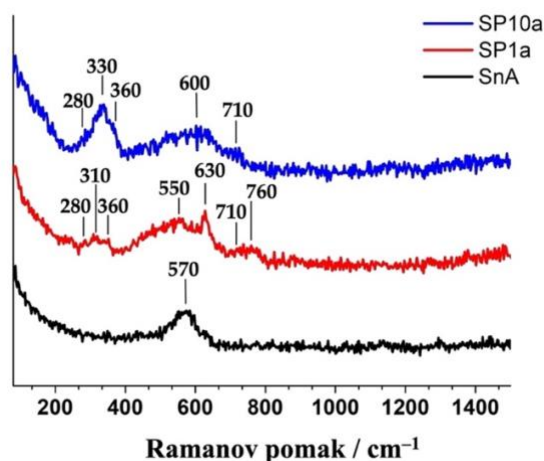
Slika 43. Ramanovi spektri (pobuda na 532 nm) za nosače i uzorke: (a) SnA i SP1a, (b) SnB i SP1b, te (c) SnC i SP1c.

Korelacija između XPS specijacije kisika i Ramanove spektroskopije dodatno pojašnjava utjecaj termičke obrade. SP1a, uzorak bez termičkog tretmana, pokazuje širok i slab A_{1g} vrh u Raman spektru ($\sim 630 \text{ cm}^{-1}$), što ukazuje na nisku kristalnost i visoki strukturni poremećaj. Niskofrekventno raspršenje dodatno sugerira visoku gustoću površinskih defekata i kisikovih praznina, što je u skladu sa značajnom prisutnošću O–H i H_2O komponenti u O 1s XPS spektru. SP1b, nakon hidrotermalne obrade, pokazuje bolje definirani A_{1g} vrh i smanjen osnovni šum, što odražava restrukturiranje rešetke SnO_2 i smanjenje površinskih hidroksilnih skupina, dok se udio O_L povećava. SP1c, žaren na $600 \text{ }^\circ\text{C}$, pokazuje najoštriji i najintenzivniji A_{1g} vrh, što potvrđuje visoku kristalnost i gotovo potpuno uklanjanje površinskih hidroksilnih skupina, što se reflektira u XPS spektrima smanjenim udjelom O–H i H_2O .

Uzorak SnA (crna krivulja) služi kao referenca za 'gole' nanočestice SnO_2 veličine oko 5 nm, s velikom specifičnom površinom ($\sim 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i prosječnim promjerom pora od približno 3,2 nm. Uzorci SP1a i SP10a predstavljaju SnO_2 opterećen s 1, odnosno 10 mol% Pt, pri čemu je platina uvedena hidrolizom H_2PtCl_6 u vodenom mediju pri niskoj temperaturi ($37 \text{ }^\circ\text{C}$). Platina je prisutna u obliku PtOx vrsta veličine oko 0,85 nm na površini, uz manji

doprinos Pt^0 i rezidualnih kloridnih vrsta iz prekursora. Ramanov spektar SnA karakterizira dominantna i relativno uska vrpca oko 570 cm^{-1} , koja se nedvojbeno pripisuje vibracijskom modu A_{1g} kasiteritnog SnO_2 . Iako se ovaj mod u čistom SnO_2 obično pojavljuje oko 630 cm^{-1} , izražen pomak prema nižim valnim brojevima i proširenje u SP1a posljedica su efekta ograničenja fonona i doprinosa površinskih vibracija, povezanih s velikom površinom i poroznošću materijala. Time se vrpca na 570 cm^{-1} potvrđuje kao karakteristična za nanokristalnu strukturu SnO_2 .

Spektri uzoraka SP1a i SP10a, u usporedbi s referentnim SnA, pokazuju niz dodatnih vrpca i pomaka koji se mogu pripisati prisutnosti platine u oksidiranim oblicima (PtO_x) i rezidualnim kloridnim vrstama. Vrpce u području oko $280, 310\text{--}330$ i 360 cm^{-1} u uzorcima SP1a i SP10a snažno upućuju na vibracije Pt–Cl veza, a vjerojatno i na savojne Pt–O vibracije. Prekursor H_2PtCl_6 lako se hidrolizira, što dovodi do stvaranja različitih kloroplatinata, adsorbiranih klorida na površini Pt^0 ili PtO_x te potencijalno kloridno premoštenih platinskih kompleksa. Raspon od 280 do 360 cm^{-1} dobro se podudara s literaturnim vrijednostima za Pt–Cl vibracije u različitim koordinacijskim okruženjima platine. Prisutnost više razlučivih vrpca upućuje na raznolikost Pt–Cl interakcija ili geometrija kompleksa na površini, dok razlike u položaju i intenzitetu vrpca između SP1a i SP10a, osobito izraženija vrpca na 330 cm^{-1} u SP10a, odražavaju razlike u specijaciji i koncentraciji kloridnih PtO_x vrsta uslijed različitog udjela platine.



Slika 44. Ramanovi spektri nanočestica SnO_2 (uzorak SnA) i Pt/SnO_2 (uzorci SP1a i SP10a).

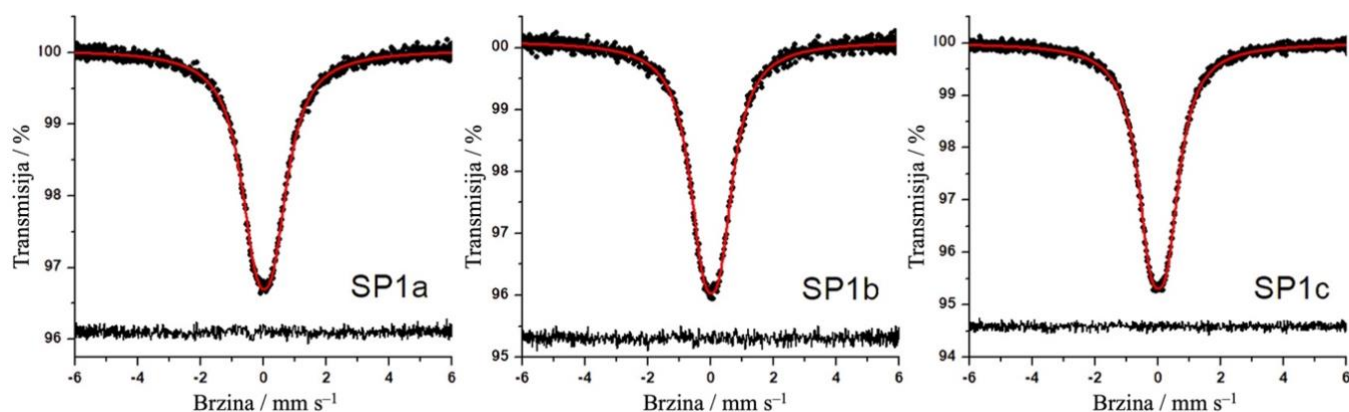
Područje oko 550 cm^{-1} u SP1a i oko 600 cm^{-1} u SP10a pokazuje preklapanje intrinzičnog A_{1g} moda SnO_2 (570 cm^{-1} u SnA) s dodatnim doprinosom Pt–O vibracija unutar PtO_x vrsta.

Poznato je da platinski oksidi, osobito PtO₂, pokazuju Ramanove vrpce u području 500–800 cm⁻¹, s istaknutim značajkama oko 590–600 cm⁻¹. Šira značajka oko 550 cm⁻¹ u SP1a sugerira neuređeniju PtOx fazu ili jače preklapanje sa SnO₂ vrpcom, dok oštiri i izraženiji pojas oko 600 cm⁻¹ u SP10a upućuje na prisutnost bolje definiranih i djelomično kristaliziranih PtOx domena pri većem opterećenju platinom.

Pojava vrpce oko 630 cm⁻¹ u uzorku SP1a, osobito izražene u odnosu na njezinu slabu ili odsutnu prisutnost u SnA, ukazuje na povećanu kristalnost kasiteritne faze SnO₂. To sugerira da prisutnost platine, čak i pri niskotemperaturnoj hidrolizi, može potaknuti djelomičnu rekristalizaciju ili poboljšanje reda u SnO₂ matrici, pri čemu platina može djelovati kao katalizator rasta kristala, pomičući efekt ograničenja fonona prema ponašanju bližem rasutom materijalu. Konačno, visokofrekventna vrpca oko 710 cm⁻¹ u uzorku SP10a posebno je značajna jer se najvjerojatnije pripisuje međufaznim Pt–O–Sn vibracijama na granici između PtNČ i nanočestica SnO₂. Ova vrpca prisutna je i u SP1a, ali kao dio vrlo širokog pojasa oko 760 cm⁻¹, zbog čega je slabije razlučiva. Iako se taj široki pojas može djelomično povezati i s intrinzičnim vibracijama SnO₂ ili pojačanim modom B_{2g} uslijed poboljšane kristalnosti, činjenica da se pojavljuje isključivo u uzorcima koji sadrže platinu snažno podupire pripisivanje Pt–O–Sn međufaznim vezama.

