

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Nikolina Lešić

**NANOČESTICE CERJEVA DIOKSIDA –
SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I ADSORPCIJA
POLIELEKTROLITA**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i neposrednim vodstvom dr. sc. Zlatka Brkljače te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

§ POPIS I OBJAŠNJENJE KORIŠTENIH KRATICA

EIL	električni međupovršinski sloj
GM-EIL	generalni model električkog međupovršinskog sloja
TLM	model električkog trosloja
XRD	difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti
PDADMAC	poli(dialildimetilamonijev klorid)
PSS	poli(natrijev 4-stirensulfonat)
PSS-CNPs	nanočestice CeO ₂ prekrivene slojem PSS-a
p.z.c.	točka nul-naboja
i.e.p.	izoelektrična točka

Sadržaj

§ POPIS I OBJAŠNJENJE KORIŠTENIH KRATICA	III
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Cerijev(IV) oksid	2
2.2. Nanočestice cerijeva(IV) oksida	2
2.3. Električki međupovršinski sloj.....	3
2.3.1. Elektroforeza	5
2.4. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD)	6
2.5. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS)	7
§ 3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	9
§ 4. MATERIJALI I METODE.....	10
4.1. Materijali.....	10
4.2. Priprema mjernih sustava	10
4.3. Metode	11
4.3.1. Sinteza nanočestica CeO_2	11
4.3.2. Ispiranje i sušenje nanočestica CeO_2	11
4.3.3. Karakterizacija nanočestica CeO_2	11
4.3.4. Adsorpcija polielektrolita	12
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA	15
5.1. Sinteza nanočestica CeO_2	15
5.2. Ispiranje nanočestica CeO_2	16
5.3. Karakterizacija nanočestica CeO_2	17
5.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	17
5.3.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	18
5.4. Elektrokinetički potencijal nanočestica CeO_2	20
5.5. Adsorpcija polielektrolita na nanočestice CeO_2 kao funkcija pH i koncentracije polielektrolita.....	21
5.5.1. Adsorpcija PDADMAC-a	21
5.5.2. Adsorpcija PSS-a.....	22
5.6. Adsorpcija polielektrolita i određivanje veličine nanočestica	23
5.7. Utjecaj ionske jakosti na ζ -potencijal nanočestica CeO_2 prekrivenih slojem PSS-a.....	24
5.8. Interpretacija rezultata primjenom modificiranog Ohshima modela	25
5.8.1. Elektroforetski model mekih čestica	25
5.8.2. Parametri za elektroforetsku pokretljivost mekih čestica.....	29
5.8.3. Adsorpcijska gustoća.....	30

§ 6. ZAKLJUČCI.....	31
§ ZAHVALE	33
§ POPIS LITERATURE.....	34
§ SAŽETAK.....	36
§ SUMMARY.....	38
§ ŽIVOTOPIS.....	40
§ POPIS LITERATURE.....	42

§ 1. UVOD

Interes za istraživanje nanočestica cerijeva(IV) oksida, CeO_2 , u porastu je zbog važnosti njihove potencijalne primjene u različitim područjima, kao što su npr. biomedicina i kataliza. Prema nedavnim istraživanjima, nanočestice cerijeva dioksida ponašaju se kao prirodni enzimi, kao što je superoksid dismutaza^{1,2} i katalaza³, čime predstavljaju potencijalne umjetne antioksidanse. To se pripisuje mogućnosti promjene valencije nanočestica CeO_2 u odgovarajućim redoks uvjetima.⁴ Katalitička aktivnost može biti poboljšana smanjenjem veličine nanočestica.⁵

Treba naglasiti biokompatibilnost nanočestica CeO_2 jer nema zabilješki o zdravstvenim rizicima koji mogu biti povezani s takvim česticama.⁶ Korištenje katalitički aktivnih nanočestica CeO_2 u biološkoj sredini zahtijeva stabilnu disperziju nanočestica. Vodena suspenzija bilo koje vrste nanočestica ovisi o koncentraciji, ionskoj jakosti i pH otopine. Zadnja dva desetljeća intenzivno se istražuju uvjeti dobivanja stabilne disperzije nanočestica. Jedan od načina stabilizacije nanočestica je adsorpcija polielektrolita.⁷ Polielektroliti su polimeri kod kojih svaki monomer sadrži skupinu koja se može ionizirati ovisno o pH i ionskoj jakosti otopine. Stabilnost disperzije nanočestica prekrivenih slojem polielektrolita proizlazi iz elektrostatskog odbijanja i steričkih smetnji koji nastaju zbog nabijenog polielektrolitnog sloja.⁸ Polielektroliti se koriste za stabilizaciju nanočestica CeO_2 u fiziološkom pH, gdje disperzija čistih nanočestica dovodi do agregacije.⁹ Još jedna prednost adsorpcije polielektrolita je očuvanje katalitičke prirode nanočestica.

U ovom su radu korištena dva polielektrolita, pozitivni poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMAC, i negativni poli(natrijev 4-stirensulfonat), PSS.¹⁰ Detaljnija su istraživanja napravljena sa PSS-om koji se adsorbira na nanočestice pri niskim pH vrijednostima (kad su nanočestice pozitivno nabijene), a pri tim je uvjetima agregacija čestica značajno manjih dimenzija nego pri višim pH vrijednostima.¹¹

Za interpretaciju dobivenih rezultata koristi se elektroforetski model mekih čestica (modificirani Ohshima model) koji opisuje ponašanje adsorbiranog polielektrolita na nanočestice u vodenoj otopini. Ovaj model koristi elektroforetsku pokretljivost nanočestica na koje je adsorbiran polielektrolit za određivanje svojstava adsorbiranog sloja polielektrolita.¹²

§ 2. TEORIJSKI DIO

2.1. Cerijev(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid (cerijev dioksid, CeO_2) prah je koji ima visoko talište ($2600\text{ }^\circ\text{C}$). Jedan je od najreaktivnijih oksida rijetkih zemalja te zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava nalazi veliku primjenu u različitim granama industrije, tehnologije i znanosti.¹³

Intenzivno se istražuje kao katalizator za različite industrijske upotrebe kao i u zaštiti okoliša.¹⁴ Koristi se i kao adsorbens, u proizvodnji optičkog stakla, za poliranje leća, zrcala, kristala te dragog i poludragog kamenja, za bojanje stakla, kao senzor za plinove, kao prevlaka infracrvenih filtara, za pročišćavanje ispušnih plinova, za elektrokemijske oksidacijske pumpe, kao nosač katalizatora, kao dodatak porculanu itd.¹⁵ Uz sve to, cerijev dioksid pokazuje potencijal primjene i u biomedicini.¹⁶

Ovisno o uvjetima sinteze, cerijev dioksid može se pripremiti u obliku makrokristala, koloidnih čestica ili nanočestica.

2.2. Nanočestice cerijeva(IV) oksida

U posljednje vrijeme istraživanja su usmjerena na nanostrukturirani cerijev(IV) oksid, njegova svojstva i metode sinteze, jer je dokazano da nanostrukturirani CeO_2 posjeduje bolja katalitička svojstva od čestica CeO_2 većeg promjera.¹⁷

Nanočestice CeO_2 moguće je sintetizirati sol-gel sintezom, sonokemijskom sintezom, termičkim procesima, mikroemulzijskom sintezom te hidrotermalnom sintezom. U novije su vrijeme razvijene metode sinteze u otopinama koje imaju brojne prednosti, osobito pri laboratorijskoj pripremi cerijeva dioksida. Vrlo su jednostavne i pokazale su se uspješnim za dobivanje materijala vrlo visoke kvalitete. U svrhu dobivanja čestica željenih svojstava moguće je mijenjati brojne eksperimentalne uvjete, kao što su temperatura, kiselost otopine, koncentracija i vrsta polaznih reagensa te vrijeme reakcije.^{18,19}

Svojstva, a time i mogućnosti primjene cerijeva dioksida ovise o metodama sinteze. Reaktivnost nanočestica ovisi o njihovoj veličini i površinskim svojstvima cerijeva dioksida. Novi pristupi u sintezi temelje se na dobivanju nanokristala dobro definiranog oblika, veličine i površinskih svojstava.

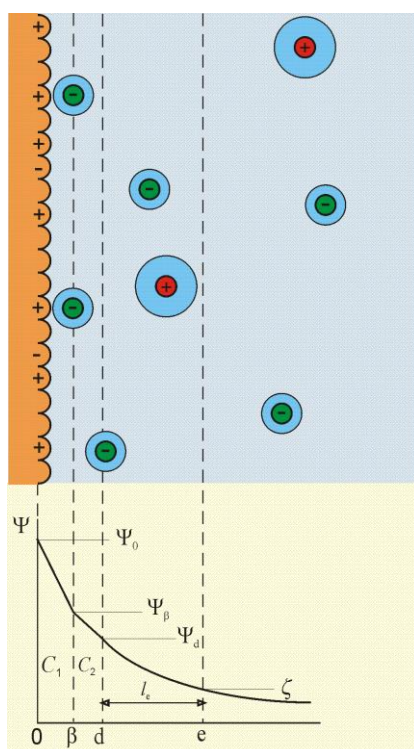
2.3. Električki međupovršinski sloj

Pri kontaktu površine krute koloidne čestice s vodenom otopinom elektrolita dolazi do stvaranja razlike potencijala na granici čvrste i tekuće faze. Nastaje električni međupovršinski sloj (engl. *Electrostatic Interfacial Layer*, EIL)²⁰ koji se može okarakterizirati plohama odgovarajućih potencijala i površinskim nabojima.²¹ Metalni oksidi se u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita hidratiziraju te nastaju amfoterne površinske skupine. One mogu vezati ili otpuštati H⁺ ione, ovisno o pH suspenzije. Naboj na površini ovisi o površinskim koncentracijama pozitivno i negativno nabijenih površinskih skupina, odnosno o aktivitetu potencijal-odredbenih iona (engl. *potential-determining ions*). Kod metalnih su oksida potencijal-odredbeni ioni H⁺ i OH⁻ ioni. Nastali naboj na površini kompenzira se pokretljivim ionima elektrolita čiji je naboj suprotnog predznaka od površinskog naboja čestice. Pokretljivi ioni elektrolita nazivaju se protuioni (engl. *counterions*) i raspoređuju se u blizini nabijene površine pod utjecajem kemijskih sila kratkog dometa.

Električki međupovršinski sloj sastoji se od dva dijela, unutrašnjeg i vanjskog. Unutrašnji dio čine ioni koji su adsorbirani na površini, dok vanjski ili difuzni čine ioni čija je raspodjela određena ravnotežom između elektrostatskih sila i slučajnih termičkih gibanja. Za objašnjenje interakcija između međupovršine i otopine potrebno je poznavati svojstva međupovršinskog sloja kao i reakcije do kojih dolazi na pojedinim slojevima međupovršine. Općeniti model kojim se opisuju površinske reakcije za metalne okside je generalni model električkog međupovršinskog sloja (engl. *General Model of the Electrical Interfacial Layer*, GM-EIL)²⁰ ili model električkog trosloja (engl. *Triple Layer Model*, TLM) i ima definirane četiri plohe (slika 1):

- 1) 0-ploha koju čine potencijal-odredbeni ioni (H⁺ i OH⁻), a određena je potencijalom Ψ_0
 - 2) β -ploha na kojoj su smješteni centri asociiranih protuiona, a određena je potencijalom Ψ_β
 - 3) d-ploha koja predstavlja početak difuznog sloja, a određena je potencijalom Ψ_d
 - 4) e-ploha koja se zove elektrokinetička klizna ploha (engl. *slipping plane*) i koja dijeli difuzni sloj na nepokretni i pokretni dio. Određena je elektrokinetičkim potencijalom, ζ -potencijalom, koji predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice i ima konstantnu vrijednost za neki sustav.
-

Svaka ploha određena je udaljenošću od površine čestice, elektrostatskim potencijalom (Ψ) i površinskim nabojem (σ).



Slika 1. Shematski prikaz generalnog modela električkog međupovršinskog sloja (GM-EIL).²⁰

Na površini metalnog oksida nalaze se amfoterne površinske skupine koje reagiraju s potencijal-odredbenim ionima (H^+ i OH^- ioni) i pritom nastaju pozitivno ili negativno nabijena površinska mjesta. Kad je broj pozitivno i negativno nabijenih mjesta jednak, ukupni površinski naboj jednak je nuli i sustav se nalazi u točki nul-naboja. Na pozitivno ili negativno nabijena površinska mjesta mogu se vezati i suprotno nabijeni ioni (protuioni) iz otopine. Na vezanje protuiona utječe električki naboj i potencijal površine.

