Sinteza čvrstih otopina na bazi cerija i cirkonija

Ivanković, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:285871

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Ana Ivanković

SINTEZA ČVRSTIH OTOPINA NA BAZI CERIJA I CIRKONIJA

(SYNTHESIS OF Ce-Zr SOLID SOLUTIONS)

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelji: Jelena Bijelić, mag. educ. chem.

Dalibor Tatar, mag. chem.

Osijek, 2020.





Ovaj je završni rad izrađen na Odjelu za kemiju u sklopu projekta znanstvene suradnje Hrvatske zaklade za znanost - Jedinstvo uz pomoć znanja „ Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava $CeO_2 – ZrO_2$“ (HRZZ-PZS-2019-02-2467) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa te uz neposredne voditelje Jelenu Bijelić i Dalibora Tatara.

SAŽETAK

Cerijevi oksidi, a prvenstveno CeO_2, smatraju se spojevima sa izvrsnim katalitičkim svojstvima. Materijali na bazi CeO_2 se upotrebljavaju u različitim katalitičkim reakcijama, često kao nosači aktivnih čestica metala, zatim kao kokatalizatori pohrane kisika u naknadnoj obradi ispušnih plinova u automobilima, a čak i kao katalitički aktivne komponente u reakcijama oksidacije kataliziranim s HCl-om (Deaconova reakcija). Ce je lantanoid koji se u redoks reakcijama može reverzibilno prevoditi iz +3 oksidacijskog stanja u +4 oksidacijsko stanje. CeO_2 ima sposobnost pohrane i otpuštanja kisika pa se koristi kao katalizator u redoks reakcijama. Iako je CeO_2 izrazito aktivan, on nije termički stabilan pa se stoga dopira sa cirkonijem koji je termički stabilan. Radijus Zr^{4+} je puno manji od radijusa Ce^{4+} pa se samim time poboljšava termička stabilnost CeO_2 i povećava se kapacitet pohrane kisika. U ovom završnom radu, sintetizirani su spojevi u kojima je cerijev oksid dopiran 2%, 3%, 4% i 5% s cirkonijem, a dobiveni spojevi su analizirani rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i termogravimetrijskom analizom (TGA).

Ključne riječi: cerijevi oksidi, spojevi dopirani s cirkonijem, termička stabilnost, katalitička svojstva.

ABSTRACT

Cerium oxides, mainly CeO_2, are considered to be compounds with great catalytic properties. CeO_2 -based materials are employed in a variety of different applications in catalysis acting as carrier for the active metal particles, oxygen storage co-catalysts in exhaust gas post-treatment in automobiles, or even as a catalytically active component such as in the catalyzed HCl oxidation reaction (Deacon reaction). Ce is a lanthanide, which in redox reactions can reversibly change its oxidation state from +3 to +4. CeO_2 has ability to store and release oxygen and therefore is used as catalyst in redox reactions. Although CeO_2 is extremely active, it is not thermally stable. Because of that Ce-compounds are doped with zirconia which is thermally stable. Radius of Zr^{4+} is smaller than the radius of Ce^{4+} cation, which is responsible for the improvement of thermal stability of CeO_2 and an increase of oxygen storage capacity. In this thesis, cerium oxides are doped with zirconia in ratios of 2%, 3%, 4% and 5% and obtained materials have been synthesized and further analyzed by using powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA).

Key words: cerium oxides, Zr- doped compounds, thermal stability, catalytic properties.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. CERIJEV(IV) OKSID 2
2.1.1. DOPIRANJE S CIRKONIJEM 6
2.1.2. STRUKTURA ZrO_2 6
2.2. HETEROGENA KATALIZA 7
2.2.1. UPORABA CERIJEVOG DIOKSIDA ZA CO-OKSIDACIJU 10
2.3. HIDROTERMALNA SINTEZA 13
3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA 16
3.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD) 16
3.2. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM) 20
3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 23
4. EKSPERIMENTALNI DIO 26
4.1. PRIBOR I APARATURA 26
4.2. SINTEZA 26
4.3. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI 27
5. REZULTATI I RASPRAVA 29
5.1. STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA 29
5.2. ISPITIVANJE MORFOLOGIJE 30
5.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 31
6. ZAKLJUČAK 34
7. POPIS LITERATURE 35