4.2.7. Rezultati ¹¹⁹Sn Mössbauerovih spektroskopije

¹¹⁹Sn Mössbauerova spektroskopija korištena je za detaljnu analizu oksidacijskog stanja kositra i njegovog lokalnog koordinacijskog okruženja u uzorcima SP1a, SP1b i SP1c (slika 45). Spektri pokazuju dominantni, široki apsorpcijski vrh centriran oko 0 mm s⁻¹, što je karakteristično za Sn^{IV} u kristalnoj strukturi SnO₂. Uočeni spektarski signali ne ukazuju na prisutnost drugih oksidacijskih stanja kositra, poput Sn^{II} ili metalnog Sn⁰, što potvrđuje homogenu fazu SnO₂ u svim uzorcima. Široki vrh može se modelirati kao simetrični kvadrupolni dublet, pri čemu nenulto kvadrupolno razdvajanje odražava asimetriju oktaedarskog okruženja SnO₆ unutar rutila tipa SnO₂.²¹²



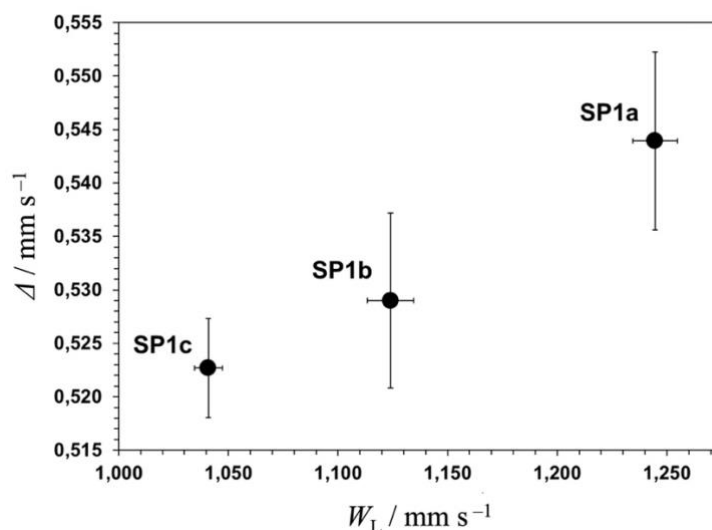
Slika 45. Mössbauerovi spektri (točke) uzoraka SP1a–c ^{119}Sn na sobnoj temperaturi zajedno s omotnicom (puna linija) prilagođenog kvadrupolnog dubleta. Preostali dio prilagodbe spektra prikazan je ispod krivulje.

Parametri izvedeni iz ^{119}Sn Mössbauerovih spektara, uključujući izomerni pomak (δ), kvadrupolno razdvajanje (Δ) i širinu linije (W_L), prikazani su u tablici 12. Normalizirani hi-kvadrat prilagodbe (χ_n^2) korišten je kao mjera kvalitete spektralne prilagodbe. Izomerni pomak izražen je u odnosu na referentni uzorak SnO_2 . Brojevi navedeni u zagradama predstavljaju standardnu pogrešku prilagodbe (1σ) u posljednjoj značajnoj znamenki. Izomerni pomak veći od nule sugerira nešto veću gustoću elektrona na 5s orbitalama Sn^{IV} u usporedbi s referentnim mikrokristalnim SnO_2 . Uzorak SP1c, koji pokazuje najveću kristalnost, karakteriziran je parametrima kvadrupolnog razdvajanja i širine linije usporedivima s onima zabilježenima za mikrokristalni SnO_2 ²¹² i s rezultatima nedavnih istraživanja Pt/ SnO_2 katalizatora pripremljenih mikrovalnom sintezom.²²

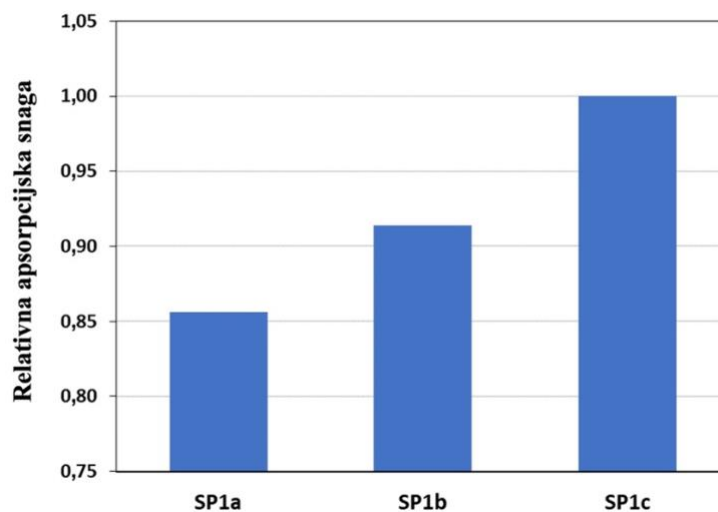
Analiza spektarskih parametara pokazuje jasnu korelaciju između kristalnosti uzoraka i kvadrupolnog razdvajanja. U uzorcima s nižom kristalnošću, kao što su SP1a i SP1b, kvadrupolno razdvajanje i širina linije povećavaju se, što ukazuje na veću lokalnu asimetriju SnO_6 oktaedra, uzrokovanu strukturnim defektima i prisutnošću površinskih poremećaja. Sličan trend opažen je i za izomerni pomak, pri čemu niži stupanj kristalnosti rezultira manjim homogenitetom elektronske gustoće oko Sn^{IV} centara (slika 46, tablica 12).

Tablica 12. Vrijednosti Mössbauerovog parametra ^{119}Sn na sobnoj temperaturi dobivene prilagođavanjem spektara prikazanih na slici 45.

Uzorak	χ_n^2	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$W_L / \text{mm s}^{-1}$
SP1a	1,11	0,023(2)	0,544(8)	1,24(1)
SP1b	0,93	0,021(2)	0,529(8)	1,12(1)
SP1c	1,01	0,014(1)	0,523(5)	1,041(6)



Slika 46. Korelacija između dobivenih vrijednosti Mössbauerovog kvadrupolnog razdvajanja ^{119}Sn i W_L parametar širine linije u uzorcima SP1a, SP1b i SP1c.



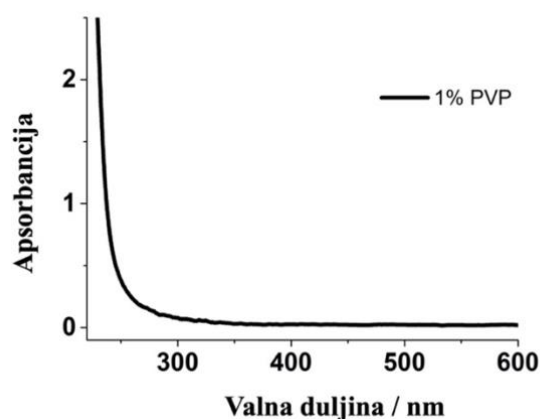
Slika 47. Relativna apsorpcijska snaga (definirana kao Mössbauerovo spektralno područje normalizirano na osnovnu liniju i primijenjenu masu uzorka), izražena u odnosu na uzorak SP1c, za uzorke SP1a-c, izračunato iz Mössbauerovih spektara prikazanih na slici 45.

Minimalne razine prijenosa spektra dodatno potvrđuju ovu korelaciju: uzorci s nižom kristalnošću pokazuju smanjenje Mössbauerovog efekta u usporedbi s SP1c. Kako bi se kvantificirao ovaj učinak, definirana je „jačina apsorpcije“ kao Mössbauerovo spektralno područje normalizirano na masu uzorka i osnovnu liniju. Izražavanjem u odnosu na SP1c, jasno se uočava trend smanjenja apsorpcije sa smanjenjem kristalnosti (slika 47). Ovi podaci ukazuju na promjene vibracijskog stanja Sn^{IV} iona povezane sa stupnjem kristalnosti: uzorci s nižom kristalnošću pokazuju manji udio iona „bez trzaja“, što naglašava osjetljivost lokalne strukture SnO_2 na nanokristalnu veličinu i strukturne defekte.

Rezultati Mössbauerove analize nadopunjuju prethodne karakterizacije XPS-om i Ramanovom spektroskopijom. Dok XPS detektira prisutnost Sn^{II} i Sn^0 u površinskom sloju, Mössbauerova spektroskopija, koja osjetljivo prati cijeli volumen čestica, pokazuje odsutnost ovih oksidacijskih stanja u unutarnjem dijelu čestica, što potvrđuje da su eventualne redukcije ili površinske varijacije ograničene na vanjski sloj. Ovakva površinska specijacija ključna je za katalitičku funkciju Pt/ SnO_2 , jer interakcije platine s reducibilnim nosačem SnO_2 mogu olakšati prijenos elektrona i stabilizirati aktivne vrste PtOx, čak i u odsutnosti metalnih PtNČ u dubini čestica.