Na ravnotežu u međupovršinskom sloju utječu:

- prisutnost različitih iona
- ionska jakost
- specifična adsorpcija iona
- ugradnja iona u samu strukturu.

Elektroneutralnost površine opisuje se s tri karakteristične točke: točka nul-potencijala, točka nul-naboja i izoelektrična točka.

Točka nul-naboja (engl. *point of zero charge*, p.z.c.) definira se kao stanje površine u kojem je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli, $\sigma_0 = 0$. Naboj na 0-plohi nastaje interakcijom aktivnih površinskih mjesta s potencijal-odredbenim ionima i određen je relativnim aktivitetom potencijal-odredbenih iona. U slučaju metalnih oksida točka nul-naboja određena je vrijednošću pH_{pzc} jer su potencijal-odredbeni ioni H^+ i OH^- . Točka nul-naboja može se dobiti određivanjem ovisnosti $\sigma_0(\text{pH})$ za barem dvije ionske jakosti. Iz sjecišta krivulja $\sigma_0(\text{pH})$ za različite ionske jakosti dobiva se pH_{cip} koje se često izjednačuje s pH_{pzc} .

Izoelektrična točka (engl. *isoelectric point*, i.e.p.) odgovara stanju površine kada je elektrokinetički (zeta) potencijal jednak nuli, $\zeta = 0$. U slučaju da nema asocijacije protuiona ili dolazi do simetrične asocijacije (ravnotežne konstante asocijacije aniona i kationa su podjednake) izoelektrična točka jednaka je točki nul-naboja, $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}}$.

Točka nul-potencijala odgovara stanju kad je potencijal na površini jednak nuli, $\Psi_0 = 0$. Elektroneutralnost površine (pH_{eln}) definira se kao stanje površine gdje je $\sigma_0 = \zeta = \Psi_0 = 0$. Uslijed asocijacije protuiona na površinska mjesta dolazi do pomaka karakterističnih točaka (prema kiselom ili baznom području).²²

2.3.1. Elektroforeza

Elektroforeza je metoda koja se zasniva na gibanju koloidnih čestica u tekućem mediju pod utjecajem električnog polja. Elektrokinetički (zeta) potencijal, ζ , ne može se direktno mjeriti već se računa iz elektroforetske pokretljivosti (μ).

Elektroforetska pokretljivost (μ) jednaka je omjeru brzine kojom se čestica giba (v) i jakosti primijenjenog električnog polja (E):

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

gdje je q naboj čestice koja se giba, η viskoznost otopine, a r polumjer čestice.

Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti pomoću Henryeve jednadžbe:

$$\zeta = \left(\frac{3\mu\eta}{2\varepsilon}\right)f(\kappa r) \quad (2)$$

gdje je μ elektroforetska pokretljivost, η viskoznost, ε dielektrična konstanta, a $f(\kappa r)$ Henryeva funkcija koja ovisi o polumjeru čestice (r) i debljini difuznog dijela dvosloja, tj. o Debyevoj

duljini (κ^{-1}). Zeta potencijal i općenito elektrokinetičke pojave ovise o Debyevoj duljini koja ovisi o ionskoj jakosti otopine, dielektričnoj konstanti otopala i temperaturi.

Aproksimacije koje se koriste za Henryevu funkciju su:

- a) Hückelova aproksimacija za gibanje malih koloidnih čestica velikog difuznog dijela dvosloja ($\kappa r \ll 1$)
- b) aproksimacija Smoluchowskog za gibanje velikih koloidnih čestica malog difuznog dijela dvosloja ($\kappa r \gg 1$):

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (3)$$

2.4. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD)

Rentgenska strukturalna analiza najvažnija je i najmoćnija tehnika za istraživanje svojstava (karakterizaciju) materijala u čvrstom stanju. Difrakcija na jediničnom kristalu (monokristalu) postala je gotovo rutinska metoda koja se koristi za određivanje kristalne i molekulske strukture „malih” organskih i anorganskih spojeva te struktura makromolekula. Međutim, mnoge tvari nije moguće prirediti u obliku jediničnog kristala zadovoljavajuće kvalitete i veličine pa se u tom slučaju primjenjuje rentgenska strukturalna analiza u polikristalnom uzorku (prahu). Prednost je difrakcije na prahu što daje informacije o glavnini uzorka (engl. *bulk*) za razliku od difrakcije na jediničnom kristalu koja promatra samo jedan izdvojeni kristalčić.

Difrakcija u polikristalnom uzorku najviše se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu ispitivanog uzorka, ali se također može koristiti i za određivanje parametara jedinične ćelije, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine kristalita, za proučavanje naprezanja u materijalu (stresa) te preferirane orijentacije kristalita ili teksture.

Kao izvor rentgenskog zračenja u laboratoriju najčešće se koristi klasična rentgenska cijev. Za metodu difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku koristi se monokromatsko rentgensko zračenje. Interakcijom rentgenskog zračenja s kristaliničnim materijalom dolazi do difrakcije koja se bilježi pomoću detektora. Difrakcija rentgenskog zračenja može se opisati Braggovim zakonom. Difraktogram polikristalnog uzorka prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja u ovisnosti o difrakcijskom kutu (2θ).

Budući da svaka elementarna tvar i kemijski spoj ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku (difraktogram), difraktogram polikristalnog uzorka može se koristiti kao „otisak prsta” za kvalitativnu analizu nepoznatog uzorka.²³

Iz difraktograma je moguće procijeniti veličine nanokristala pomoću Scherrerove jednadžbe:

$$D_p = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4)$$

gdje je D_p srednji promjer nanokristala, k faktor oblika (bezdimenzijska veličina, uobičajeno: $0,9 < k < 1,0$), λ valna duljina rentgenskog zračenja, β poluširina maksimuma na difraktogramu (u radijanima), a θ kut pri kojem se javlja maksimum.

2.5. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS)

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic light scattering*, DLS) poznato je i kao fotonska korelacijska spektroskopija te kao kvazielastično raspršenje svjetlosti.²⁴ To je tehnika je koja se koristi za određivanje veličine malih čestica u suspenziji ili polimera u otopini.²⁵

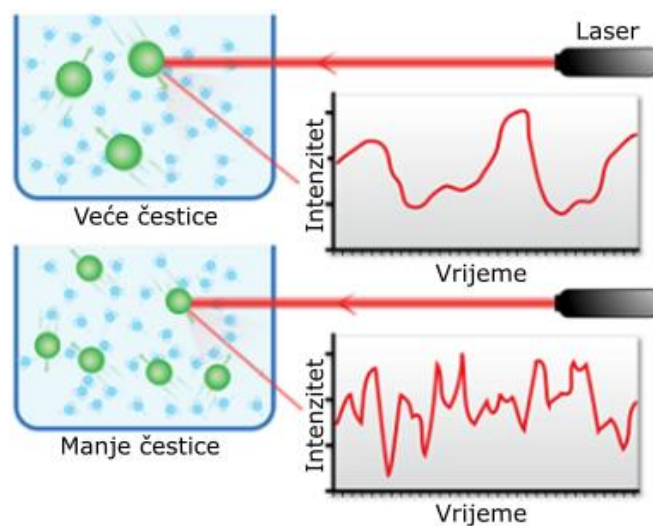
Raspršenje svjetlosti prvi je proučavao Rayleigh. Prema njemu je intenzitet raspršene svjetlosti na vrlo malim česticama pikazan jednadžbom:

$$I_S = \frac{8}{3} \pi N \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha^2 I_0 \quad (5)$$

gdje je N broj čestica, α polarizabilnost, λ valna duljina laserskog zračenja, a I_0 intenzitet upadnog zračenja. Kad dimenzije čestica premašuju Rayleighijev uvjet, intenzitet raspršene svjetlosti ovisi i o kutu (θ).

DLS metoda koristi monokromatsku svjetlost (uobičajeno je koristiti laser kao izvor) koja ulazi u uzorak i raspršuje se na česticama. Svjetlost raspršena na česticama ne prelazi uvijek istu udaljenost do detektora. Zbog toga svjetlo koje se raspršuje na česticama može interferirati konstruktivno, čime nastaju maksimumi, ili destruktivno, dajući minimume intenziteta.

Čestice u otopini slobodno difundiraju (Brownovo gibanje) pa intenzitet svjetlosti, koja se detektira, fluktuirira tijekom vremena oko prosječnog intenziteta. Fluktuacije će biti veće za manje čestice koje brže difundiraju (slika 2).



Slika 2. Princip rada metode dinamičkog raspršenja svjetlosti.²⁶

Na temelju fluktuacije intenziteta svjetlosti moguće je izračunati difuzijske koeficijente čestica (D). Ukoliko je poznata viskoznost medija (η) u kojoj se čestice nalaze, moguće je odrediti njihovu veličinu, tj. hidrodinamički radijus (R_H) prema Stokes-Einsteinovoj relaciji:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (6)$$

gdje je k_B Boltzmanova konstanta.

Jednadžba vrijedi uz pretpostavku o sfernom obliku čestica.

§ 3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj ovog rada je sintetizirati nanočestice CeO_2 te provesti njihovu karakterizaciju. Također, istražiti će se adsorpcija polielektrolita na nanočestice CeO_2 . Same nanočestice će se sintetizirati hidrolizom cerijeve soli u lužnatoj otopini. Difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD) procijenit će se srednji promjer nanočestica. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS) odredit će se hidrodinamički promjer sintetiziranih nanočestica, kao i čestica na koje je adsorbiran polielektrolit. Također će se ispitati utjecaj raznih eksperimentalnih uvjeta na veličinu nanočestica. Izoelektrična točka određuje se elektroforetskim raspršenjem svjetlosti. Iz ovisnosti ζ -potencijala o koncentraciji polielektrolita ispitat će se adsorpcija polielektrolita na nanočestice CeO_2 u kiselom i lužnatom području. Ispitat će se i utjecaj ionske jakosti na elektroforetsku pokretljivost i ζ -potencijal nanočestica CeO_2 prekrivenih PSS-om. Konačno, rezultati će biti interpretirani primjenom modificiranog Ohshima modela.

§ 4. MATERIJALI I METODE

4.1. Materijali

U izvedbi eksperimentalnog dijela korištene su sljedeće kemikalije bez dodatnog pročišćavanja:

- cerijev (III) nitrat heksahidrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *p.a.* $\geq 99,0\%$ (Fluka)
- natrijev hidroksid, NaOH (Fluka)
- klorovodična kiselina, HCl (BDH PROLABO)
- natrijev klorid, NaCl (GRAM-MOL)
- poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMAC, $M < 100000 \text{ g mol}^{-1}$, 35 % – tna vodena otopina (Sigma-Aldrich)
- poli(natrijev 4-stirensulfonat), PSS, $M \approx 70000 \text{ g mol}^{-1}$, $f = 0,83$ (Sigma-Aldrich)
- standardni pufer pH = 3 (KEFO)
- standardni pufer pH = 7 (BDH PROLABO)
- standardni pufer pH = 10 (Riedel de-Haën)

4.2. Priprema mjernih sustava

Vodne otopine kiselina, lužina i soli pripremljene su direktnom odvagom krutina i/ili razrjeđenjem s redestiliranom vodom.

Suspenzije nanočestica CeO_2 različitih masenih koncentracija pripremljene su koristeći otopine HCl i NaCl.

Za potenciometrijska mjerenja korišteni su kombinirana elektroda (6.0234.100, *Metrohm*) i pH metar (827 pH lab, *Metrohm*).

4.3. Metode

4.3.1. Sinteza nanočestica CeO_2

Nanočestice cerijeva dioksida sintetizirane su hidrolizom cerijeva nitrata heksahidrata ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). U vodenu otopinu cerijeva nitrata ($V = 5 \text{ L}$, $\gamma = 2,5 \text{ g L}^{-1}$) postepeno je dodavana vodena otopina natrijeva hidroksida ($V = 125 \text{ mL}$, $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) uz stalno miješanje na magnetskoj miješalici. Dobivena suspenzija miješana je 24 sata na sobnoj temperaturi, uz povremeno mjerenje pH otopine.

4.3.2. Ispiranje i sušenje nanočestica CeO_2

Dobivene nanočestice CeO_2 ispirane su prvo redestiliranom, a zatim deioniziranom vodom dok provodnost otopine iznad taloga nije poprimila približnu provodnost deionizirane vode ($\kappa \approx 1,1 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$), odnosno dok se provodnost nije ustalila. Postupak ispiranja nanočestica: nakon sedimentacije nanočestica izmjeri se provodnost i pH matičnice, dekantira se matičnica i doda voda. Ponovno se pričekava taloženje nanočestica te se ponavlja postupak.