1. UVOD

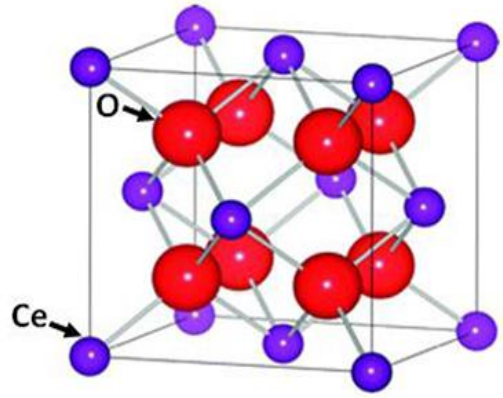
Cerijev (IV) oksid je izuzetno katalitički aktivan spoj za reakcije oksidacije. Cerij lako mijenja svoja oksidacijska stanja iz +3 oksidacijskog stanja u +4 oksidacijsko stanje i obratno. Kako se oksidacijska stanja mijenjaju, na samoj površini CeO_2 se stvaraju defekti pa on može lako vezati kisik, a tako lako ga i otpustiti te tako može oksidirati drugu molekulu. Ovo svojstvo se naziva kapacitet pohrane kisika (eng. *Oxygen storage capacity* – OSC). Cerijev (IV) oksid upravo zbog svoje aktivnosti, nije stabilan. Zbog te nestabilnosti, cerijevom dioksidu se dodaje cirkonijev dioksid (ZrO_2) koji je termički stabilniji od CeO_2 , ali stoga nije katalitički aktivan. Dodavanjem cirkonijeva dioksida cerijevom dioksidu postiže se idealan omjer aktivnosti i stabilnosti, a to se upravo pokušava postići za katalizatore koji će biti dovoljno stabilni tako da ih se može više puta koristiti. Dopiranjem cerija cirkonijem nastaju različite neuređene strukture, formule $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ i one su upravo poznate kao čvrste otopine na bazi cerija i cirkonija. Da bi se istražio utjecaj orijentacije ploha na stabilnost i aktivnost CeO_2 , predložene su različite nanostrukture (nanoštapići (110), nanokockice (100) i nanooktaedri (111). U ovom završnom radu sintetizirani su nanoštapići hidrotermalnom metodom.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1.CERIJEV(IV) OKSID

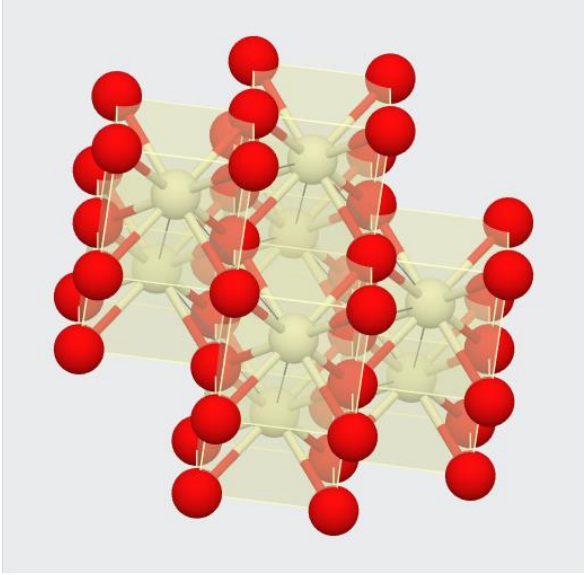
Dobro je poznato da elementi rijetkih zemalja posjeduju jedinstvena svojstva zbog njihove nepopunjene 4*f* orbitale i zbog kontrakcije lantanoida. Među njima, količina Ce u Zemljinoj ljusci je najveća. Ce sa $4f^2 5d^0 6s^2$ elektronskom konfiguracijom posjeduje dva oksidacijska stanja: +3 oksidacijsko stanje (prisutno u trioksidu Ce_2O_3) i +4 oksidacijsko stanje (prisutno u dioksidu CeO_2). Cerijevi oksidi su izvrsni redoks materijali, a uz to imaju veliki kapacitet pohrane (otpuštanja) kisika i jedinstveni redoks par Ce^{4+}/Ce^{3+} zbog čega se njegovi oksidi pod oksidacijskim i redukcijskim uvjetima mogu izmjenjivati iz CeO_2 u Ce_2O_3 i obratno. Štoviše, labilne kisikove vakancije i veliki broj kisikovih vrsta s visokom mobilnošću mogu se proizvesti tijekom tranzicije između Ce^{4+} i Ce^{3+}. CeO_2 je do sada primjenjivan u mnogim poljima: UV-zaštita, medicinska dijagnostika, gorivi članci itd. U zadnjih nekoliko desetljeća, oksidi na bazi cerija upotrebljavaju se kao katalizatori za kontrolu plinovitih polutanata.