4.2.8. Rezultati katalitičkih mjerenja

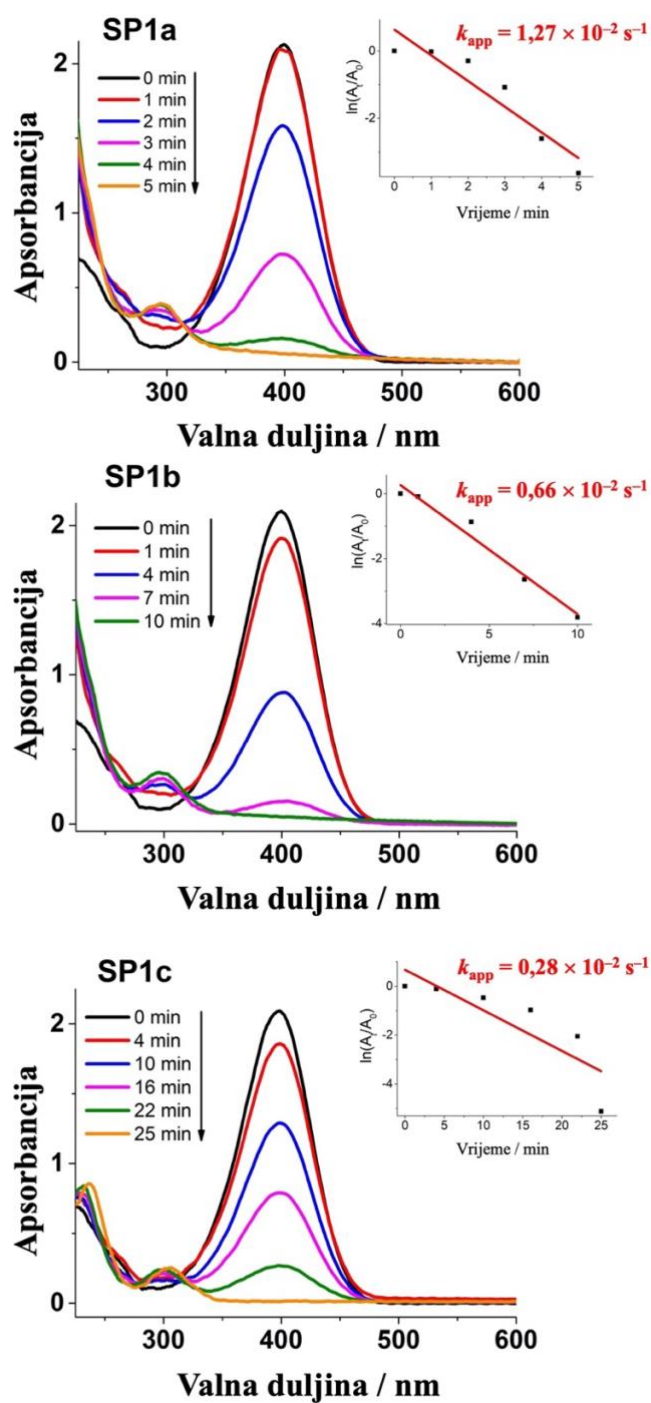
Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol ispitana je u prisutnosti viška NaBH_4 za sva tri Pt/ SnO_2 uzorka radi usporedbe njihove kinetike i stabilnosti. Referentni nosač SnO_2 bez platine ne pokazuje katalitičku aktivnost (slika 48), što potvrđuje da SnO_2 ima isključivo ulogu nosača, dok su oksidirane vrste platine nužne za aktivaciju redukcijskog sredstva i prijenos elektrona na 4-NP. Svi uzorci koji sadrže platinu pokazuju izraženu katalitičku aktivnost, pri čemu su uočene jasne razlike u brzini reakcije ovisno o načinu pripreme i obradi katalizatora (slika 49). Među njima se kao najučinkovitiji ističe uzorak SP1a, s najvećom prividnom konstantom brzine reakcije $k_{\text{app}} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Njegova superiorna aktivnost pripisuje se boljoj disperziji PtNČ u odnosu na autoklavirane uzorke SP1b i SP1c, kod kojih je za postizanje stabilne disperzije u otopini bila potrebna primjena polivinilpirolidona (PVP).²³⁰ Kontrolni eksperimenti potvrđuju da PVP, korišten kao stabilizator u pojedinim uzorcima, ne utječe na katalitičku redukciju 4-NP niti interferira s UV-Vis spektroskopskim praćenjem reakcije (slika 50).



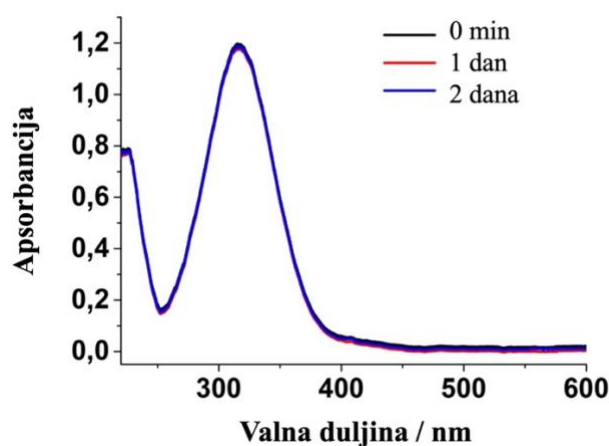
Slika 48. UV-Vis spektar 1%-tne otopine PVP-a.

Usporedba površinskih svojstava pokazuje da SP1a, među tri ispitivana katalizatora, ima najveću specifičnu površinu i najmanji prosječni promjer pora, što osigurava veći broj dostupnih aktivnih mjesta i učinkovitiji prijenos mase. Ova kombinacija strukturnih značajki izravno se odražava u njegovoj superiornoj katalitičkoj aktivnosti. Posebno je važno istaknuti da se visoka učinkovitost postiže unatoč odsutnosti metalnog Pt⁰, čime se potvrđuje funkcionalnost oksidiranih Pt vrsta. Pt^{II} i Pt^{IV} vrste usidrene na površini SnO₂ olakšavaju prijenos elektrona s redukcijskog sredstva NaBH₄ na 4-NP, pri čemu ključnu ulogu ima reducibilna, poluvodička priroda SnO₂, kao i prisutnost kisikovih praznina i površinskih hidroksilnih skupina. Ovi rezultati u skladu su s prethodnim istraživanjima koja naglašavaju katalitičku važnost oksidiranih Pt vrsta, osobito Pt^{II}, u heterogenim redoks reakcijama.^{8,231}

Iako uzorak SP1c pokazuje najnižu katalitičku aktivnost, njegova veća kristalnost i termičko uklanjanje površinskih hidroksilnih skupina doprinose povećanoj strukturnoj i kemijskoj stabilnosti. Snažna interakcija između oksidiranih Pt vrsta (Pt^{II}/Pt^{IV}) i kristalnog nosača SnO₂ povećava otpornost katalizatora na degradaciju pri povišenim temperaturama, ekstremnim pH vrijednostima i povišenim tlakovima, što ga čini pogodnim za zahtjevne industrijske i okolišne primjene.^{232,233}

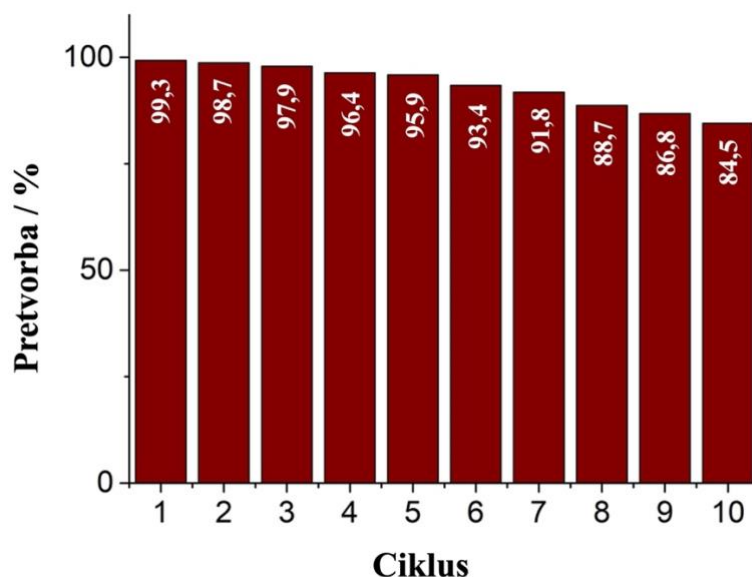


Slika 49. Vremenski ovisan proces katalitičke redukcije 4-nitrofenola (4-NP) u 4-aminofenol (4-AP) korištenjem uzoraka Pt/SnO₂ (SP1a, SP1b i SP1c). Umetci prikazuju dijagram $\ln(A_t/A_0)$ u odnosu na vrijeme reakcije i izračunate vrijednosti konstanti brzine (k_{app} u s^{-1}) dobivene iz nagiba linearnih segmenata.



Slika 50. Katalitička redukcija 4-nitrofenola u 4-aminofenol kao funkcija vremena korištenjem uzorka SP1a, bez dodatka NaBH_4 . Uzorak bez dodatka NaBH_4 u vodenoj otopini s 4-NP bio je potpuno neaktivan za redukciju 4-NP u 4-AP.

Na kraju, ponovna upotrebljivost katalizatora ispitana je na uzorku SP1a, koji je pokazao najveću katalitičku aktivnost. Tijekom deset uzastopnih ciklusa reakcije katalizator zadržava visoku učinkovitost, s konverzijom 4-NP većom od 84 %, što jasno potvrđuje njegovu iznimnu robusnost i otpornost na deaktivaciju (slika 51). Ova kombinacija visoke aktivnosti i dugoročne stabilnosti čini SP1a osobito perspektivnim katalizatorom za praktične primjene u održivim katalitičkim procesima.



Slika 51. Ispitivanje ponovne upotrebe uzorka SP1a tijekom 10 ciklusa.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu sustavno su istraženi odnosi između parametara sinteze, mikrostrukturnih i površinskih svojstava te katalitičke aktivnosti nanočestica Pt/SnO₂, s ciljem racionalnog dizajna učinkovitih i održivih heterogenih katalizatora. Kroz dva tematski povezana, ali metodološki različita smjera, pokazano je kako izbor sinteze, kemijska čistoća prekursora i svojstva nosača presudno utječu na disperziju platine, njezino oksidacijsko stanje i ukupnu katalitičku aktivnost.