Nakon ispiranja čestice su sušene na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ te su suhe čestice čuvane u staklenoj posudici na sobnoj temperaturi.

4.3.3. Karakterizacija nanočestica CeO_2

4.3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difraktogram sintetiziranih nanočestica CeO_2 sniman je automatskim rentgenskim difraktometrom *Philips X'Change* pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), napon je iznosio 40 kV , a jakost struje 30 mA . Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području 2θ kutova od 5 do 70° , uz pomicanje brojača za $0,02^\circ$. Iz difraktograma se procijeni veličina dobivenih nanočestica prema jednadžbi (4).

4.3.3.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Veličina nanočestica određena je DLS metodom korištenjem instrumenta *90Plus Brookhaven* pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Hidrodinamički promjer nanočestica računa se iz Stokes-Einsteinove relacije prema jednadžbi (6).

Ispitan je utjecaj masene koncentracije i pH na veličinu nanočestica CeO₂.

Pripremljene su suspenzije različitih masenih koncentracija: $\gamma / \text{g L}^{-1} = 0,005, 0,1, 1, 3$ i 5 pri pH = 2 te su mjereni hidrodinamički promjeri CeO₂ kao funkcija vremena.

Nakon toga su pripremljene dvije suspenzije masene koncentracije $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, ali različitog pH (pH = 2 i pH = 3) te su mjereni hidrodinamički promjeri nanočestica CeO₂ u vremenu.

4.3.3.3. Elektrokinetička mjerenja

Elektroforetska pokretljivost nanočestica CeO₂ mjerena je korištenjem instrumenta *90Plus Brookhaven Zeta potential analyzer* pri temperaturi 25 °C. Instrument određuje elektroforetsku pokretljivost pomoću laser Doppler elektroforeze. Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti uz aproksimaciju Smoluchowskog prema jednadžbi (3).

Izmjerena je elektroforetska pokretljivost nanočestica CeO₂ u vodenoj otopini NaCl pri dvije ionske jakosti, $I_c / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-3}$ i 10^{-2} kao funkcija pH. Pripremljena je suspenzija masene koncentracije $\gamma = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ i početnog pH₀ ≈ 3 (dodatkom klorovodične kiseline, $c_0 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Dobivena suspenzija nanočestica CeO₂ ($V = 25 \text{ cm}^3$) titrirana je vodenom otopinom natrijeva hidroksida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Sve titracije izvedene su u termostatiranoj posudi, $\vartheta = 25 \text{ °C}$, uz stalno miješanje. Za mjerenje pH korištena je kombinirana elektroda koja je baždarena s tri pufera (pH = 3, 7 i 10).

4.3.4. Adsorpcija polielektrolita

4.3.4.1. Adsorpcija PDADMAC-a

Ishodna („stock“) otopina PDADMAC-a ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pripremljena je razrjeđivanjem otopine poznate gustoće ($\rho = 1,09 \text{ g cm}^{-3}$), masenog udjela ($w = 35 \%$) i molarne mase monomera ($M = 161,668 \text{ g mol}^{-1}$).

Iz ishodnih otopina daljnjim razrjeđivanjem pripremljene su otopine polielektrolita različitih koncentracija: $c / \text{mol dm}^{-3} = 3 \cdot 10^{-4}, 6 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}$ i 10^{-2} .

Suspenzija nanočestica CeO₂ pripremljena je kako je opisano u poglavlju 4.2. ($\gamma = 0,1 \text{ g L}^{-1}$). Početni pH₀ ≈ 10 namješten je pomoću vodene otopine natrijeva hidroksida, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon adsorpcije PDADMAC-a, mjerena je elektroforetska pokretljivost za različite koncentracije polielektrolita.

Elektroforetska pokretljivost nanočestica CeO₂ nakon adsorpcije PDADMAC-a mjerena je korištenjem instrumenta *90Plus Brookhaven Zeta potential analyzer* pri temperaturi 25 °C. Instrument određuje elektroforetsku pokretljivost pomoću laser Doppler elektroforeze. Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti uz aproksimaciju Smoluchowskog prema jednadžbi (3).

4.3.4.2. Adsorpcija PSS-a

Ishodna („stock“) otopina PSS-a ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pripremljena je otapanjem krutog PSS-a u odgovarajućem volumenu. Molarna masa monomera PSS-a iznosi 206,186 g mol⁻¹, a stupanj funkcionalizacije polimera 0,83.

Iz ishodnih otopina daljnjim razrjeđivanjem pripremljene su otopine polielektrolita različitih koncentracija: $c / \text{mol dm}^{-3} = 3 \cdot 10^{-4}, 6 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}$ i 10^{-2} .

Suspenzija nanočestica CeO₂ pripremljena je kako je opisano u poglavlju 4.2. ($\gamma = 0,1 \text{ g L}^{-1}$). Početni pH₀ ≈ 3 namješten je pomoću vodene otopine klorovodične kiseline koncentracije $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon adsorpcije PSS-a, mjerena je elektroforetska pokretljivost za različite koncentracije polielektrolita.

Elektroforetska pokretljivost nanočestica CeO₂ nakon adsorpcije PSS-a mjerena je korištenjem instrumenta *90Plus Brookhaven Zeta potential analyzer* pri temperaturi 25 °C. Instrument određuje elektroforetsku pokretljivost pomoću laser Doppler elektroforeze. Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti uz aproksimaciju Smoluchowskog prema jednadžbi (3).

Zatim su pripremljene dvije suspenzije masene koncentracije $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$ i pH = 2. U svaku suspenziju dodan je PSS tako da koncentracija polielektrolita u suspenziji bude $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Mjerena je veličina nanočestica prije i nakon adsorpcije PSS-a kao funkcija vremena.

Veličina nanočestica CeO₂ bez i sa PSS-om određena je DLS metodom korištenjem instrumenta *90Plus Brookhaven* pri temperaturi 25 °C. Hidrodinamički promjer nanočestica računa se iz Stokes-Einsteinove relacije prema jednadžbi (6).

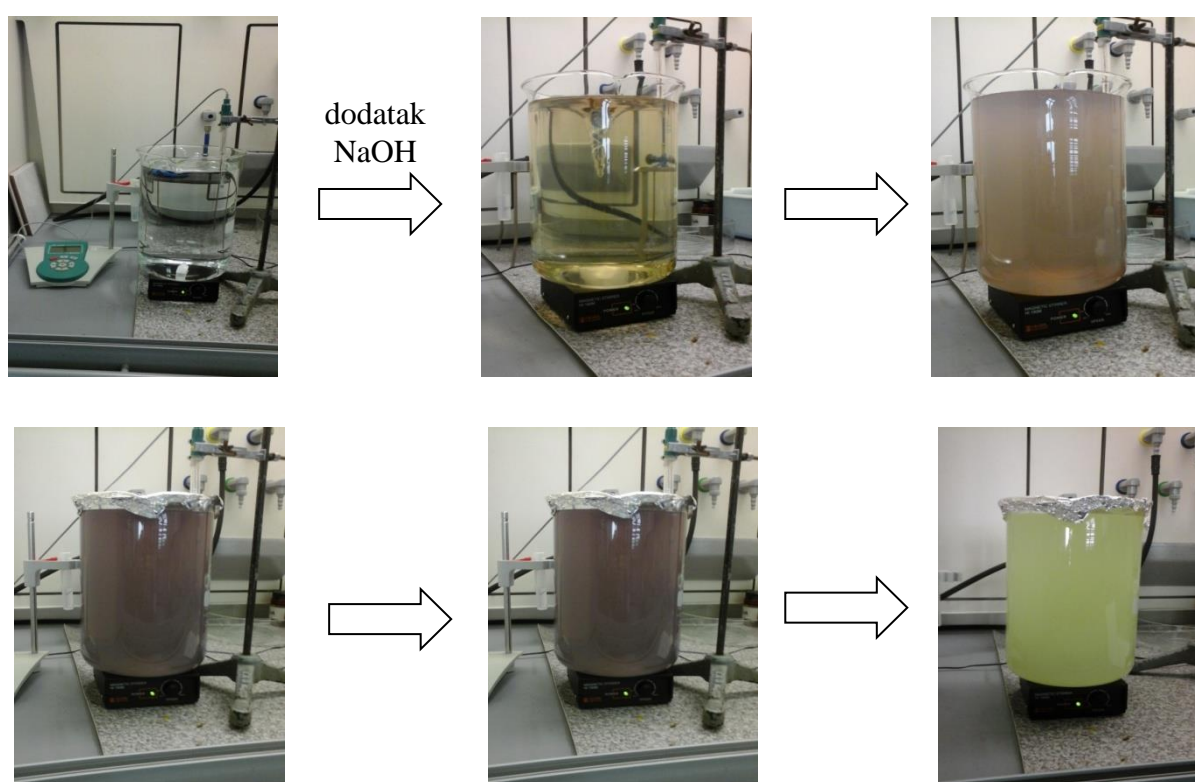
Također je ispitan utjecaj ionske jakosti na ζ -potencijal nanočestica CeO₂ prekrivenih slojem PSS-a. Prilikom adsorpcije polielektrolita korišten je literaturni postupak¹¹, uz male modifikacije. Pripremljena je suspenzija nanočestica CeO₂ masene koncentracije $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$ pri pH = 2. Nakon 20 minuta dodan je PSS tako da koncentracija polielektrolita u suspenziji bude $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Smjesa nanočestica i PSS-a ostavljena je sat vremena u izotermalnim

uvjetima pri 25 °C te je zatim centrifugirana 15 minuta na 3800 rpm. Supernatant je odvojen, a nanočestice CeO₂ prekrivene slojem PSS-a redispergirane su u otopini pH = 10. Nakon toga je suspenzija podijeljena na pet dijelova kojima su različite ionske jakosti namještene pomoću vodene otopine NaCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$): $I_c / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-2}, 2,5 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-2}, 7,5 \cdot 10^{-2}$ i 10^{-1} . Tako pripremljenim uzorcima mjerena je elektroforetska pokretljivost.

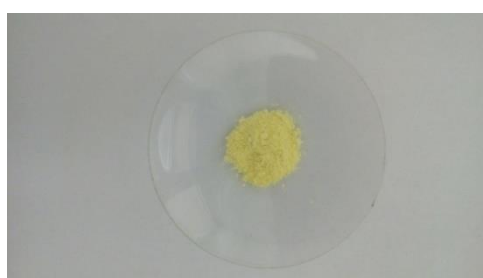
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Sinteza nanočestica CeO₂

Odmah nakon dodatka natrijeva hidroksida u vodenu otopinu cerijeva nitrata došlo je do nastanka precipitata ljubičaste boje. Miješanjem 24 sata na sobnoj temperaturi precipitat je poprimio žutu boju. Promjena boje otopine tijekom sinteze nanočestica CeO₂ prikazana je na slici 3, a gotove sintetizirane nanočestice prikazane su na slici 4.



Slika 3. Promjena boje otopine tijekom sinteze nanočestica CeO₂.



Slika 4. Sintetizirane nanočestice CeO₂.

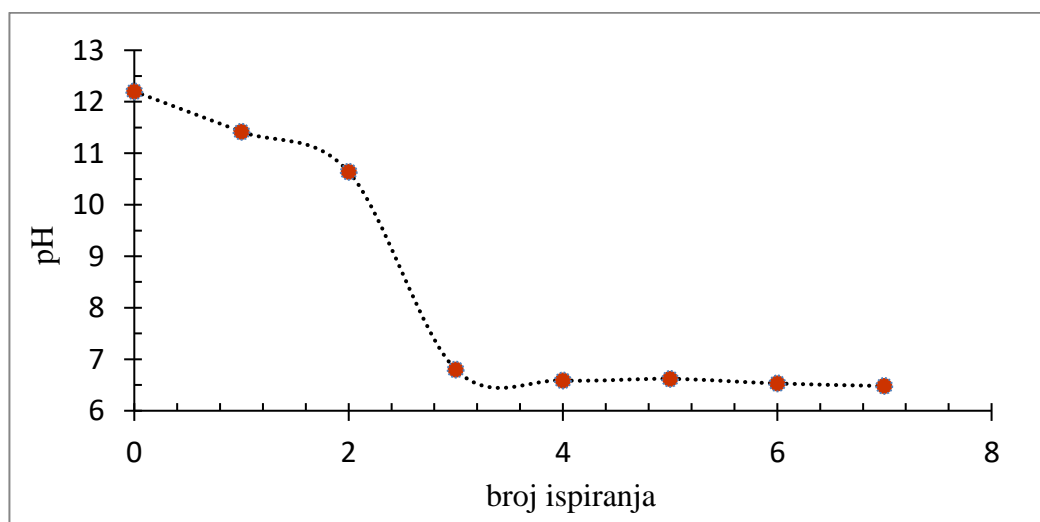
Podaci o pH, koji je mjeren tijekom sinteze nanočestica CeO_2 , prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. pH vodene otopine prilikom sinteze nanočestica CeO_2 .