Cerijev(IV) oksid ili cerijev dioksid (CeO_2) se smatra najstabilnijim oksidom cerija. Cerij je najreaktivniji element u skupini lantanoida. Kako je po prirodi elektropozitivan, Ce postoji u dva oksidacijska stanja Ce^{3+} i Ce^{4+}. Ce^{4+} se smatra stabilnijim od Ce^{3+} zbog Ce (4+) elektronske strukture $[Xe]4f^0$ koja je stabilnija od $[Xe]4f^1$. CeO_2 kristalizira u kubičnom sustavu te ima fluoritnu strukturu (naziv po mineralu fluoritu) *fcc* (plošno centrirana), koja je prikazana na **slici 1** Sastoji se od jednostavne kubične kisikove podrešetke sa Ce^{4+} ionima koji se nalaze na središtima kocke [1].



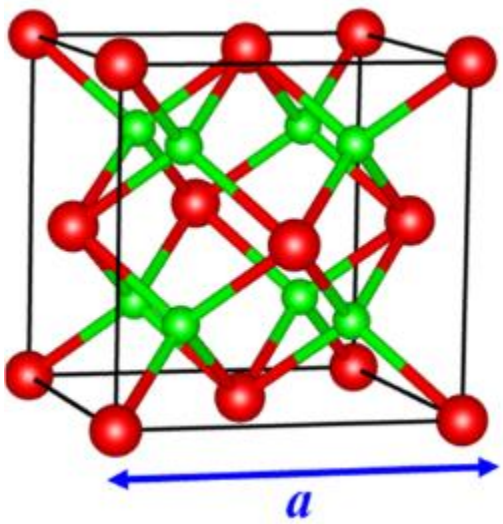
Slika 1. Fluoritna struktura CeO_2 [1].

S obzirom da kristalizira u kubičnom sustavu, kation je centralni ion u jediničnoj ćeliji pa se trodimenzionalna mreža sastoji od kocaka, kao što je prikazano **slikom 2**.



Slika 2. Trodimenzionalna mreža CeO_2 [2].

U vrhovima kocki i u središtu ploha smješteni su kationi koji su okruženi s po 8 aniona. Ako je anion centralni ion u jediničnoj ćeliji, trodimenzionalna mreža se sastoji od tetraedara u čijem su središtu kationi okruženi s 4 aniona što se naziva antifluoritnom stukturom (**slika 3**) [3].



Slika 3. Primjer antifluoritne strukture [3].

Kristalna struktura CeO_2 sastoji se od kationa Ce^{4+} smještenih u vrhovima kocke i središtima ploha, a okruženi su sa po 8 kisikovih aniona. U ovoj strukturi svaki Ce^{4+} ima koordinacijski broj 8, a svaki O^{2-} koordinacijski broj 4. Nestehiometrijski CeO_2 se formira otpuštanjem kisika i stvaranjem kisikovih vakancija [3].

U idealnom kristalu, atomi su periodično poredani tako da tvore određenu simetriju. Prostorna rešetka se sastoji od jediničnih ćelija čijom translacijom u prostoru nastaje kristalna rešetka. Nepravilnosti u kristalnim strukturama nastaju kada se atom unutar strukture pomjeri iz svoje prostorne rešetke i tako se naruši simetrija. U CeO_2 postoje intrinzični i ekstrinzični defekti.

Pod Frenkelovim defektom se smatra defekt u kristalu koji se sastoji od praznog mjesta i atoma koji se pomaknuo s tog mjesta u neki intersticijski položaj. Schottkyev defekt opisuje defekt koji se sastoji od praznog mjesta u kristalu i atoma koji se pomaknuo s tog mjesta na površinu kristala, u granicu zrna ili u dislokaciju [3].

Ekstrinzični defekti u kristalu se formiraju u prisutnosti nekog drugog dopanta ili zbog nečistoća. Najdominantniji i najstabilniji defekti u Ce su povezani s kisikovim vakancijama [3]. Reverzibilna tranzicija između dva oksidacijska stanja cerija (**jednadžba 1**) generira neutralne kisikove vakancije.

$$O^{2-} + 2Ce^{4+} \rightarrow 2Ce^{3+} + ½\ O_2\,(g) \qquad (1)$$

Otpuštanjem kisika u plinovitom obliku, u kristalu na njegovom položaju ostaje praznina (eng. *Oxygen vacancy*), a na dva Ce^{4+} položaja lokalizira se po jedan elektron. Ti elektroni popunjavaju praznu 4*f* vrpcu Ce^{4+} i reduciraju ga u Ce^{3+} [3]. Upravo tako, ukupni naboj kristala ostane neutralan. Spomenute reakcije redukcije i oksidacije prikazane su **jednadžbama 2** i **3**.