U prvom radu razvijen je mikrovalno potpomognut pristup sintezi nanočestica Pt/SnO₂, temeljen na koprecipitaciji anorganskih kloridnih prekursora (H₂PtCl₆ i SnCl₄), nakon čega slijedi mikrovalna sinteza i žarenje. Dobiveni katalizatori karakterizirani su anizotropnom morfologijom nosača SnO₂ i mezoporoznom strukturom, što je pogodovalo visokoj dostupnosti aktivnih mjesta. PtNČ su bile heterogeno raspodijeljene na nosaču, pri čemu je XPS analiza ukazala na dominantno metalno oksidacijsko stanje platine (Pt⁰), dok je ¹¹⁹Sn Mössbauerova spektroskopija potvrdila postojanje elektronskih interakcija između Pt i SnO₂. Katalitička ispitivanja u redukciji 4-nitrofenola pokazala su visoku aktivnost, osobito pri 5 mol% Pt, kao i vrlo dobru stabilnost tijekom najmanje deset ciklusa ponovne upotrebe (preko 80 %). Unatoč tim pozitivnim rezultatima, mikrovalna sinteza pokazala je i određene nedostatke. Prisutnost kloridnih iona iz prekursora rezultirala je zaostalim onečišćenjima, koja su potencijalno mogla utjecati na površinsku kemiju i dugoročnu stabilnost katalizatora. Također, uočeno je da statički položaj uzorka tijekom sušenja u Petrijevoj zdjelici nije optimalan za postizanje homogenosti i ravnomjerne disperzije PtNČ; kontinuirano miješanje u čaši vjerojatno bi dovelo do ujednačenije raspodjele metala. Dodatno, nedostatan ispiranje uzoraka vodom i etanolom moglo je doprinijeti zadržavanju nepoželjnih ionskih ostataka. Ovi aspekti jasno ukazuju na potrebu za poboljšanjem kontrole kemijskog sastava i čistoće sustava.

U drugom radu predstavljen je kvalitativni iskorak u dizajnu katalizatora Pt/SnO₂, jer se uvodi niskotemperaturni i energetske znatno povoljniji pristup sintezi temeljen na anionskoj izmjeni u vodenoj otopini. Uklanjanjem kloridnih iona iz prekursora SnCl₄ omogućeno je stvaranje visoko dispergiranih nanočestica SnO₂ (~5 nm) u kasiteritnoj fazi pri temperaturama bliskim sobnoj, bez potrebe za visokotemperaturnim tretmanima ili organskim

stabilizatorima. Nosači SnO₂ dobiveni ovim postupkom pokazali su visoku specifičnu površinu i bogatu hidroksilnu površinsku kemiju, a ta svojstva omogućila su snažnu interakciju između platinskog prekursora i nosača prilikom impregnacije pri 40 °C. Platina je pritom bila prisutna većinom u obliku oksidiranih Pt^{II} i Pt^{IV} vrsta (PtOx), s manjim udjelom metalnog Pt⁰, što predstavlja značajan odmak od klasičnih katalizatora temeljenih na metalnim nanočesticama. Katalitička aktivnost u redukciji 4-nitrofenola iznimno je visoka za sva tri tipa uzoraka. Usporedba tri nosača (SnA, SnB i SnC) jasno je pokazala da manja veličina čestica, veća površina i bolja disperzibilnost (SnA) imaju veći utjecaj na katalitičku učinkovitost od visoke kristalnosti. Nosači s većim i kristalnijim česticama (SnB i SnC) pokazali su slabije performanse i zahtijevali dodatak PVP-a za stabilizaciju suspenzije, što predstavlja praktično ograničenje njihove primjene. Glavni nedostatak ovog pristupa leži u dugotrajnosti i energetske zahtjevnosti pojedinih koraka, osobito hidrotermalne obrade nakon ionske izmjene. Iako je ukupna sinteza znatno „zelenija” u smislu temperature i izbjegavanja organskih otapala, vrijeme procesa i potrošnja energije ostaju izazov za skaliranje.

Oba rada prikazala su strategije sinteze koje su alternativa konvencionalnim visokotemperaturnim i organskim postupcima, što je od posebne važnosti u kontekstu održive kemije i smanjenja energetskog otiska. Usporedba s recentnim radovima iz literature dodatno ukazuje na učinkovitost katalizatora razvijenih u sklopu izrade doktorske disertacije. Dok je u većini usporedivih sustava za postizanje zadovoljavajuće katalitičke aktivnosti potrebno opterećenje od približno 5 mol% Pt, u drugom radu visoka aktivnost ostvarena je već pri samo 1 mol% Pt. Takav rezultat može se povezati s učinkovitim uklanjanjem kloridnih iona ionskom izmjenom, što predstavlja energetski povoljan i kemijski blag postupak te omogućuje bolju dostupnost aktivnih PtNČ. Posljedično, katalizator s 1 mol% Pt pokazuje približno red veličine veću prividnu konstantu brzine (k_{app}) u redukciji 4-nitrofenola u 4-aminofenol u odnosu na usporedive katalizatore iz literature, pri čemu se potpuna konverzija postiže unutar oko 5 minuta, za razliku od 10–15 minuta potrebnih u drugim sustavima pod sličnim reakcijskim uvjetima. Istodobno, mikrovalna sinteza pokazuje se kao čista, brza i energetski učinkovita metoda koja ne zahtijeva uporabu organskih stabilizatora. Iako katalitička aktivnost materijala dobivenih isključivo mikrovalnim pristupom u ovom radu ne doseže visoke vrijednosti k_{app} , rezultati jasno upućuju na potencijal za razvoj. Konkretno, kombiniranjem mikrovalno sintetiziranog nosača SnO₂ s naknadnom impregnacijom ili kontroliranim taloženjem PtNČ moglo bi se omogućiti daljnje povećanje katalitičke

aktivnosti, objedinjujući strukturnu uređenost nosača s optimalnom disperzijom aktivne metalne faze.

Za znanstvenu zajednicu, ovaj rad doprinosi dubljem razumijevanju uloge nosača u heterogenoj katalizi, osobito reducibilnih oksida poput SnO₂. Jasno je potvrđena hipoteza da katalitička aktivnost nije određena isključivo prirodom aktivnog metala, već proizlazi iz sinergije između metalnih vrsta, njihove disperzije, oksidacijskog stanja i površinske kemije nosača. Posebno je značajan nalaz da oksidirane Pt vrste mogu biti jednako, ako ne i više, katalitički aktivne od metalnih nanočestica u određenim reakcijama.

Nekoliko je jasnih smjerova za daljnja istraživanja. Prije svega, potrebno je razviti brže i učinkovitije metode uklanjanja kloridnih i drugih interferirajućih iona, primjerice primjenom ionske izmjene na koloni ili uvođenjem ion selektivnih elektroda za in situ praćenje koncentracije klorida. Nadalje, hidrotermalne korake moguće je zamijeniti mikrovalnom sintezom kako bi se dodatno skratilo vrijeme procesa i smanjila potrošnja energije. S aspekta primjene, sljedeći korak je proširenje ispitivanja na druge katalitički relevantne reakcije, osobito one važne za zaštitu okoliša i farmaceutsku industriju. Potrebno je detaljnije istražiti dugoročnu stabilnost Pt/SnO₂ sustava, njihovo ponašanje u realnim procesnim uvjetima te mogućnost regeneracije katalizatora.

Zaključno, ovaj doktorski rad pokazuje da se promišljenim dizajnom sinteze može postići visoka katalitička učinkovitost uz istodobno smanjenje energetske i ekološke troškova, čime se postavljaju čvrsti temelji za razvoj katalizatora nove generacije.

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

A	apsorbancija
AOS	prosječno oksidacijsko stanje (engl. <i>average oxidation state</i>)
BE	energija vezanja (engl. <i>binding energy</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	svijetlo polje (engl. <i>bright field</i>)
BSE	sekundarni elektron (engl. <i>backscattered electron</i>)
δ	izomerni pomak
Δ	kvadrupolno razdvajanje
DF	tamno polje (engl. <i>dark field</i>)
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DTG	diferencijalna termogravimetrija (engl. <i>differential thermogravimetry</i>)
ED(X)S	energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FE-SEM	visokorezolucijska pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>field emission scanning electron microscopy</i>)
FFT	brza Fourierova transformacija (engl. <i>fast Fourier transform</i>)
FWHM	puna širina na pola maksimuma (engl. <i>full width at half maximum</i>)
HER	reakcija evolucije vodika (engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>)
HRTEM	transmisijska elektronska mikroskopija visoke razlučivosti (engl. <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>)
θ	upadni kut rendgenske zrake
ICDD PDF	baza podataka difrakcije na prahu Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (engl. <i>The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File</i>)
k_{app}	prividna konstanta brzine (engl. <i>apparent rate constant</i>)
λ	valna duljina svjetlosti
ORR	reakcija redukcije kisika (engl. <i>oxygen reduction reaction</i>)