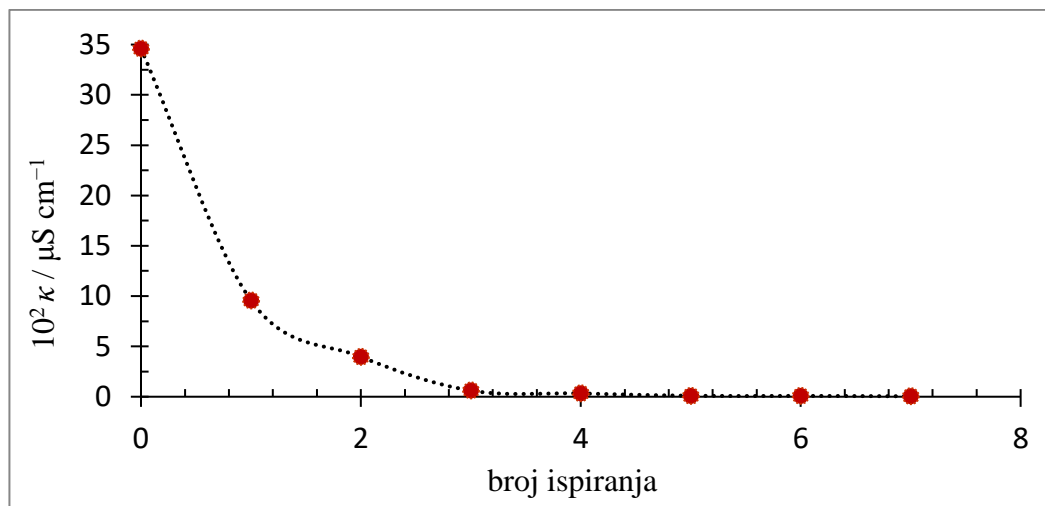
	sati	pH	E / mV	
1.dan	14:35	8,80	91	→ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
	14:35	12,26	-283,2	→ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$
	15:30	12,28	-284,4	
	16:00	12,24	-282,3	
2.dan	10:05	12,20	-280,9	
	11:10	12,20	-281	
	14:35	12,20	-280,9	

5.2. Ispiranje nanočestica CeO_2

Nakon sinteze i taloženja nanočestica CeO_2 izmjeren je $\text{pH}_0 = 12,2$. Promjene pH i provodnosti matičnice prilikom ispiranja nanočestica prikazane su na slici 5, odnosno slici 6. Nakon ispiranja redestiliranom, a zatim deioniziranom vodom, pH matičnice iznad taloga iznosio je 6,5, a provodnost $4,5 \mu\text{S cm}^{-1}$. Provodnost deionizirane vode iznosi približno $1,1 \mu\text{S cm}^{-1}$, iz čega se može zaključiti da je suspenzija čista.



Slika 5. Ovisnost pH matičnice o broju ispiranja nanočestica deioniziranom vodom.

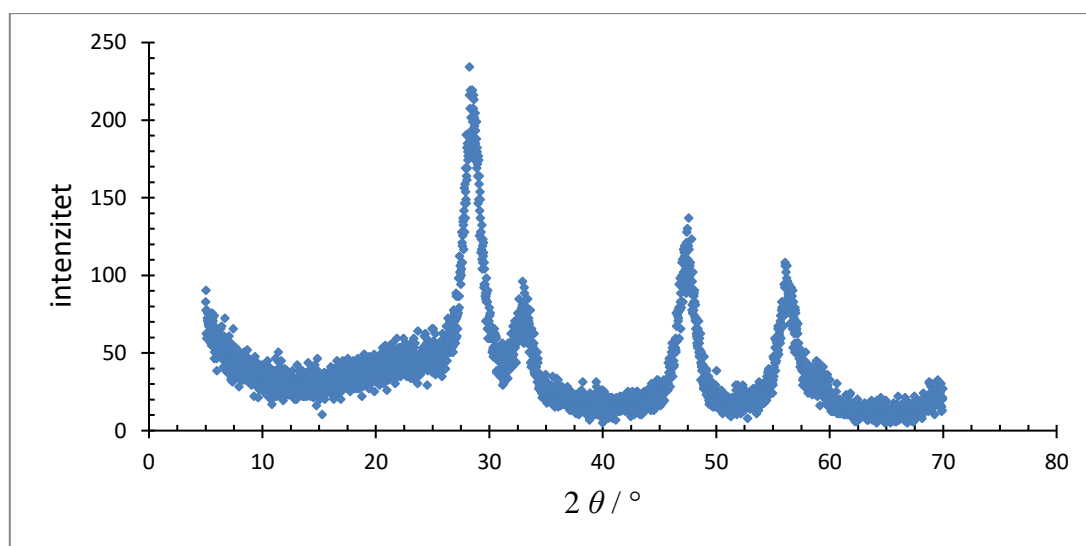


Slika 6. Ovisnost provodnosti matičnice o broju ispiranja nanočestica deioniziranom vodom.

5.3. Karakterizacija nanočestica CeO_2

5.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difraktogram sintetiziranih nanočestica CeO_2 prikazan je na slici 7. Srednji promjer nanokristala izračunat je pomoću Scherrerove jednadžbe (4) te iznosi $D_p \approx 6$ nm.



Slika 7. Difraktogram sintetiziranih nanočestica CeO_2 .

$$k = 0,95, \lambda = 0,1542 \text{ nm}, \beta = 0,0248 \text{ rad}, \theta = 0,4978 \text{ rad}$$

5.3.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti

DLS metodom određen je hidrodinamički promjer sintetiziranih nanočestica cerijeva dioksida pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe (6).

Usporedbom hidrodinamičkog promjera nanočestica određenog metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS metoda) i srednjeg promjera nanočestica određenog na temelju difraktograma (XRD analiza) može se uočiti da nema snažne korelacije između ova dva parametra. Do toga dolazi jer XRD analiza daje promjere primarnih nanočestica dok DLS metoda daje hidrodinamičke promjere agregata nanočestica.

Ispitan je i utjecaj masene koncentracije i pH na hidrodinamički promjer nanočestica.

5.3.2.1. Utjecaj masene koncentracije

DLS metodom ispitan je utjecaj masene koncentracije na veličinu nanočestica CeO_2 . Pripremljene su suspenzije različitih masenih koncentracija te su mjereni hidrodinamički promjeri nanočestica CeO_2 kao funkcija vremena. Hidrodinamički promjeri nanočestica CeO_2 , dobiveni kao prosječne vrijednosti mjerenja tijekom 45 minuta, za različite masene koncentracije dani su u tablici 2.

Usporedbom hidrodinamičkih promjera nanočestica može se uočiti da promjer čestica najmanje varira pri $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$.

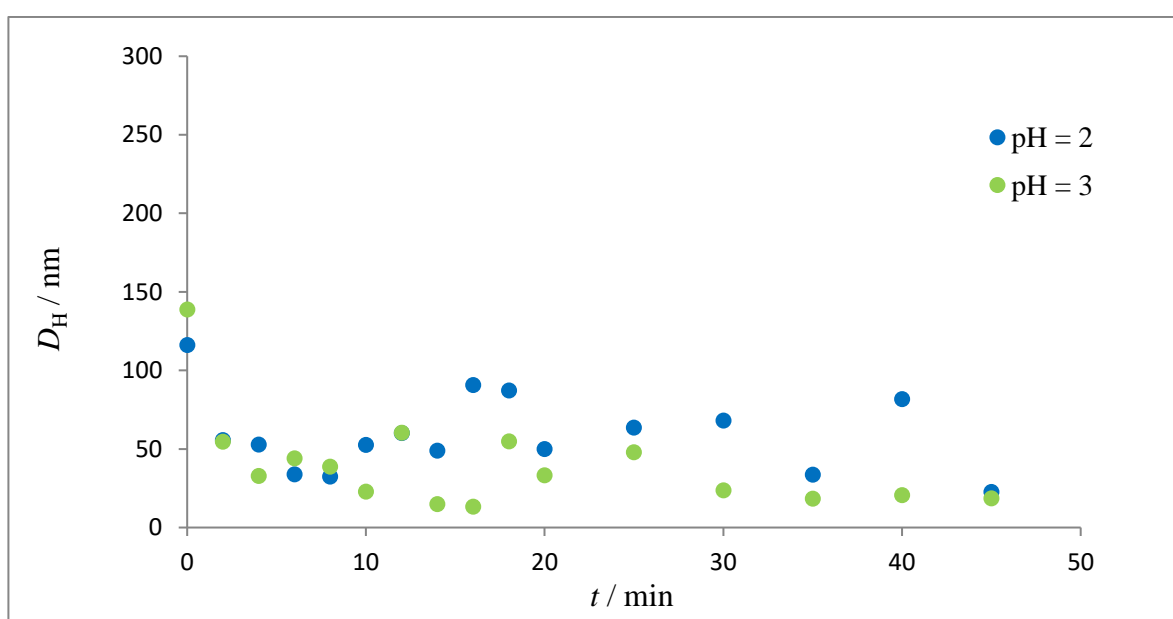
Tablica 2. Hidrodinamički promjeri nanočestica CeO_2 pri različitim masenim koncentracijama. pH = 2, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\gamma / \text{g L}^{-1}$	D_H / nm
0,005	$291,3 \pm 131,1$
0,1	$265,8 \pm 199,2$
1	$186,8 \pm 67,9$
3	$64,8 \pm 31,1$
5	$53,0 \pm 48,5$

5.3.2.2. Utjecaj pH

Budući da promjer nanočestica CeO_2 pokazuje najmanja odstupanja od prosječne vrijednosti pri $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$ (tablica 2), daljnja su mjerenja napravljena upravo pri toj masenoj koncentraciji. Dodatno je testiran utjecaj pH. Iz literaturnih je podataka poznato da su nanočestice CeO_2 stabilne u kiselom pH području. Iz tog su razloga odabrani $\text{pH} = 2$ i $\text{pH} = 3$ te su mjereni hidrodinamički promjeri nanočestica u vremenu (slika 8).

S obzirom da nema značajne razlike između $\text{pH} = 2$ i $\text{pH} = 3$, daljnja su mjerenja izvedena pri $\text{pH} = 2$.

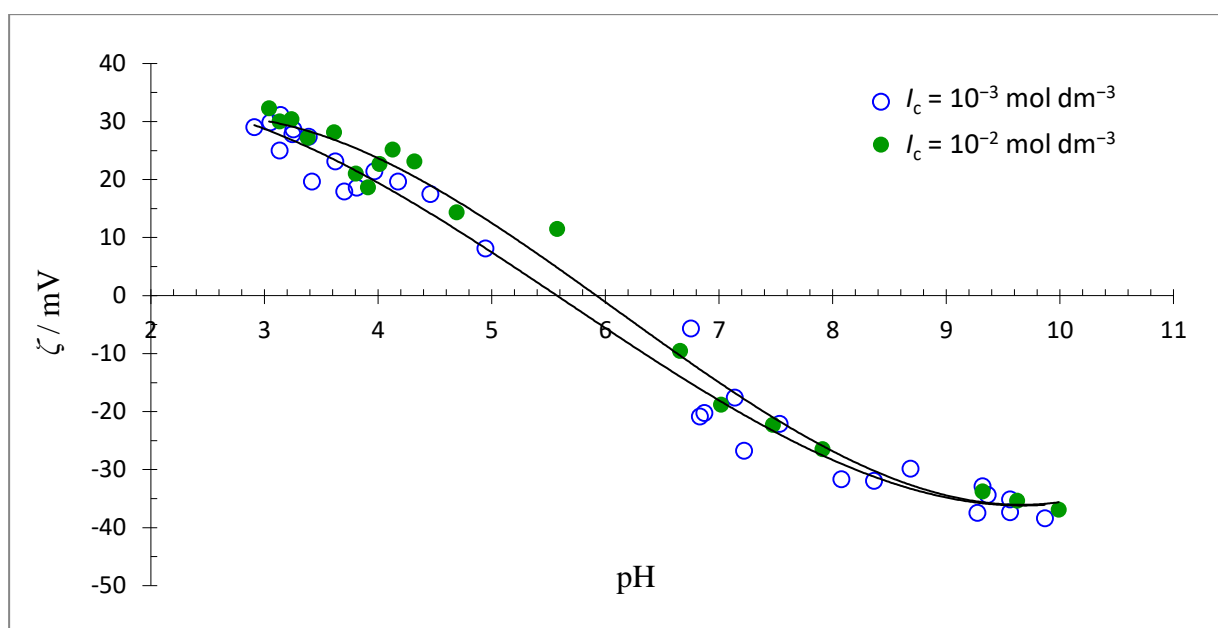


Slika 8. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica CeO_2 pri različitim pH vrijednostima. $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

5.4. Elektrokinetički potencijal nanočestica CeO₂

Mjerenjem elektroforetske pokretljivosti nanočestica CeO₂ u vodenoj otopini NaCl određen je elektrokinetički potencijal u ovisnosti o pH pri dvije ionske jakosti ($I_c = 10^{-3}$ i 10^{-2} mol dm⁻³) prema jednadžbi (3). Iz mjerenja elektrokinetičkog potencijala određena je izoelektrična točka, pH_{iep}, nanočestica cerijeva dioksida pri dvije ionske jakosti.