$$2\ Ce^{4+} + 2e^- \rightarrow 2Ce^{3+} \qquad (2)$$

$$O^{2-} \rightarrow ½\ O_2\,(g) + 2e^- \qquad (3)$$

S obzirom na stupanj reduciranosti CeO_2 se dijeli na nereducirani oblik (CeO_2), djelomično reducirani nestehiometrijski oblik (CeO_{2-x}, X= 0-0.5), i potpuno reducirani oblik (Ce_2O_3).

Opće je poznato da se čisti CeO_2 može lako reducirati u nestehiometrijski CeO_{2-x}. Posljedično stvaranje Ce^{3+} uglavnom nadoknađuje stvaranje pozitivno nabijenih kisikovih vakancija. Proces redukcije Ce^{4+} na površini CeO_2 opisuje Kröger-Vink izraz predstavljen **jednadžbom 4.**

$$O_O^X + 2Ce_{Ce}^X \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2Ce_{Ce}^I + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (4)$$

U ovoj jednadžbi O_O^X predstavlja neutralni kisik na položaju za kisik, a Ce_{Ce}^X neutralni cerij na položaju za cerij. Tijekom oslobađanja molekularnog kisika u plinovitom stanju, stvara se

vakancija s dvostrukim pozitivnim nabojem na položaju kisika ($V_O^{\bullet\bullet}$), a na susjedna dva cerijeva atoma smješta se po jedan elektron (Ce_{Ce}^{I}) koji će reducirati Ce^{4+} u Ce^{3+} [4].

Zbog katalitičke aktivnosti CeO_2 i s obzirom na redoks reakcije u kojima je bitna površina, poznate su nanostrukture CeO_2 s različitim orijentacijama oblika. To su nanoštapići, nanokockice i nanooktaedri ((100), (110), (111) plohe) pripravljeni hidrotermalnom metodom [5]. Mnoga istraživanja su pokazala da se stabilnost treba povećavati prema shemi (100) < (110) < (111), a prema tome reaktivnost u obrnutom smjeru (111) < (110) < (100) [5]. No, nedavna istraživanja su otkrila da je površinska energija plohe (100) stabilizirana entropijskim unčincima, te bi se uređenje površinskih energija moglo mijenjati na višim temperaturama. Stoga se pokazalo kako je nanostrukturirani CeO_2 najaktivniji u obliku nanoštapića [5].

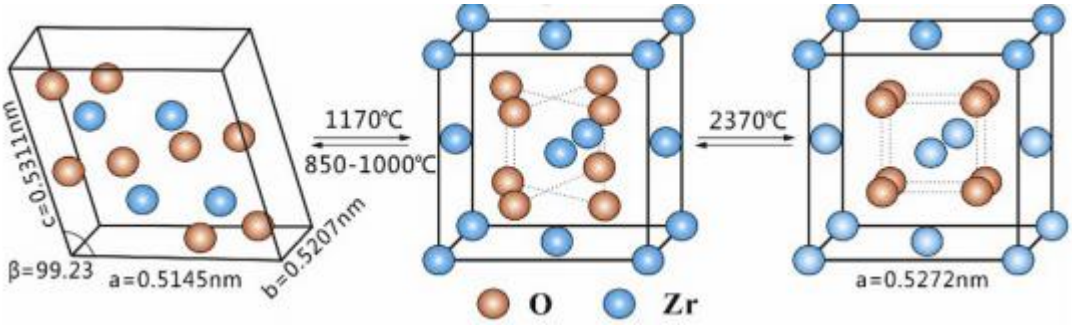
2.1.1. DOPIRANJE S CIRKONIJEM

Cirkonijev dioksid ispunjava dva važna zadatka u mješovitim oksidima $Ce_{1-x}Zr_xO_2$. Prvo, Zr termički stabilizira CeO_2 i tako sprječava sinteriranje nanočestica jer bi mu se inače smanjila površina, a time i aktivnost. Drugo, kapacitet pohrane kisika (OSC) se značajno povećava. Zbog toga cirkonij igra veliku ulogu u katalizi služeći kao potpora katalizatoru zbog njegove termičke stabilnosti. CeO_2 -ZrO_2 miješani oksidi su postupno zamijenili čisti cerij kao materijali za kapacitet pohrane kisika u trosmjernim katalizatorima (eng. *TWC- three way catalysts*) kako bi smanjili emisiju CO, NO_x i ugljikovodika iz automobilskih ispušnih plinova [6].