PtNĀ	nanoĀestice platine
PVP	polivinilpirolidon
rpm	broj okretaja po minuti (engl. <i>revolutions per minute</i>)
SAC	atomsko rasprŀenje (engl. <i>single atom catalysis</i>)
SAED	elektronska difrakcija odabranog podruĀja (engl. <i>selected area electron diffraction</i>)
SEM	pretraŀni elektronski mikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
SMSI	jaka interakcija metal–nosaĀ (engl. <i>strong metal support interaction</i>)
STEM	pretraŀni transmisijski elektronski mikroskop (engl. <i>scanning transmission electron microscope</i>)
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (engl. <i>transmission electron microscope</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>)
UV	ultraljubiĀasta svjetlost (engl. <i>ultraviolet radiation</i>)
Vis	vidljiva svjetlost
XPS	fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XR(P)D	rendgenska difrakcija (na prahu) (engl. <i>X-ray (powder) diffraction</i>)
Z	atomski (protonski) broj elementa
4-AP	4-aminofenol (engl. <i>4-aminophenol</i>)
4-NP	4-nitrofenol (engl. <i>4-nitrophenol</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. S. Waclawek, V.V. Padil, M. Černík, *Ecol. Chem. Eng. S* **25** (2018), 9–34.
2. M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M.-H. Kang, J.-H. Kim, *Nanomaterials* **9** (2019), 1719.
3. M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Appl. Catal.* **142** (2013), 8–14.
4. Y. Chong, T. Chen, Y. Li, J. Lin, W.-H. Huang, C.-L. Chen, X. Jin, M. Fu, Y. Zhao, G. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **57** (2023), 5831–5840.
5. V. Lagunova, E. Filatov, P. Plyusnin, G. Kostin, A. Urlukov, D. Potemkin, S. Korenev, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (2022), 25133–25143.
6. Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, *Appl. Surf. Sci.* **420** (2017), 399–406.
7. K. Li, Q. Wang, Q. Zhao, H. Yu, H. Yin, *Catalysts* **15** (2025), 263.
8. B.D. Mukri, U.V. Waghmare, M.S. Hegde, *Chem. Mater.* **25** (2013), 3822–3833.
9. D. Degler, H.W.P. de Carvalho, K. Kvashnina, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar, N. Barsan, *RSC Adv.* **6** (2016), 28149–28155.
10. S.T. Briskeby, M. Tsyppin, R. Tunold, S. Sunde, *J. Power Sources* **251** (2014), 1–7.
11. R. Gao, M. Zhang, Y. Liu, S. Xie, J. Deng, X. Ke, L. Jing, Z. Hou, X. Zhang, F. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **56** (2022), 9672–9682.
12. T. Paiva, T. Hashimoto, M.J. Carrilho Planca, G.E. Thompson, The Effect of Chloride as Catalyst Layer Contaminant on the Degradation of PEMFCs. In Proceedings of the IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Estoril, Portugal, 26–28 June 2013.
13. J. Kharbanda i R. Priya, *Mater. Today Proc.* **68** (2022) 916–921.
14. S. Tazikeh, A. Akbari, A. Talebi, E. Talebi, *Mater. Sci. Pol.* **32** (2014) 98–101.
15. B. Cojocar, D. Avram, V. Kessler, V. Parvulescu, G. Seisenbaeva, C. Tiseanu, *Sci. Rep.* **7** (2017), 9598.
16. S. Das i V. Jayaraman, *Prog. Mater. Sci.* **66** (2014), 112–255.
17. N. Murata, T. Suzuki, M. Kobayashi, F. Togoha, K. Asakura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013), 17938–17946.
18. Z. Dong, Q. Hu, T. Gao, J. Wang, J. Kong, J. Li, L. Mao, C. Wu, J. Xu, *Ceram. Int.* **50** (2024), 22220–22231.
19. I.P. Matushko, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, L.V. Lutsenko, G.V. Fedorenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **719** (2021), 61–70.
20. K. Liberkova, R. Touroude, *J. Mol. Catal. A Chem.* **180** (2002), 221–230.

21. I. Marić, G. Dražić, E. Radin, R. Peter, M. Škrabić, T. Jurkin, A. Pustak, N. Baran, L. Mikac, M. Ivanda, M. Petravić, G. Štefanić, M. Gotić., *Appl. Surf. Sci.* **607** (2023), 155073.
22. I. Đurasović, G. Štefanić, G. Dražić, R. Peter, Z. Klencsár, M. Marciuš, T. Jurkin, M. Ivanda, S. Stichleutner, M. Gotić, *Nanomaterials* **13** (2023), 2481.
23. S. Shabna, S. Sahaya Jude Dhas i C.S. Biju, *Catal. Commun.* **177** (2023), 106642.
24. P.A. Luque, O. Nava, C.A. Soto-Robles, M.J. Chinchillas-Chinchillas, H.E. Garrafa-Galvez, Y.A. Baez-Lopez, K.P. Valdez-Núñez, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, *Optik* **206** (2020), 164299.
25. H. Min, J.-H. Choi, H.E. Kang, D.-J. Kim, Y.S. Yoon, *Small Struct.* **5**(3) (2024), 2300407.
26. R. Murase, M. Inaba, Y. Matsuoka, Y. Kamitaka, S. Yoshino, A. Koiwai, T. Takeshita, K. Kodama, *ECS Adv.* **4** (2025), 014503.
27. Y. Wang, Z.X. Huang, Y. Shi, J. It Wong, M. Ding & H.Y. Yang, *Sci. Rep.* **5** (2015), 9164.
28. X. Chen, H. Lu, Y. Lei, J. Zhang, F. Xiao, R. Wang, P. Xie, J. Xu, *J. Mater. Sci. Technol.* **107** (2022), 165–171.
29. R. Subasri i T. Shinohara, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004), B17.
30. J.R. Xavier, C. Dhanalakshmi, S.S. Chandraraj, S.P. Vinodhini, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **33**(7) (2023), 2136–2154.
31. M. Plodinec, „Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura”. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2014.
32. A. Sengupta i C. Kumar Sarkar, *Introduction to Nano*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015, str. 2; 114.
33. I.R. Speight, K.J. Ardilla-Fierro, J.G. Hernandez, F. Emmerling, A.A.L. Michalchuk, F. Garcia, E. Colacino, J. Mack, *Nat. Rev. Methods Primers* **5** (2025), 29.
34. F. Legendre, S. Poissonnet i P. Bonnaillie, *J. Alloys Compd.* **434** (2007), 400–404.
35. C. Kim, S. Wook Ye, J. Shin, J. Park, S.H. Lee, J.-S. Huh, A. Mirzaei, J. Wook Roh, M. Sik Choi, *Korean J. Met. Mater.* **62** (2024), 963–971.
36. L. Manzato, D. Menegon Trichês, S. Michielon de Souza, M. Falcão de Oliveira, *J. Mater. Res.* **29** (2014), 84–89.
37. T. Tao, A.M. Glushenkov, H. Hu, Q. Chen, Y. Chen, *J. Alloys Compd.* **504S** (2010), S315–S318.
38. F. Ye, B. Zhao, R. Ran, Z. Shao, *Chem. Eur. J.* **20** (2014), 4055–4063.
39. U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B Chem.* **98** (2004), 166–173.
40. P. Billik i M. Čaplovičová, *Powder Technol.* **191** (2009), 235–239.
41. G. Kozma, Á. Kukovecz i Z. Kónya, *J. Mol. Struct.* **834** (2007), 430–434.
42. F.B.F. Silva, G.T.S.T. da Silva, J.A. Torres, C. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **33** (2022), 725–733.

43. K. Nemeth, Z. Pallai, B. Reti, P. Berki, Z. Nemeth, K. Hernadi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19** (2019), 492–497.
44. H.-C. Chiu i C.-S. Yeh, *J. Phys. Chem. C* **111**(20) (2007), 7256–7259.
45. M. Robić, „Utjecaj iona kroma(III) na sintezu i svojstva nanostrukturiranih željezovih oksida”. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2023.
46. S. Khajuee, N. Memarian, *Eur. Phys. J. Plus* **136** (2021), 592.
47. J.J. Hassan, *Adv. Mater. Res.* **1175** (2023), 47–53.
48. S. Zeng, Y. Zhang, J. Cao, C. Qin, H. Bala, Y. Wang, *Langmuir* **40**(20) (2024), 10814–10824.
49. D. Zhang, H. Chang, P. Li, R. Liu, Q. Xue, *Sens. Actuators B Chem* **225** (2016), 233–240.
50. L. Zhang, R. Tong, W. Ge, R. Guo, S.E. Shirsath, J. Zhu, *J. Alloys Compd.* **814** (2020), 152266.
51. P. Ren, L. Qi, K. You, Q. Shi, *Nanomaterials* **12** (2022), 228.
52. D. Jiang, C. Wang, L. Sun, X. Xu, B. Wu, X. Chen, *Chem. Lett.* **46**(11) (2017), 1639–1642.
53. M. Wu, J. Liu, M. Tan, Z. Li, W. Wu, Y. Li, H. Wang, J. Zhenga, J. Qiu, *RSC Adv.* **4** (2014), 25189.
54. L. Tan, L. Wang i Y. Wang, *J. Nanomater.* **1** (2011), 529874.
55. B. Rani, S. Punniyakoti i N. Kumar Sahu, *New J. Chem.* **42** (2018), 943–954.
56. T. Shao, F. Zhang, R. Dai, H. Ding, Q. Zhou, X. Wang, W. Wang, S. Zhang, *Integr. Ferroelectr.* **219** (2021), 76–83.
57. C. Li, Y. Liu, W. Wan, Y. Li, Y. Ma, J. Zhang, X. Ren, H. Zhao, *Sens. Actuators B Chem.* **318** (2020), 128209.
58. R.J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich, G., *Tetrahedron Lett.* **27** (1986), 4945–4948.
59. A. De la Hoz, A. Diaz-Ortiz i A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005), 164–178.
60. J.R. Schmink i N.E. Leadbeater, *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry: An Introduction In Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011; str. 1–24.
61. E. Gabano i M. Ravera, *Molecules* **27** (2022), 4249.
62. I. Đurasović, R. Peter, G. Dražić, F. Faraguna, R. Anelić, M. Marcuiš, T. Jurkin, V. Mohaček Grošev, M. Gracheva, Z. Klencsár, M. Ivanda, G. Štefanić, M. Gotić, *Nanomaterials* **15** (2025), 1159.
63. L.C. Nehru i C. Sanjeeviraja, *J. Adv. Ceram.* **3** (2014), 171–176.
64. A. Azam, S.S. Habib, N.A. Salah, F. Ahmed, *Int. J. Nanomedicine* **8** (2013), 3875–3882.
65. A.K. Singh i U.T. Nakate, *ANP* **2** (2013), 66–70.
66. Y. Liu, Q. Jiang, Y. Li, H. Zhao, *Adv. Mater. Res.* **721** (2013), 237–240.
67. Y. Wang, J. Tian, C. Fei, L. Lv, X. Liu, Z. Zhao, G. Cao, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014), 25931–25938.