Izoelektrična točka pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm⁻³ uočena je pri pH = 5,8 ± 0,2. Pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-2}$ mol dm⁻³ izoelektrična točka uočena je pri pH = 5,9 ± 0,1. Iz toga se vidi da nema značajne razlike u slučaju tih dviju ionskih jakosti (slika 9) što ukazuje da je afinitet Na⁺ i Cl⁻ iona podjednak ili nema specifične adsorpcije protuiona. Dobivene vrijednosti izoelektrične točke nešto su niže od literaturnih vrijednosti²⁷, gdje je pH_{iep} u intervalu od 6,7 do 8,6 ovisno od literaturnog izvora.



Slika 9. Usporedba elektrokinetičkih potencijala nanočestica CeO₂ u vodenoj otopini NaCl pri dvije ionske jakosti ($I_c = 10^{-3}$ mol dm⁻³ i $I_c = 10^{-2}$ mol dm⁻³).

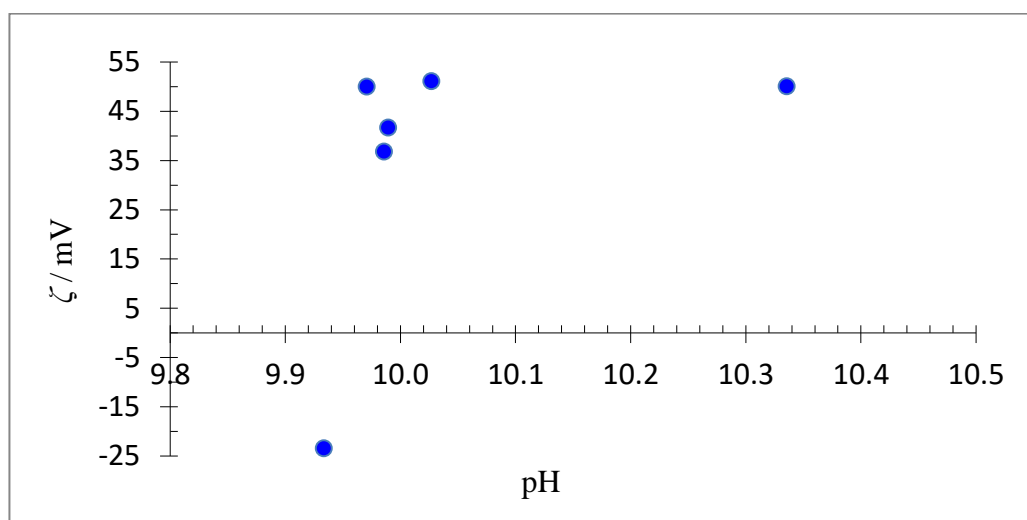
$$\gamma = 0,1 \text{ g L}^{-1}, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

5.5. Adsorpcija polielektrolita na nanočestice CeO₂ kao funkcija pH i koncentracije polielektrolita

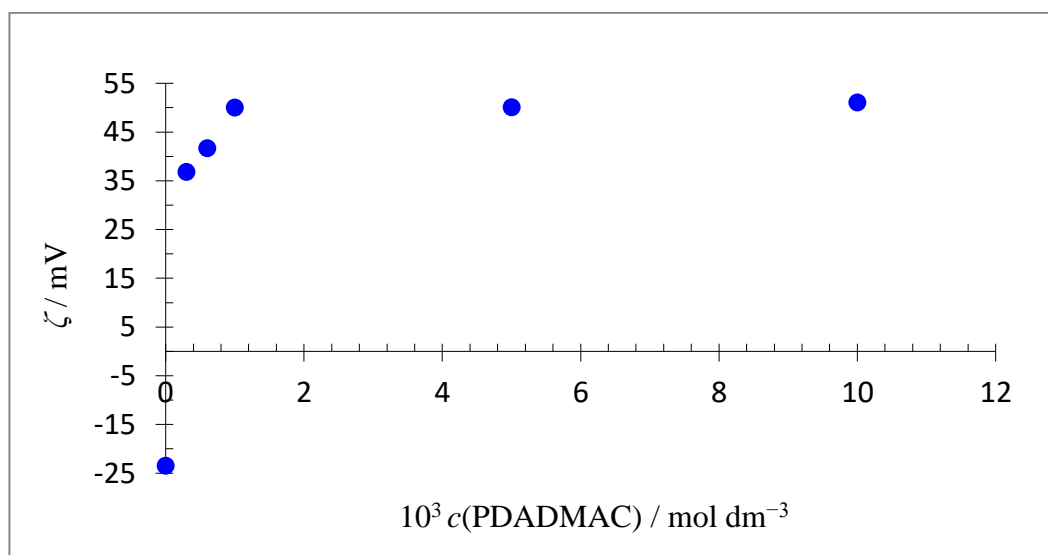
5.5.1. Adsorpcija PDADMAC-a

Adsorpcijom pozitivnog polielektrolita PDADMAC-a na negativnu površinu nanočestica cerijeva dioksida, dolazi do pozitiviranja površine. Do pozitiviranja površine dolazi već pri vrlo niskim koncentracijama polielektrolita, $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 10).

a)



b)



Slika 10. Adsorpcija polielektrolita PDADMAC na nanočestice CeO₂.

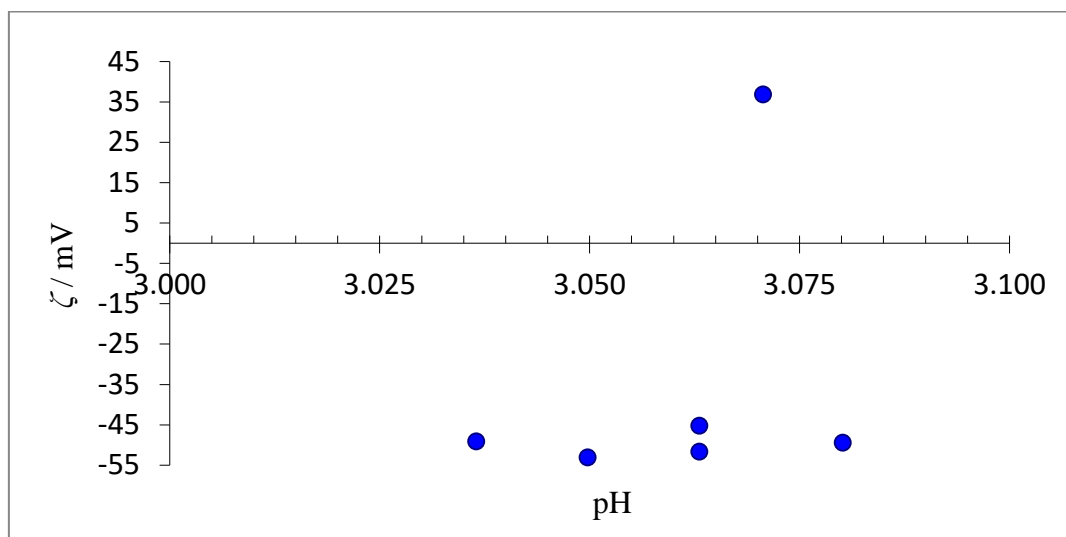
a) ovisnost ζ-potencijala o pH; b) ovisnost ζ-potencijala o $c(\text{PDADMAC})$

$$I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ pH} = 10, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

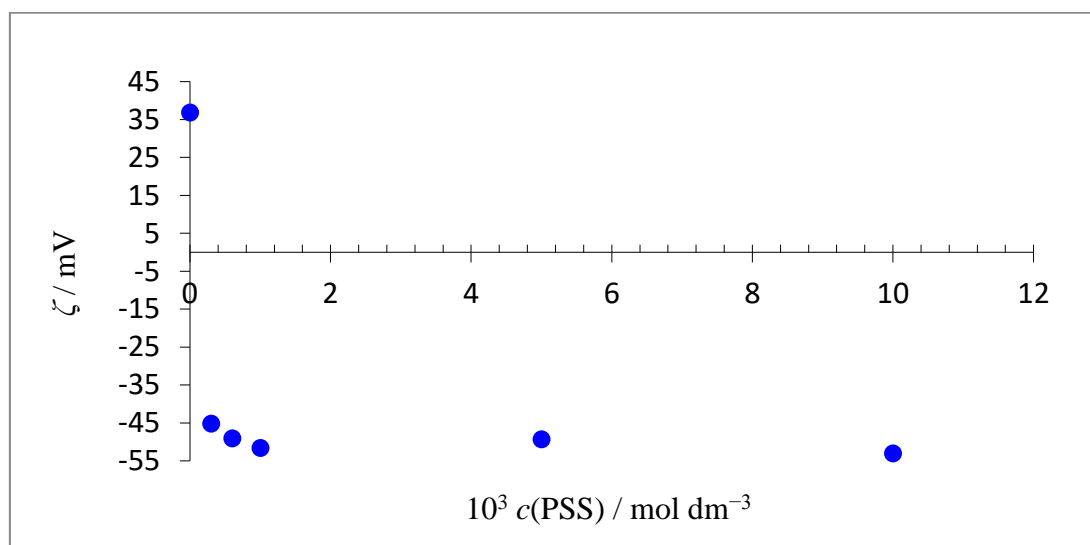
5.5.2. Adsorpcija PSS-a

Adsorpcijom negativnog polielektrolita PSS-a na pozitivnu površinu nanočestica cerijeva dioksida dolazi do negativiranja površine. Kao i u prethodnom slučaju, već pri vrlo niskim koncentracijama polielektrolita dolazi do adsorpcije PSS-a na površinu nanočestica, tj. već pri $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 11).

a)



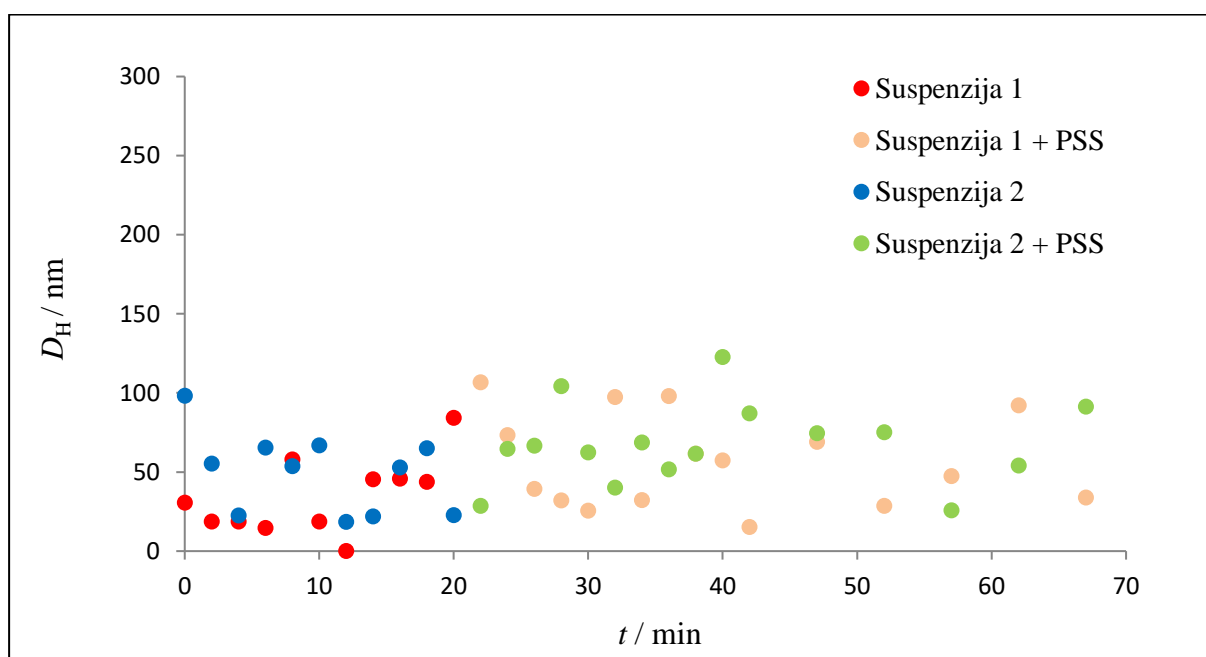
b)

Slika 11. Adsorpcija polielektrolita PSS na nanočestice CeO_2 .a) ovisnost ζ -potencijala o pH; b) ovisnost ζ -potencijala o $c(\text{PSS})$ $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 3, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.6. Adsorpcija polielektrolita i određivanje veličine nanočestica

Kao što je već prije bilo rečeno, nanočestice CeO_2 su stabilnije, tj. ne agregiraju, u kiselom pH području te se njihova agregacija to više inhibira što je pH niži. Iz tog smo razloga odabrali $\text{pH} = 2$ te smo pri tom pH odlučili adsorbirati polielektrolit na nanočestice CeO_2 kako bismo stvorili polielektrolitnu presvlaku (engl. *polyelectrolyte coating*). Budući da je CeO_2 u tom području pozitivno nabijen, kao polielektrolit smo odabrali negativno nabijeni PSS. Odabrana je koncentracija polielektrolita pri kojoj bi se cijela površina nanočestica CeO_2 trebala negativirati, tj. $c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Masena koncentracija je bila 3 g L^{-1} zbog stabilnosti nanočestica pri tim uvjetima.