2.1.2. STRUKTURA ZrO_2

Cirkonijev dioksid je bijeli prah i može posjedovati tri različite kristalne strukture: monoklinska (m-ZrO_2, prostorna grupa $P2_1/c$), ovu strukturu posjeduje na temperaturama koje su ispod 1440 K, što se tiče tetragonske strukture (t-ZrO_2, prostorna grupa $P4_2/nmc$), nju posjeduje pri

temperaturama između 1440 K i 2640 K i kubična (c-ZrO_2, prostorna grupa *Fm*-3*m*) struktura, na visokim temperaturama (>2640 K) [7, 8]. Strukture su prikazane na **slici 4**.



Slika 4. Monoklinska, tetragonska i kubična struktura ZrO_2 [9].

2.2. HETEROGENA KATALIZA

Kataliza je skup pojava koje se očituju u pokretanju kemijskih reakcija, mijenjanju njihovih brzina i usmjeravanju na određeni put djelovanjem malih količina tvari, *katalizatora*, koje ne ulaze u konačne produkte reakcije i koje se tijekom reakcije u idealnom slučaju ne mijenjaju u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima [10].

Katalitičke reakcije su reakcije koje upravo nastaju u prisutnosti katalizatora, a općenito katalitičko djelovanje se može objasniti stvaranjem nestabilnog međuprodukta između katalizatora i reaktanta, a zatim se daljnjom reakcijom oslobađa produkt.

Kada se govori o katalizi u užem smislu riječi, misli se samo na ubrzanje kemijskih reakcija katalizatorima pa se s toga misli na pozitivnu katalizu i pozitivne katalizatore. Slično, u negativnoj katalizi, negativni katalizatori usporavaju, odnosno zaustavljaju kemijske reakcije pa se s toga takva pojava naziva inhibicija, a inhibitori su tvari koje ju uzrokuju [10].

Katalitičke reakcije se dijele s obzirom na agregatna stanja reaktanata, produkata i katalizatora, pa se s toga dijele na:

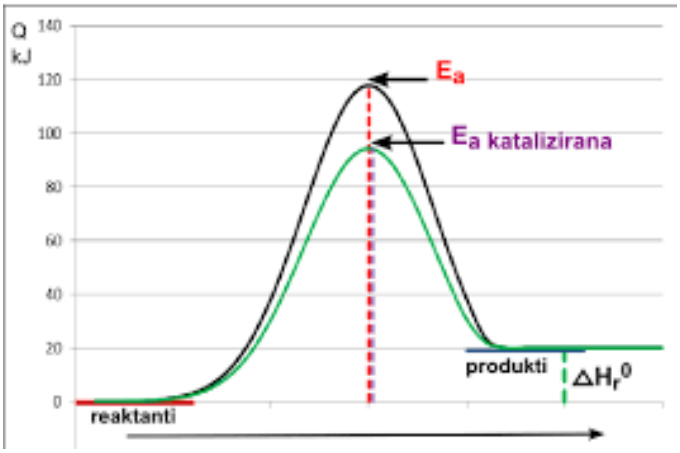
1. Homogene katalize

2. Heterogene katalize

Ako su svi reaktanti, produkti i katalizatori u istoj fazi, bilo plinovitoj ili tekućoj, onda se radi o homogenoj katalizi. Nasuprot, heterogena kataliza je kataliza u kojoj je katalizator drugog agregatnog stanja u odnosu na reaktant i produkt. Na primjer, katalizator je tada obično čvrst, dok su reaktanti i produkti plinoviti ili tekući [10].

Upotreba katalizatora je omogućila da se reakcije između tvari koje se inače odvijaju sporo sada odvijaju brže, što je doprinijelo napretku industrije. Pritom katalizatori omogućuju bolju kontrolu procesa, provedbu procesa pri nižim temperaturama ili tlakovima te poboljšavaju nastajanje željenog, a minimiziraju nastajanje neželjenih nusprodukata te tako smanjuju utrošak energije i stvaranje otpada [10].