68. P. Borojerdian, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2013), 139–142.
69. L. Zhu, M. Wang, T. Kwan Lam, C. Zhang, H. Du, B. Li, Y. Yao, *Sens. Actuators B Chem.* **236** (2016), 646–653.
70. L. Man, J. Zhang, J. Wang, H. Xu, B. Cao, *Particuology* **11** (2013), 242–248.
71. V.Y. Kumkale, V.S. Kadam, C.V. Jagtap, N.B. Chaure, R.U. Mene, P.N. Shelke, P.E. Lokhande, H.M. Pathan, *ES Energy Environ.* **23** (2024), 1104.
72. Z. Xu, Y. Jiang, Z. Li, C. Chen, X. Kong, Y. Chen, G. Zhou, J.-M. Liu, K. Kempa, J. Gao, *ACS Appl. Energy Mater.* **4** (2021), 1887–1893.
73. P. Zhang, S.Y. Huang i B.N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010), 1163–1172.
74. H. Sharma, A. Bisht, N. Sethulakshmi, S. Sharma, *Int. J. Hydrogen Energy* **51** (2024), 748–768.
75. L. Bai, S. Zhang, Q. Chen, C. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 9710–9717.
76. Y. Xin, T. Nagata, K. Kato, Y. Xu, T. Shirai, *Nanoscale Adv.* **6** (2024), 3034–3040.
77. N.M. Zholobak, I.V. Dubova, A. Deineko, V. Kalinovykh, J. Nováková, I. Matolínová, K.C. Prince, T. Skála, A.B. Shcherbakov, N. Tsud, *Nanoscale Adv.* **7** (2025), 1686–1697.
78. X. Yang, D. Salado-Leza, E. Porcel, C.R. González-Vargas, F. Savina, D. Dragoë, H. Remita, S. Lacombe, *Int. J. Mol. Sci.* **21** (2020), 1619.
79. A. Vasile, M. Scurtu, C. Munteanu, M. Teodorescu, M. Anastasescu, I. Balint, *Process Saf. Environ. Prot.* **108** (2017), 144–152.
80. H. Nagao, M. Ichiji i I. Hirasawa, *Chem. Eng. Technol.* **40** (2017), 1242–1246.
81. A. Wibowo, R. Santoso, H. Judawisastra, Y. Wibisono Budhi, *J. Phys. Conf. Ser.* **2243** (2022) 012104.
82. C.-S. Lin, M.R. Khan i S.D. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **299** (2006), 678–685.
83. B. Beyribey, B. Corbacioglu i Z. Altin, *Gazi Univ. J. Sci.* **22** (2009), 351–357.
84. D. Li i S. Komarneni, *Z. Naturforsch* **61** (2014) 1566–1572.
85. G.M.A. Angel, N. Mansor, R. Jervis, Z. Rana, C. Gibbs, A. Seel, A.F.R. Kilpatrick, P.R. Shearing, C.A. Howard, D.J.L. Brett, P.L. Cullen, *Nanoscale* **12** (2020), 16113–16122.
86. P. Yang, S. Dong, Y. Shu, X. Wei, *Molecules* **29** (2024), 5015.
87. T. Yumak, S. Yumak i A. Karabulut, *Turk. J. Chem.* **45**(5) (2021), 1488–1503.
88. T.-S. Kim, C.R. O'Connor i C. Reece, *Nat. Commun.* **15** (2024), 2074.
89. Y. Chen, Y. Feng, L. Li, J. Liu, X. Pan, W. Liu, F. Wei, Y. Cui, B. Qiao, X. Sun, X. Li, J. Lin, S. Lin, X. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* **10** (2020), 8815–8824.
90. S. Xie, L. Liu, Y. Li, K. Ye, D. Kim, X. Zhang, H. Xin, L. Ma, S.N. Ehrlich, F. Liu, *Nat. Commun.* **15** (2024), 7988.
91. N. Li, Y. Yuan, J. Liu, S. Hou, *RSC Adv.* **10** (2020), 20438–20444.

92. S. Prakash, S. Ponnusamy, J. Rangaraman, K. Nakkala, P. Balla, *ChemEngineering* **9**(4) (2025), 81.
93. U. Malode, Y.S. Patil, Y.N. Selokar, P.R. Yadav, R.P. Bhagat, V.M. Nikose, R.U. Thakare, S. Nimbarte, *Bull. Natl. Res. Cent.* **47** (2023), 130.
94. S.A. Fahmy, E. Preis, U. Bakowsky, H.M. El-Said Azzazy, *Molecules* **25** (2020), 4981.
95. F.B. Ometto, E.A. Carbonio, E. Teixeira-Neto, H.M. Villullas, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019), 2075–2086.
96. K.M. Kaprielova, I.I. Ovchinnikov, O.A. Yakovina, A.S. Lisitsyn, *ChemCatChem* **5** (2013), 2015–2024.
97. B.A.T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, J.R. Regalbuto, *Adv. Catal.* **61** (2017), 1–35.
98. P. Munnik, P.E. de Jongh i K.P. de Jong, *Chem. Rev.* **115** (2015), 6687–6718.
99. C.-J. Jia i F. Schuth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 2457–2487.
100. A. Martyka, M. Kopczyk, P. Marciniak, R. Przekop, *Chem. Cent. J.* **8** (2014),
101. Q. Wang, L. Bao, Z. Cao, C. Li, X. Li, F. Liu, P. Sun, G. Lu, *Chin. Chem. Lett.* **31** (2020), 2029–2032.
102. R.M. Mensharapov, N.A. Ivanova, D.D. Spasov, E.V. Kukueva, A.A. Zasyapkina, E.A. Seregina, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, *Catalysts* **11** (2021), 1469.
103. I. Śmiechowicz, I. Kocemba, J. Rogowski, K. Czupryn, *React. Kinet. Mech. Catal.* **124** (2018), 633–649.
104. Y. Sun, Y. Gao, C. He, W. Song, Z. Jiang, R. Albilali, B. Bai, *Catal. Sci. Technol.* **11** (2021), 3762–3774.
105. N. Kamiuchi, T. Mitsui, N. Yamaguchi, H. Muroyama, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Catal. Today* **157** (2010), 415–419.
106. N. Murata, K. Asakura, T. Suzuki, M. Kobayashi and F. Togoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013), 17938–17946.
107. I. Kocemba i J. Rynkowski, *Sens. Actuators B Chem.* **155** (2011) 659–666.
108. N. Yamaguchi, N. Kamiuchi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Catal. Today* **164** (2011), 169–175.
109. Y. Kong, Y. Li, X. Cui, L. Su, D. Ma, T. Lai, L. Yao, X. Xiao, Y. Wang, *Nano Mater. Sci.* **4** (2022) 339–350.
110. K.-Y. Dong, J.-K. Choi, I.-S. Hwang, J.-W. Lee, B.H. Kang, D.-J. Ham, J.-H. Lee, B.-K. Ju, *Sens. Actuators B Chem.* **157**(1) (2011), 154–161.
111. X. Liu, N. Chen, B. Han, X. Xiao, G. Chen, I. Djerdj, Y. Wang, *Nanoscale* **7** (2015), 14872–14880.