Hidrodinamički promjeri nanočestica prije i nakon adsorpcije PSS-a u ovisnosti o vremenu prikazani su na slici 12. Mjerenje je napravljeno dva puta (suspenzija 1 i suspenzija 2). Hidrodinamički promjeri CeO_2 i PSS-CNPs za dvije suspenzije dani su u tablici 3, a iskazani su kao prosječne vrijednosti tijekom cijelog prikazanog eksperimenta.



Slika 12. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica CeO_2 prije i nakon adsorpcije PSS-a.

$$c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \gamma = 3 \text{ g L}^{-1}, \text{pH} = 2, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tablica 3. Hidrodinamički promjeri nanočestica CeO₂ prije i nakon adsorpcije PSS-a.

$$c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \gamma = 3 \text{ g L}^{-1}, \text{pH} = 2, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

	D_H / nm
suspenzija 1	$37,9 \pm 22,1$
suspenzija 1 + PSS	$53,6 \pm 27,4$
suspenzija 2	$49,5 \pm 25,3$
suspenzija 2 + PSS	$67,5 \pm 25,8$

5.7. Utjecaj ionske jakosti na ζ -potencijal nanočestica CeO₂ prekrivenih slojem PSS-a

Nakon toga je ispitan utjecaj ionske jakosti na ζ -potencijal i elektroforetsku pokretljivost nanočestica CeO₂ na koje je adsorbiran negativni polielektrolit PSS. Utjecaj je praćen pri masenoj koncentraciji $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, pH = 10. Odabrana je koncentracija polielektrolita pri kojoj dolazi do potpunog prenašanja nanočestica CeO₂, $c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

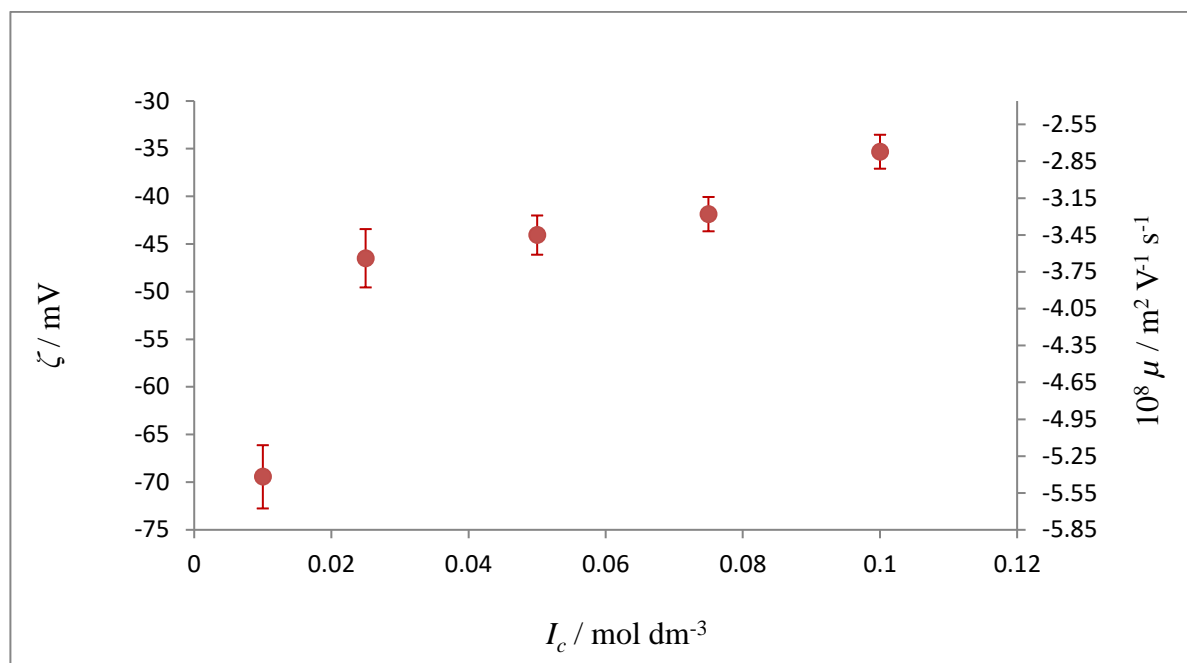
Vrijednosti ζ -potencijala i elektroforetska pokretljivosti za različite ionske jakosti, zajedno sa standardnim pogreškama, prikazani su u tablično (tablica 4) i grafički (slika 13).

Iz dobivenih mjerenja može se uočiti pad elektroforetske pokretljivosti s povećanjem ionske jakosti, tj. apsolutna vrijednost pada jer je, zbog veće ionske jakosti, otežano gibanje nanočestica. U drugu ruku, primijećeno je da ζ -potencijal raste, tj. postaje sve pozitivniji, porastom ionske jakosti.

Tablica 4. Ovisnost ζ -potencijala i elektroforetske pokretljivosti o ionskoj jakosti za nanočestice CeO₂ prekrivene slojem PSS-a.

$$c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \gamma = 3 \text{ g L}^{-1}, \text{pH} = 10, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	ζ / mV	$10^8 \mu / \text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,01	$-69,44 \pm 3,32$	$-5,43 \pm 0,26$
0,025	$-46,50 \pm 3,06$	$-3,63 \pm 0,24$
0,05	$-44,07 \pm 2,06$	$-3,44 \pm 0,16$
0,075	$-41,87 \pm 1,80$	$-3,27 \pm 0,14$
0,1	$-35,32 \pm 1,78$	$-2,76 \pm 0,14$



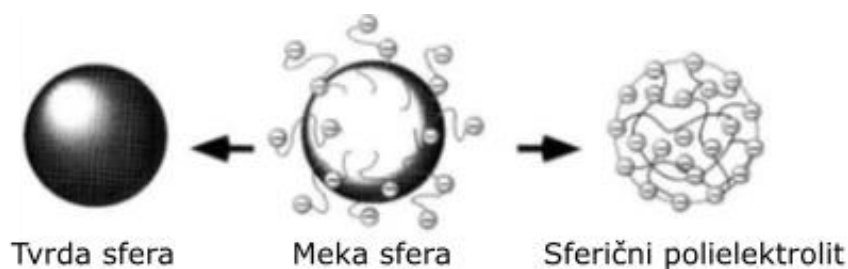
Slika 13. Ovisnost ζ -potencijala i elektroforetske pokretljivosti o ionskoj jakosti za nanočestice CeO_2 prekrivene slojem PSS-a.

$$c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \gamma = 3 \text{ g L}^{-1}, \text{pH} = 10, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

5.8. Interpretacija rezultata primjenom modificiranog Ohshima modela

5.8.1. Elektroforetski model mekih čestica

Mjerenjem elektroforetske pokretljivosti čestica pomoću DLS metode može se izračunati ζ -potencijal koristeći aproksimaciju Smoluchowskog prema jednadžbi (3). Takav model opisuje rigidnu prirodu čestica. Ohshima²⁸ je unaprijedio postojeći model kako bi mogao proučavati prodiranje otapala u porozne čestice, koje odgovaraju nanočesticama na koje je adsorbiran neki polimer, primjerice polielektrolit. Predložio je elektroforetski model mekih čestica, koji ujedinjuje dva različita elektroforetska modela – model krutih čestica i model sfernih polielektrolita (slika 14): sferične meke čestice, koje se sastoje od sferične tvrde čestice radijusa a prekrivene slojem polielektrolita debljine d , u kojem su disocirane skupine valencije Z raspoređene jednolikom gustoćom N .

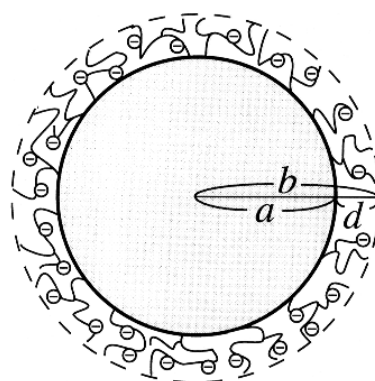


Slika 14. Meka sfera postaje tvrda sfera u odsutnosti sloja polielektrolita, a teži sferičnom polielektrolitu u odsutnosti čestice, prema referenci 29.

Ohshima je izveo izraz za elektroforetsku pokretljivost koja ovisi o nekoliko parametara: gustoći naboja sloja polielektrolita (engl. *charge density*), ionskoj jakosti otopine i elektroforetskoj mekoći (engl. *electrophoretic softness*), tj. λ^{-1} :

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \frac{\left(\frac{\varphi_0}{\kappa_m} + \frac{\varphi_{\text{DON}}}{\lambda} \right)}{\left(\frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\lambda} \right)} f\left(\frac{b}{a}\right) + \frac{ZeN}{\eta \lambda^2} \quad (7)$$

gdje je ε_r relativna permitivnost otapala, ε_0 permitivnost vakuumu, e elementarni naboj, η viskoznost otapala, Z valencija, a N brojčana gustoća skupina (monomera) na površini (nanočestica). Zeta potencijal i Donnanov potencijal označeni su kao φ_0 i φ_{DON} . κ_m je efektivni Debye-Hückelov parametar na površini sloja polielektrolita koji uključuje doprinos stalnih naboja ZeN . Debljina sloja polielektrolita adsorbiranog na nanočestice označena je sa d , a radijus nanočestice sa a (slika 15).



Slika 15. Sferična meka čestica, prema referenci 29. Čestica radijusa a je prekrivena slojem polielektrolita debljine d ; radijus nanočestice presvučene polielektrolitom iznosi $b = a + d$.

Zeta-potencijal definiran je kao potencijal plohe gdje je relativna brzina tekućine prema čestici jednaka 0. Ta se ploha zove elektrokinetička klizna ploha (engl. *slipping plane*) ili ploha smicanja. Ona dijeli difuzni sloj na nepokretni i pokretni dio. Klizna ploha se ne mora nužno poklapati s površinom čestice. Jedino u slučaju kada je klizna ploha na površini čestice, zeta-potencijal (ζ) postaje jednak površinskom potencijalu (φ_0). To je potencijal na granici površinskog sloja naboja (engl. *surface charge layer*) i otopine koja okružuje česticu.²⁹

U ovom su radu promatrane meke čestice, tj. koloidne čestice prekrivene slojem polielektrolita. Za takve čestice mora se uzeti u obzir moguća raspodjela i raspodjela protoka tekućine, ne samo izvan, nego i unutar površinskog sloja naboja. Potencijal duboko unutar sloja polielektrolita je gotovo jednak Donnanovom potencijalu, s tim da je površinski sloj značajno deblji od Debyeve duljine, κ^{-1} (slika 16).