112. X.-T. Yin, W.-D. Zhou, J. Li, Q. Wang, F.-Y. Wu, D. Dastan, D. Wang, H. Garmestani, X.-M. Wang, S. Talu, *J. Alloys Compd.* **805** (2019), 229–236.
113. S. Peng, P. Hong, Y. Li, X. Xing, Y. Yang, Z. Wang, T. Zou, Y. Wang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** (2019), 3921–3932.
114. Z. Song, W. Tang, Z. Chen, Z. Wan, C.L.J. Chan, C. Wang, W. Ye, Z. Fan, *Small* **18** (2022), 2203212.
115. S.-C. Wang i M. Omar Shaikh, *Sensors* **15** (2015), 14286–14297.
116. I. M. Inaba, R. Murase, T. Takeshita, K. Yano, S. Kosaka, N. Takahashi, N. Isomura, K. Ohishi, W. Yoshimune, K. Tsuchiya, T. Nobukawa, K. Kodama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** (2024), 10295–10306.
117. M. Chisaka, *J. Mater. Chem. A* **12** (2024), 18636–18673.
118. J. Zhao, H. Liu i X. Li, *Electrochem. Energy Rev.* **6** (2023), 13.
119. P.C. Okonkwo, *Catalysts* **15** (2025), 97.
120. M.F. Labata, G. Li, J. Ocon, P.-Y.A. Chuang, *J. Power Sources* **487** (2021), 229356.
121. M.-Y. Chen, Y. Li, H.-R. Wu, B.-A. Lu, J.-N. Zhang, *Materials* **16** (2023), 2590.
122. F. Maillard, W.O. Silva, L. Castanheira, L. Dubau, F.H.B. Lima, *ChemPhysChem* **20** (20219), 1–7.
123. A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, K. Sasaki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** (2009), B119–B122.
124. L. Xing, Y. Wang, C. Sui, N. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **15** (2020), 2375–2384.
125. S. Li, J. Liu, J. Liang, Z. Lin, X. Liu, Y. Chen, G. Lu, C. Wang, P. Wei, J. Han, Y. Huang, G. Wu, Q. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* **320** (2023), 122017.
126. T.S. Rodrigues, A.G.M. da Silva, P.H.C. Camargo, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019), 5857–5874.
127. D. Astruc, *Chem. Rev.* **120** (2020), 461–463
128. C. Gao, F. Lyu i Y. Yin, *Chem. Rev.* **121**(2) (2021), 834–881.
129. M.J. Ndolomingo, N. Bingwa i R. Meijboom, *J. Mater. Sci.* **55** (2020), 6195–6241.
130. N. Narayan, A. Meiyazhagan i R. Vajtai, *Materials* **12** (2019), 3602.
131. C. Vogt, F. Meirer, M. Monai, E. Groeneveld, D. Ferri, R.A. van Santen, M. Nachttegaal, R.R. Unocic, A.I. Frenkel, B.M. Weckhuysen, *Nat. Commun.* **12** (2021), 7096.
132. L. Zeng, X. Cui i J. Shi, *Sci. China Mater.* **61** (2018), 1557–1566.
133. T.L. Tan, L.-L. Wang, J. Zhang, D.D. Johnson, K. Bai, *ACS Cat.* **5**(4) (2015), 2376–2383.
134. C. Silva, K. Salmanzade, I. Borbáth, E. Dódony, D. Olasz, G. Sáfrán, A. Kuncser, E. Pászti-Gere, A. Tompos, Z. Pászti, *Nanomaterials* **13** (2023), 2245.

135. G. Liccardo, M.C. Cendejas, S.C. Mandal, M.L. Stone, S. Porter, B.T. Nhan, A. Kumar, J. Smith, P.N. Plessow, L. Cegelski, J. Osio-Norgaard, F. Abild-Pedersen, M. Chi, A.K. Datye, S.F. Bent, M. Cargnello, *J. Am. Chem. Soc.* **146**(34) (2024), 23909–23922.
136. T. Matsui, T. Okanishi, K. Fujiwara, K. Tsutsui, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7** (2006), 524–530.
137. J. Lai, R. Luque i G. Xu, *ChemCatChem* **7** (2015), 3206–3228.
138. G.M. Leteba, Y.-C. Wang, T.J.A. Slater, R. Cai, C. Byrne, C.P. Race, D.R.G. Mitchell, P.B.J. Levecque, N.P. Young, S.M. Holmes, A. Walton, A.I. Kirkland, S.J. Haigh, C.I. Lang, *Nano Lett.* **21**(9) (2021), 3989–3996.
139. M.K. Carpenter, T.E. Moylan, R. Singh Kukreja, M.H. Atwan, M.M. Tessema, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(20) (2012), 8535–8542.
140. Z. Zhang, Y. Zhu, H. Asakura, B. Zhang, J. Zhang, M. Zhou, Y. Han, T. Tanaka, A. Wang, T. Zhang, N. Yan, *Nat. Commun.* **8** (2017), 16100.
141. N. Palaniyandy, D. Govindarajan, L. Devaraj, R. Khezri, K. Chinnakutti, S. Kempahanumakkagari, R. Thippeswamy, M.S. Amer, P. Arunachalam, A.M. Al-Mayouf, S. Kheawhom, *J. Ind. Eng. Chem.* **146** (2025), 213–237.
142. G. Luo, M. Song, Q. Zhang, L. An, T. Shen, S. Wang, H. Hu, X. Huang, D. Wang, *Nano-Micro Lett.* **16** (2024), 241.
143. Y. Hu, J. Lu i H. Feng, *RSC. Adv.* **11** (2021), 11918.
144. D. Leybo, U.J. Etim, M. Monai, S.R. Bare, Z. Zhong, C. Vogt, *Chem. Soc. Rev.* **53** (2024), 10450–10490.
145. P. Yin, X. Luo, Y. Ma, S.-Q. Chu, S. Chen, X. Zheng, J. Lu, X.-J. Wu, H.-W. Liang, *Nat. Commun.* **12** (2021), 3135.
146. G.C. Bond i D.T. Thompson, *Catal. Rev.* **41** (1999), 319–388.
147. M. Haruta, *Nature* **437** (2005), 1098–1099.
148. P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I Trans. Phys. Chem. Condens. Phases* **75** (1979), 385–394.
149. G.C. Bond, *Gold Bull.* **5** (1972), 11–13.
150. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**(2) (1987), 405–408.
151. J. Schwank, *Gold Bull.* **18** (1985), 2–10.
152. M. Valden, X. Lai i D.W. Goodman, *Science* **281** (1998), 1647–1650.
153. C.T. Campbell, *Science* **306** (2004), 234–235.
154. J.A. Rodriguez i D.W. Goodman, *Science* **257** (1992), 897–903.
155. G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **10** (2008), 1148–1164.
156. A. Corma i P. Serna, *Science* **313** (2006), 332–334.

157. A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005), 4066–4069.
158. A.S.K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008), 1766–1775.
159. C.T. Campbell, S.C. Parker i D.E. Starr, *Science* **298** (2002), 811–814.
160. M. Daté i M. Haruta, *J. Catal.* **201**(2) (2001), 221–224.
161. Y. Zhang, L. Guo, X. Huang, *J. Mater. Chem.* **21** (2011), 165–180.
162. X.Y. Dong, Z.W. Gao, K.F. Yang, W.Q. Zhang, L.W. Xu, *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015), 2554–2574.
163. M.B. Gawande, H. Guo, A.K. Rathi, P.S. Branco, Y. Chen, R.S. Varma, D.-L. Peng, *RSC Adv.* **3** (2013), 1050–1054.
164. N. Bingwa i R. Meijboom, *J. Mol. Catal. A Chem.* **396** (2015), 1–7.
165. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **152**(3) (2005), J23–J26.
166. V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon, S.N. Goncharova, B.S. Bal'zhinimaev, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997), 2323–2329.
167. S. Linic, P. Christopher i D.B. Ingram, *Nat. Mater.* **10** (2011), 911–921.
168. P. Christopher, H. Xin i S. Linic, *Nat. Chem.* **3** (2011), 467–472.
169. G. Rupprechter, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017), 252–276.
170. T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Nature* **422** (2003), 705–707.
171. H. Borchert, B. Jürgens, T. Nowitzki, P. Behrend, Yu. Borchert, V. Zielasek, S. Giorgio, C.R. Henry, M. Bäumer, *J. Catal.* **256**(1) (2008), 24–36.
172. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **71** (1959), 176–182.
173. R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979), 146–151.
174. A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011), 6722–6737.
175. D. Srimani, A. Bej, A. Sarkar, *J. Org. Chem.* **75**(12) (2010), 4296–4299.
176. J.B.C. Cobb, A. Bennett, G.C. Chinchon, L. Davies, B.T. Heaton, J.A. Iggo, *J. Catal.* **164**(2) (1996), 268–275.
177. C.T. Campbell, S.C. Parker i D.E. Starr, *Science* **298** (2002), 811–814.
178. B. H. Lipshutz, A.R. Abela, *Org. Lett.* **10** (2008), 1325–1328.
179. T. Vincent, E. Guibal, *Langmuir* **19** (2003), 8475–8483.
180. S.Q. Yu, J. Hu i J.L. Wang, *J. Hazard Mater.* **177** (2010), 1061–1067.
181. N. Bingwa, R. Patala, J.-H. Noh, M.J. Ndolomingo, S. Tetyana, S. Bewana, R. Meijboom, *Langmuir* **33** (2017), 7086–7095.
182. J. Lee, J.C. Park i H. Song, *Adv. Mater.* **20** (2008), 1523–1528.
183. M.A. Mahmoud, B. Garlyyev, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), 21886–21893.

184. V. Evangelista, B. Acosta, S. Miridonov, E. Smolentseva, S. Fuentes, A. Simakov, *Appl. Catal. B Environ.* **166** (2015), 518–528.
185. C. Xu, Y. Qiu, X. Yang, Z. Gao, Z. Wang, C. Liu, Y. Sun, J. Ma, L. Liu, *Crystals* **14** (2024), 284.
186. A. Ahmed, G. Devi, A. Kapahi, S. Kundan, S. Katoch, G.D. Bajju, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** (2019), 19738–19751.
187. M. Nemanashi i R. Meijboom, *J. Colloid Interface Sci.* **389** (2013), 260–267.
188. S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010), 8814–8820.
189. S. Gu, Y. Lu, J. Kaiser, M. Albrecht, M. Ballauf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015), 28137–28143.
190. A. Iben Ayad, D. Luart, A. Ould Dris, E. Guénin, *Nanomaterials* **10** (2020), 1169.
191. Y. Zhao, R. Li, P. Jiang, K. Zhang, Y. Dong, W. Xie, *J. Phys. Chem. C* **6** (2019), 15582–15588.
192. Microwave reaction platform, Anton Paar GmbH, 2021., <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=65080&L=0> (preuzeto 28. listopada 2025.)
193. R. Hesse, T. Chassé i R. Szargan, *J. Anal. Chem.* **365** (1999), 48–54.
194. Z. Klencsár, E. Kuzmann i A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210** (1996), 105–118.
195. G.D. Christian, P.K. Dasgupta, K.A. Schug, *Analytical Chemistry – Seventh Edition*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2014, str. 651–662.
196. L. Macera, V. Daniele, C. Mondelli, M. Capron, G. Taglieri, *Nanomaterials* **11** (2021), 798.
197. I. Marić, M. Gotić, A. Pustak, G. Dražić, J.-M. Grenèche, T. Jurkin, *Appl. Surf. Sci.* **611** (2022), 155653.
198. Y.R. Mejía i N.K.R. Bogireddy, *RSC Adv.* **12** (2022), 18661–18675.
199. G.K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* **1** (1953), 22–31.
200. G. Štefanić, S. Krehula, I. Štefanić, *Chem. Commun.* **49** (2013), 9245–9247.
201. R.W. Cheary, A.A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* **25** (1992), 109–121.
202. E. Radin, G. Štefanić, G. Dražić, I. Marić, T. Jurkin, A. Pustak, N. Baran, M. Raić, M. Gotić, *Nanomaterials* **11** (2021), 3349.
203. M. Gotić i S. Musić, *J. Inorg. Chem.* **6** (2008), 966–973.
204. M. Gotić, G. Koščec, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **924–926** (2009), 347–354.
205. I. Marić, G. Dražić, G. Štefanić, K. Zadro, M. Gotić, T. Jurkin, *Mater. Charact.* **159** (2020), 110038.
206. M. Gotić, M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković, K. Furić, *Mater. Lett.* **28** (1996), 225–229.
207. M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, M. Gotić, *J. Mol. Struct.* **481** (1999), 645–649.
208. S. Steinhauer, E. Lackner, F. Sosada-Ludwikowska, V. Singh, J. Krainer, R. Wimmer-Teubenbacher, P. Grammatikopoulos, A. Köck, M. Sowwan, *Mater. Adv.* **1** (2020), 3200–3207.

209. M.Y. Smirnov, E.I. Vovk, A.V. Nartova, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.* **59** (2018), 653–662.
210. M.Y. Smirnov, E.I. Vovk, A.V. Kalinkin, P.A. Simonov, E.Y. Gerasimov, V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.* **59** (2018), 663–671.
211. A.V. Kalinkin, M.Y. Smirnov i V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.* **57** (2016), 826–830.
212. S. Indris, M. Scheuermann, S.M. Becker, V. Sepelák, R. Kruk, J. Suffner, F. Gyger, C. Feldmann, A.S. Ulrich, H. Hahn, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), 6433–6437.
213. D. Degler, H.W. Pereira de Carvalho, K. Kvashnina, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar, N. Barsan, *RSC Adv.* **6** (2016), 28149–28155.
214. L.R. Shultz, L. Hu, K. Preradovic, M.J. Beazley, X. Feng, T. Jurca, *ChemCatChem* **11** (2019), 2590–2595.
215. M. Wumaer, R. Abdulla, Y. Kou, Z. Liu, N. Akram, H. Akber Aisa, J. Wang, *Catalysts* **12** (2022), 499.
216. J. Na, J. Moon, H.R. Cho, J. Hwang, J.H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** (2013), 2519–2521.
217. S. Pandey i S.B. Mishra, *Carbohydr. Polym.* **113** (2014), 525–531.
218. S. Ullah, A. Ahmad, A. Wang, M. Raza, A. Ullah Jan, K. Tahir, A.U. Rahman, Y. Qipeng, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **173** (2017), 368–375.
219. N.K.R. Bogireddy, U. Pal, M.K. Kumar, J.M. Dominguez, L. Martinez Gomez, V. Agarwal, *Catal. Today* **360** (2019), 185–193.
220. T. Paiva, T. Hashimoto, M.J. Carrilho Planca, G.E. Thompson, The Effect of Chloride as Catalyst Layer Contaminant on the Degradation of PEMFCs, IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Portugal, 2013, <https://files01.core.ac.uk/download/pdf/70659432.pdf> (preuzeto 12. lipnja 2025.).
221. G.H. Nancollas, M.M. Reddy, F. Tsai, *J. Phys. E Sci. Instrum.* **5** (1972), 1186–1188.
222. J.R. Zhang i L. Gao, *Acta Chim. Sin.* **61** (2003), 1965–1968.
223. T. Regin Das, M. Meena, I. Vetha Potheher, P. Aji Udhaya, *J. Environ. Nanotechnol.* **9** (2020), 15–19.
224. Y.H. Tan, J.A. Davis, K. Fujikawa, N.V. Ganesh, A.V. Demchenko, K.J. Stine, *J. Mater. Chem.* **22** (2012), 6733–6745.
225. Y. Matsushima, N. Kakinuma, H. Takahashi, A. Kondo, K. Maeda, T. Suzuki, S. Kambe, *Solid State Ion.* **308** (2017), 101–106.
226. K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985), 603–619.
227. Z. Zhang, Y. Wang, T. Guo, P. Hu, *Catalysts* **15** (2025), 651.
228. J. Zhou, M. Zhang, J. Hong, J. Fang, Z. Yin, *Appl. Phys. A* **81** (2005), 177–182.

-
229. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004, str. 304–308.
230. A. Rusdin, A.M. Gazzali, N.A. Thomas, S. Megantara, D.L. Aulifa, A. Budiman, M. Muchtaridi, *Polymers* **16** (2024), 286.
231. K. Okumura, S. Aikawa, Y. Aoki, A. Abdullahi, M. Mohammed, *Innov. Chem. Mater. Sustain.* **2** (2025), 74–82.
232. G. Yang i C. Lee, *Chem. Catal.* **2** (2022), 2135–2137.
233. W.N.R.W. Isahak i A. Al-Amiery, *Green Technol. Sustain.* **2** (2024), 100078.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Izabela Đurasović

Datum rođenja: 11. rujna 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

Jezici: hrvatski, engleski (C2), francuski (B2)

Obrazovanje:

10/2022 – 05/2026	Sveučilišni poslijediplomski studij Kemija Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu Smjer: Anorganska i strukturna kemija Mentori: dr. sc. Marijan Gotić i dr.sc. Goran Štefanić (Institut Ruđer Bošković)
10/2019 – 09/2021	Sveučilišni diplomski studij Kemija Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu Smjer: Analitička i organska kemija Mentor: izv. prof. dr. sc. Adriana Kendel Naslov rada: Površinski pojačano Ramanovo raspršenje organskih boja na nanočesticama srebra i zlata
10/2016 – 09/2019	Sveučilišni prijediplomski studij Kemija Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu Mentor: prof. dr. sc. Ivana Biljan Naslov rada: Streckerova reakcija

Sudjelovanje u popularizaciji znanosti

2014 – 2019	Otvoreni dan kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet
2017 – 2019	Znanstveni piknik

Sudjelovanje u nastavi

2023./2024.	Biokemija 1; Osnove biokemije
2022./2023.	Osnove biokemije; Osnovni praktikum biokemije

Priopćenja na znanstvenim skupovima

06/2025	<i>31st Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting</i> , Rogla, Slovenija (usmeno priopćenje): The impact of supports on the Pt/SnO ₂ catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol
04/2025	<i>9th Faculty of Science PhD Student Symposium</i> , Zagreb, Hrvatska (usmeno priopćenje): Influence of Pt/SnO ₂ support modification on 4-nitrophenol reduction
06/2023	<i>29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting</i> , Topolšica, Slovenija (usmeno priopćenje): Influence of Pt/SnO ₂ synthesis procedures on the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.
04/2023	<i>7th Faculty of Science PhD Student Symposium</i> , Zagreb, Hrvatska (usmeno priopćenje): Influence of Pt/SnO ₂ synthesis procedures on the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.
03/2023	<i>28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers</i> , Rovinj, Hrvatska (usmeno priopćenje): Influence of Pt/SnO ₂ synthesis procedures on the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.

Popis objavljenih znanstvenih radova

I. Đurasović, R. Peter, G. Dražić, F. Faraguna, R. Anelić, M. Marciuš, T. Jurkin, V. Mohaček Grošev, M. Gracheva, Z. Klencsár, M. Ivanda, G. Štefanić, M. Gotić, Catalytically Active Oxidized PtOx Species on SnO₂ Supports Synthesized via Anion Exchange Reaction for 4-Nitrophenol Reduction, *Nanomaterials* **15** (2025), 1159.

<https://doi.org/10.3390/nano15151159>

I. Đurasović, G. Štefanić, G. Dražić, R. Peter, Z. Klencsár, M. Marciuš, T. Jurkin, M. Ivanda, S. Stichleitner, M. Gotić, Microwave-Assisted Synthesis of Pt/SnO₂ for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol, *Nanomaterials* **13** (2023), 2481.

<https://doi.org/10.3390/nano13172481>