Gore navedeni parametri:

$$\varphi_{\text{DON}} = \frac{k_{\text{BT}}}{ze} \ln \left[\frac{ZN}{2zn} + \left\{ \left(\frac{ZN}{2zn} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \quad (8)$$

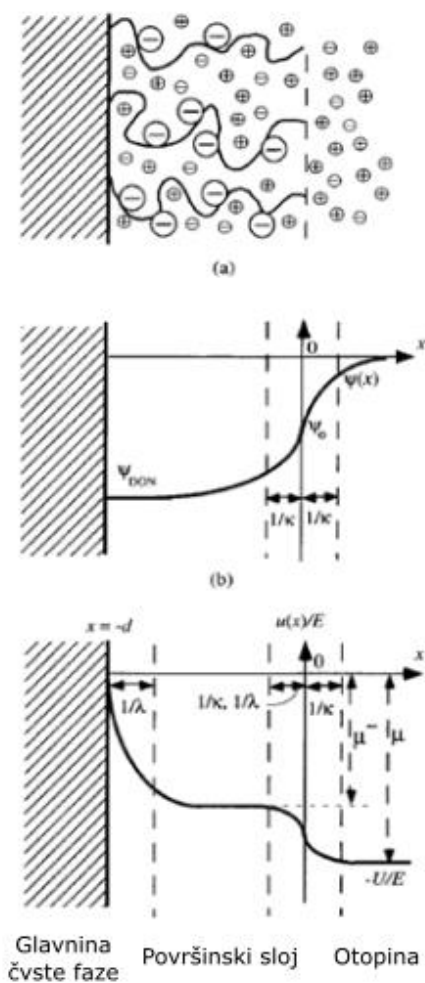
$$\varphi_0 = \varphi_{\text{DON}} + \frac{2zn}{ZN} \left[1 - \left\{ \left(\frac{ZN}{2zn} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \quad (9)$$

$$\kappa = 4314940 \times \left(\frac{I_c}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$\kappa_m = \kappa \left[1 + \left(\frac{ZN}{2zn} \right)^2 \right]^{1/4} \quad (11)$$

$$f\left(\frac{b}{a}\right) = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{a^3}{2b^3} \right) \quad (12)$$

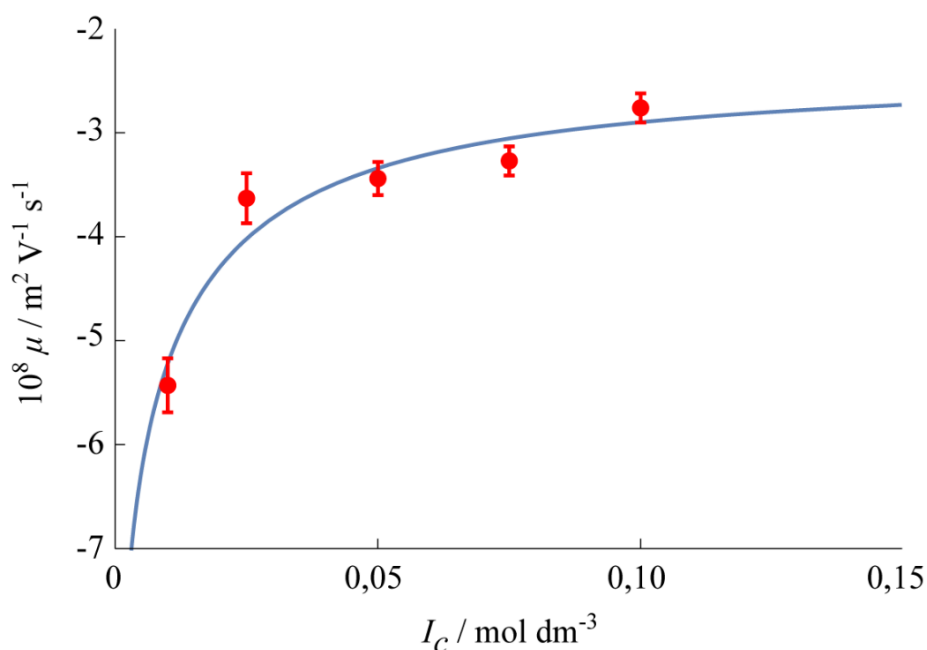
gdje je T temperatura pri kojoj je mjerena elektroforetska pokretljivost, a z valencija elektrolita.



Slika 16. a) distribucija iona, (b) potencijala $\psi(x)$ i (c) brzine $u(x)$ tekućine kroz površinski sloj meke čestice koja se giba brzinom U u električnom polju E ; ψ_0 je površinski potencijal, a ψ_{DON} je Donnanov potencijal, prema referenci 29.

5.8.2. Parametri za elektroforetsku pokretljivost mekih čestica

Jednadžba (7) uključuje dva parametra: λ^{-1} i ZeN . Parametar λ^{-1} karakterizira „mekoću“ sloja polielektrolita (za $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ čestica postaje rigidna). Eksperimentalno³⁰ se ovi parametri mogu odrediti fitanjem izmjerenih elektroforetskih pokretljivosti meke čestice kao funkcije ionske jakosti otopine prema jednadžbi (7). Treba uočiti da su N i n dani u jedinicama m^{-3} . Ako se koriste jedinice mol dm^{-3} , kao u ovom radu, tada se N i n moraju zamijeniti sa $1000N_{\text{A}}N$ i $N_{\text{A}}n$, gdje je N_{A} Avogadrova konstanta. Fitane su elektroforetske pokretljivosti za pet različitih ionskih jakosti: $I_c / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-2}, 2,5 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-2}, 7,5 \cdot 10^{-2}$ i 10^{-1} (slika 17 i tablica 4) pri čemu je korišten program *Wolfram Mathematica*.³¹



Slika 17. Nelinearni fit modificiranog Ohshima modela.

Elektroforetska pokretljivost nanočestica CeO_2 prekrivenih slojem PSS-a kao funkcija ionske jakosti. $c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz nelinearnog fita dobivena je elektroforetska mekoća ($\lambda^{-1} = 1,6 \text{ nm}^{-1}$) i gustoća naboja sloja polielektrolita ($ZeN = -0,083 \text{ mol dm}^{-3}$).

5.8.3. Adsorpcijska gustoća

Iz dobivenih parametara može se procijeniti gustoća naboja nanočestica prekrivenih slojem polielektrolita.¹² Gustoća naboja PSS-CNPs potječe od ioniziranih sulfonatnih skupina $-\text{SO}_3^-$ prisutnih u svakom monomeru polielektrolita, a povećava se adsorpcijom PSS-a. Svaki monomer daje jednu jedinicu naboja (svaki monomer sadrži jednu $-\text{SO}_3^-$ skupinu). Iz gustoće naboja sloja polielektrolita Z_eN slijedi da je brojčana gustoća monomernih jedinica polielektrolita (N) na nanočesticama CeO_2 jednaka $0,083 \text{ mol dm}^{-3}$. Adsorpcijska gustoća PSS-a na nanočestice CeO_2 računa se prema jednadžbi:

$$\Gamma = N \times \frac{(D_H(\text{CeO}_2) + 2\delta)^3}{(D_H(\text{CeO}_2))^2} \times M \quad (13)$$

gdje je $D_H(\text{CeO}_2)$ hidrodinamički promjer nanočestica određen DLS metodom, M je molarna masa monomera ($M = 183,196 \text{ g mol}^{-1}$), a δ je debljina sloja PSS-a (engl. *coating thickness*) i određena je oduzimanjem hidrodinamičkog promjera nanočestica CeO_2 od hidrodinamičkog promjera PSS-CNPs, $D_H(\text{CeO}_2 + \text{PSS})$, (podaci u tablici 5). Pritom je u obzir uzeta srednja vrijednost hidrodinamičkih promjera ($D_H(\text{CeO}_2)$ i $D_H(\text{CeO}_2 + \text{PSS})$) koji su dobiveni iz dva neovisna mjerenja. Dobivena vrijednost debljine sloja PSS-a iznosi $\delta = 16,9 \text{ nm}$.

Tablica 5. Hidrodinamički promjeri nanočestica CeO_2 .

$c(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

	$D_H(\text{CeO}_2) / \text{nm}$	$D_H(\text{CeO}_2 + \text{PSS}) / \text{nm}$	δ / nm
suspenzija 1	$37,9 \pm 22,1$	$53,6 \pm 27,4$	15,7
suspenzija 2	$49,5 \pm 25,3$	$67,5 \pm 25,8$	18,0

Uvrštavanjem podataka u jednadžbu (13), dobije se $\Gamma = 3,7 \text{ mg m}^{-2}$.

§ 6. ZAKLJUČCI

Interes u istraživanju nanočestica cerijeva(IV) oksida je u porastu zbog njihove potencijalne primjene u različitim područjima kao što su biomedicina i kataliza. Treba naglasiti biokompatibilnost nanočestica CeO₂ jer nema zabilješki o zdravstvenim rizicima koji mogu biti povezani s takvim česticama. U mnogim je slučajevima u biološkom okruženju potrebna stabilna disperzija nanočestica CeO₂, a za postizanje toga vrlo su obećavajuće nanočestice obložene polielektrolitom. Stoga je cilj ovog istraživanja bio sintetizirati i karakterizirati nanočestice CeO₂ te sustavno istražiti interakcije s polielektrolitima. Kao polielektrolit je upotrijebljen negativno nabijeni jaki polielektrolit poli(natrijev 4-stirensulfonat), PSS.

Nanočestice CeO₂ sintetizirane su hidrolizom cerijeva nitrata heksahidrata (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) u vodenoj otopini natrijeva hidroksida. Difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD analiza) procijenjen je srednji promjer nanokristala pomoću Scherrerove jednadžbe te on iznosi $D_p \approx 6$ nm. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS metoda) ispitan je utjecaj raznih eksperimentalnih uvjeta na hidrodinamički promjer sintetiziranih nanočestica CeO₂, koji se računa iz Stokes-Einsteinove relacije. Pokazano je da veličina nanočestica ovisi o pH i masenoj koncentraciji suspenzije te su dobiveni rezultati bili u rasponu od 35 do 60 nm. Suspenzija nanočestica stabilnija je što je pH niži (pH = 2) te pri masenoj koncentraciji $\gamma = 3$ g L⁻¹. Promjer određen rentgenskom difrakcijom puno je manji. To proizlazi iz činjenice da XRD analiza daje promjere primarnih nanočestica dok se DLS metodom dobivaju hidrodinamički promjeri nanočestica.

Iz mjerenja elektrokinetičkog potencijala procijenjena je izoelektrična točka, pH_{iep}, nanočestica CeO₂ pri ionskim jakostima $I_c = 10^{-3}$ i 10^{-2} mol dm⁻³. Za ionsku jakost $I_c = 10^{-3}$ mol dm⁻³ dobivena je vrijednost pH_{iep} = 5,8 ± 0,2. Za ionsku jakost $I_c = 10^{-2}$ mol dm⁻³ dobivena je vrijednost pH_{iep} = 5,9 ± 0,1. Uočeno je da nema značajne razlike u slučaju obje ionske jakosti što ukazuje da je afinitet Na⁺ i Cl⁻ iona podjednak ili nema specifične adsorpcije protuiona.

Pokazano je da se mjerenjem ζ-potencijala može pratiti adsorpcija polielektrolita na nanočestice CeO₂. U slučaju adsorpcije pozitivnog polielektrolita PDADMAC-a dolazi do pozitiviranja površine nanočestica, dok u slučaju adsorpcije negativnog polielektrolita PSS-a dolazi do negativiranja površine nanočestica. Do pozitiviranja (PDADMAC), odnosno

negativiranja (PSS) površine nanočestica CeO₂ dolazi već pri relativno niskim koncentracijama polielektrolita, $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Zatim su odabrani uvjeti pri kojima su nanočestice CeO₂ najstabilnije ($\gamma = 3 \text{ g L}^{-1}$, pH = 2) te je mjerena veličina nanočestica prije i nakon adsorpcije PSS-a kao funkcija vremena. Iz tih je podataka dobivena debljina sloja polielektrolita: $\delta = 16,9 \text{ nm}$.

Praćen je i utjecaj ionske jakosti na elektroforetsku pokretljivost i ζ -potencijal nanočestica prekrivenih slojem polielektrolita. Iz dobivenih mjerenja može se uočiti pad elektroforetske pokretljivosti s povećanjem ionske jakosti, tj. apsolutna vrijednost pada jer je gibanje nanočestica otežano pri većoj ionskoj jakosti, dok s druge strane ζ -potencijal raste, tj. postaje sve pozitivniji, kako raste ionska jakost.

Primjenom elektroforetskog modela mekih čestica (modificirani Ohshima model) određeni su parametri koji opisuju hidrodinamička svojstva nanočestica CeO₂ presvučenih polielektrolitima. Dobiveni parametri iz nelinearnog fita su: parametar elektroforetske mekoće $\lambda^{-1} = 1,6 \text{ nm}^{-1}$ i gustoća naboja sloja polielektrolita $ZeN = -0,083 \text{ mol dm}^{-3}$, iz čega slijedi da je broj gustoće naboja $N = 0,083 \text{ mol dm}^{-3}$. Dobiveni parametri omogućili su izračun adsorpcijske gustoće PSS-a na nanočestice cerijeva dioksida te je pritom dobivena vrijednost $\Gamma = 3,7 \text{ mg m}^{-2}$.

U ovom radu je pokazano da adsorpcija polielektrolita utječe na stabilnost nanočestica cerijevog dioksida. Obradom rezultata dobivenih elektrokinetičkim mjerenjima uz primjenu Ohshima modela moguće je kvantitativno interpretirati adsorpcijske rezultate što omogućava dizajn stabiliziranih nanočestica što je iznimno važno s primjenskog stanovišta.

§ ZAHVALE

Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću na izboru zanimljive teme, strpljenju, savjetima, stručnim raspravama, dogovorima i ugodnoj suradnji tijekom cijelog perioda izrade ovog rada.

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Zlatku Brkljači na suradnji, pomoći pri eksperimentalnom i teorijskom dijelu, korisnim savjetima te podršci tijekom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem svim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju na susretljivosti te izuzetno ugodnoj radnoj atmosferi, a posebno prof. dr. sc. Tajani Preočanin na suradnji i korisnim savjetima.

§ POPIS LITERATURE

1. C. Korsvik, S. Patil, S. Seal, E. T. Self, *Chem. Commun.* **10** (2007) 1056–1058.
 2. E. G. Heckert, A. S. Karakoti, S. Seal, W. T. Self, *Biomaterials* **29** (2008) 2705–2709.
 3. T. Pirmohamed, J. M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Heckert, A. S. Karakoti, J. E. King, S. Seal, W. T., *Chem. Commun.* **46** (2010) 2736–2738.
 4. R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, S. Seal, *Nano Lett.* **5** (2005) 2573–2577.
 5. S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, S. Seal, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 133113.
 6. T. Xia *et al.*, *ACS Nano* **2** (2008) 2121–2134.
 7. D. I. Gittins, F. Caruso, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6846–6852.
 8. J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2341–2359.
 9. M. Safi, H. Sarrouj, O. Sandre, N. Mignet, J.-F. Berret, *Nanotechnology* **21** (2010) 145103.
 10. J. Požar, K. Bohinc, V. Vlachy, D. Kovačević, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 15610–15618.
 11. A. Sehgal, Y. Lalatonne, J.-F. Berret, M. Morvan, *Langmuir* **21** (2005) 9359–9364.
 12. S. Saraf, C. J. Neal, S. Das, S. Barkam, R. McCormack, S. Seal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 5472–5482.
 13. J. T. Dahle, Y. Arai, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **12** (2015), 1253–1278.
 14. A. G. Macedo, S. E. M. Fernandes, A. A. Valente, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, *Molecules* **15** (2010) 747–765.
 15. V. B. Mane, L.H. Mahind, K. D. Jadhav, S. A. Waghmode, S. P. Dagade, *Carbon – Sci. Tech.* **5** (2013) 260–240.
 16. K. Reed, A. Cormak, A. Kulkarni, A. M. Mayton, D. Sayle, F. Kleassing, B. Stadler, *Environ. Sci.: Nano* **1** (2014) 390–405.
 17. J. M. López, A. L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano, *Appl. Catal. B* **174–175** (2015) 403–412.
 18. Q. Yuan, H. Duan, L. Li, L. Sun, Y. Zhang, C. Yan, *J. Colloid Interface Sci.* **335** (2009) 151–167.
-

19. A. Milas, *Sinteza i određivanje površinskih svojstava nanočestica cerijeva dioksida*, PMF, Zagreb, 2016.
 20. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 391–417.
 21. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, A. Čop, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287–301.
 22. N. Kallay, T. Preočanin, T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21–27.
 23. B. Prugovečki i E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, PMF, Zagreb, 2011.
 24. J. Salopek, *Kompleksiranje DNA s poli(dialildimetilamonijevim kloridom)*, PMF, Zagreb, 2011.
 25. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, New York, 2000.
 26. <http://www.quantachrome.co.uk/en/particle-size/dynamic-light-scattering.asp> (preuzeto: 27. travnja 2017.)
 27. M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, 2001.
 28. H. Ohshima, *Colloid Polym. Sci.* **285** (2007) 1411–1421.
 29. A. V. Delgado, *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, Marcel Dekker, New York, 2002.
 30. J. L. Viota, K. Rudzka, A. Trueba, I. Torres-Aleman, A. V. Delgado, *Langmuir*, **27** (2011) 6426–6432.
 31. Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 11.0, Champaign, IL, 2016.
-

§ SAŽETAK

Nikolina Lešić

Nanočestice cerijeva dioksida – sinteza, karakterizacija i adsorpcija polielektrolita

Nanočestice cerijeva dioksida, korištene u ovom istraživanju, sintetizirane su hidrolizom $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u vodenoj otopini natrijeva hidroksida pri sobnoj temperaturi. Nakon ispiranja i sušenja, nanočestice su karakterizirane difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, dinamičkim raspršenjem svjetlosti i mjerenjem elektrokinetičkog potencijala. Difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku procijenjen je srednji promjer nanokristala te on iznosi $D_p \approx 6$ nm. Dinamičkim raspršenjem svjetlosti ispitan je utjecaj raznih eksperimentalnih uvjeta na hidrodinamički promjer sintetiziranih nanočestica CeO_2 . Pokazano je da veličina nanočestica ovisi o pH i masenoj koncentraciji suspenzije te su dobiveni rezultati bili u rasponu od 35 do 60 nm. Izoelektrična točka nanočestica CeO_2 mjerena je pri dvije ionske jakosti (10^{-2} mol dm^{-3} and 10^{-3} mol dm^{-3}) te su dobivene vrijednosti $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,8 \pm 0,2$ i $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,9 \pm 0,1$.

Adsorpcija PSS-a na nanočestice CeO_2 ispitana je mjerenjem ζ -potencijala i veličine nanočestica (DLS). Kao što je i očekivano, pri $\text{pH} = 3$ adsorpcijom negativno nabijenog PSS-a na pozitivno nabijene nanočestice CeO_2 dolazi do negativiranja površine nanočestica. Praćenjem utjecaja koncentracije PSS-a na ζ -potencijal utvrđeno je da do negativiranja površine dolazi već pri vrlo niskim koncentracijama polielektrolita, $c(\text{PSS}) = 3 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . DLS metoda je također korištena za određivanje veličine nanočestica CeO_2 na koje je adsorbiran PSS te je dobivena debljina sloja polielektrolita: $\delta = 16,9$ nm.

Interpretacija eksperimentalno dobivenih rezultata postignuta je koristeći elektroforetski model mekih čestica (modificirani Ohshima model). Taj model opisuje ponašanje nanočestica CeO_2 presvučenih polielektrolitima u vodenoj otopini, pri čemu se iz ovisnosti elektroforetske pokretljivosti presvučenih nanočestica o ionskoj jakosti otopine odredi gustoća naboja sloja polielektrolita $Z_e N = -0,083$ mol dm^{-3} i parametar elektroforetske mekoće $\lambda^{-1} = 1,6$ nm $^{-1}$.

Izračunati parametri omogućavaju dobivanje površinske gustoće adsorpcije PSS-a na nanočestice cerijeva dioksida te je dobivena vrijednost $3,7 \text{ mg m}^{-2}$.

KLJUČNE RIJEČI: nanočestice, cerijev(IV) oksid, polielektroliti, adsorpcija, Ohshima model

§ SUMMARY

Nikolina Lešić

Cerium oxide nanoparticles – synthesis, characterization and adsorption of polyelectrolytes

Cerium(IV) oxide nanoparticles used in this study were prepared by hydrolysis of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in sodium hydroxide solution at room temperature. After rinsing and drying procedure, nanoparticles were characterized by means of X-ray powder diffraction, dynamic light scattering and ζ -potential measurements.

Average diameter of ceria nanocrystals was estimated from XRD measurements and it was found to be 6 nm. Hydrodynamic diameter of the synthesized cerium oxide nanoparticles was obtained by dynamic light scattering at various experimental conditions. It was shown that the particle size depends on pH and on ceria mass concentration and obtained results were in the range between 35 and 60 nm. Isoelectric point of ceria nanoparticles was measured at two ionic strength ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ and $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and the obtained values were $\text{pH}_{\text{iep}} = 5.8 \pm 0.2$ and $\text{pH}_{\text{iep}} = 5.9 \pm 0.1$, respectively.

Adsorption of sodium poly(styrene sulfonate) on ceria nanoparticles was also examined using zeta-potential and DLS measurements. As expected, at $\text{pH} = 3$ adsorption of negatively charged PSS on positively charged ceria nanoparticles leads to overcharging of the surface. The influence of PSS concentration on ζ -potential was tested and it was shown that already at $c(\text{PSS}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ overcharging took place. DLS was used for determination of the particle size of ceria nanoparticles coated with PSS and the coating thickness was obtained as $\delta = 16.9 \text{ nm}$.

The interpretation of the experimentally obtained results was performed on the basis of on the Ohshima model of soft particle electrokinetics. This model is used to illustrate the behavior of the adsorbed polyelectrolyte layer on nanoparticles in aqueous solution. It uses the electrophoretic mobility of polyelectrolyte coated nanoparticles to determine the properties of the adsorbed layer. From the nonlinear fitting of data parameters charge layer density ZeN and

softness parameter λ^{-1} were obtained as: $Z_eN = -0.083 \text{ mol dm}^{-3}$ and $\lambda^{-1} = 1.6 \text{ nm}^{-1}$. From these values the adsorption density was estimated to be $\Gamma = 3.7 \text{ mg m}^{-2}$.

KEYWORDS: nanoparticles, cerium(IV) oxide, polyelectrolytes, adsorption, Ohshima model

§ ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Nikolina Lešić
Datum rođenja: 7. 8. 1993.
Mjesto rođenja: Vinkovci

OBRAZOVANJE

2008. – 2012. Gimnazija Matije Antuna Reljkovića Vinkovci
 (smjer: prirodoslovno-matematički)
2012. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet
 Sveučilišta u Zagrebu
 Tema Završnog rada: *Supravodljivost* (mentorica: doc. dr. sc. Marijana
 Đaković)
2015. – danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u
 Zagrebu
 Smjer : istraživački, grane: fizikalna i organska kemija

AKADEMSKI I ZNANSTVENO-ISTRAŽIVAČKI RAD

2012. - 2013. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Fizikalni zavod - Ulica elektrike,
 dobivena Posebna Rektorova nagrada)
2013. - 2014. Demonstratorica kolegija Matematika 1 i Matematika 2
 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (PO Entropija)
2014. - 2015. Institut Ruđer Bošković (volontiranje, mentorica: dr. sc. Ivana Capan)
 Institut za fiziku (volontiranje, mentor: dr. sc. Nikša Krstulović)
 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (PO Entropija)
2015. – 2016. Institut Ruđer Bošković (volontiranje, mentorica: dr. sc. Ivana Capan)
 Institut za fiziku (volontiranje, mentor: dr. sc. Nikša Krstulović)
 Demonstratorica kolegija Osnovni praktikum fizikalne kemije
 Božićno predavanje Kemijskog odsjeka (PO Entropija)

- Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (PO Entropija)
sudjelovanje u pripremama učenika srednjih škola – EUSO 2016
(Prirodoslovna olimpijada Europske unije)
2016. – 2017. sudjelovanje u pripremama učenika srednjih škola za međunarodne prirodoslovne olimpijade – IJSO 2016 (Međunarodna prirodoslovna olimpijada mladih) i EUSO 2017 (Prirodoslovna olimpijada Europske unije)
3. Simpozij studenata kemičara (sudjelovanje, PO Entropija)
Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (PO Entropija)

ČLANSTVA

Hrvatsko kemijsko društvo, Znanstvene čarolije (predavanja s pokusima u vrtićima, školama, Znanstvenom pikniku), PO Entropija (predavanja s pokusima u školama)

POSTERI

1. N. Lešić, O. Budimlija, N. Krstulović, P. Umek, I. Capan, *ZnO nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water media for UV protective coatings*, 22nd International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Osilnica, Slovenija, 2015.
 2. N. Lešić, O. Budimlija, N. Krstulović, P. Umek, J. Dobrinić, T. Bajan, I. Capan, *Comparative study of the pulsed laser synthesis of pure ZnO and Al₂O₃ doped ZnO nanostructures in water media*, E-MRS Spring Meeting, Lille, Francuska, 2016.
 3. I. Biljan, N. Lešić, P. Bibulić, H. Vančik, *Solid-state chemistry of p-iodonitrosobenzene*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017.
 4. N. Lešić, Z. Brkljača, J. Salopek, T. Preočanin, D. Kovačević, *Adsorption of polyelectrolytes on cerium oxide nanoparticles*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017.
-