Katalizatori ubrzavaju polaznu i povratnu reakciju. U reakciji s katalizatorima ne dolazi do većeg iskorištavanja produkta u odnosu na reakciju bez katalizatora nego je stvar u tome da produkt samo brže nastaje. Katalizator također smanjuje energiju aktivacije i tako stvara energetski povoljniji put jer smanjenjem energije aktivacije više čestica može brže dosegnuti određenu energiju [11]. Shematski prikaz smanjenja energije aktivacije može se vidjeti na **Slici 5.**



Slika5. Prikaz vrijednosti Ea kod katalizirane i nekatalizirane reakcije [12].

Nekatalizirana reakcija se može prikazati izrazom prikazanim **jednadžbom 5**:

$$A + B \rightarrow P \text{ (produkt)} \quad (5)$$

U ovom izrazu A i B su reaktanti, a P produkt. Nasuprot tome, katalizirana reakcija gdje reaktanti reagiraju s katalizatorom odvija se u 2 koraka (**jednadžbe 6** i **7**):

$$A + \text{katalizator} \rightarrow C \quad (6)$$

$$C + B \rightarrow \text{produkt} + \text{katalizator} \quad (7)$$

U ovim jednadžbama A je reaktant koji ulazi u reakciju s katalizatorom. Pritom nastaje C, nestabilni međuprodukt katalizatora i reaktanta A koji reagira dalje s reaktantom B dajući produkt i oslobađajući katalizator [11].

Heterogeni katalizatori ubrzavaju kemijske reakcije u kojima su reaktanti drugačijeg agregatnog stanja od katalizatora (reaktant je najčešće u plinovitom ili tekućem stanju). Heterogeni katalizatori posjeduju veliku površinu za interakciju, te ovisno o apsorpciji postoje različiti mehanizmi za reakcije na površini [13]:

1. Mars van Krevelen
2. Eley-Rideal
3. Langmuir-Minshelwood

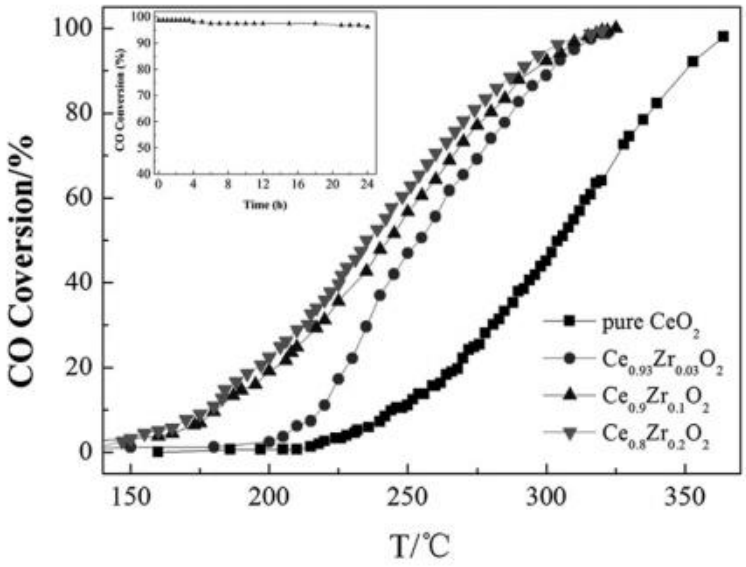
Većina površine heterogenog katalizatora može biti katalitički aktivna. Jedan ili više reaktanata se adsorbiraju na aktivno mjesto pa ih interakcija između površine katalizatora i reaktanta čini reaktivnijima.

Da bi katalizator bio dobar, on treba dovoljno jako adsorbirati reaktante da bi međusobno reagirali, ali ne prejako jer potrebno otpustiti molekule produkta s površine. U heterogenoj katalizi među najvažnijima su katalizatori za hidrogenaciju, dehidrogenaciju i oksidaciju (prijelazni metali: platina paladij, niklov prah ili Raney-nikal, kobalt, željezo, molibden, bakar te njihovi oksidi i sulfidi), za kiselo-bazne reakcije alkilacije, izomerizacije, hidratizacije, razgradnju ugljikovodika i krekiranje nafte (Al_2O_3, Al_2O_3 /SiO_2 , zeoliti), za reformiranje nafte (bifunkcionalni katalizatori kao Pt/Al_2O_3 ili Pt-Re/Al_2O_3), za pročišćavanje automobilskih ispušnih plinova (monolitni katalizatori Pt/Al_2O_3/keramika) [10].

2.2.1. UPORABA CERIJEVOG DIOKSIDA ZA CO-OKSIDACIJU

Ugljikov monoksid (CO), koji uglavnom potječe iz ispušnih plinova automobila i nepotpunog procesa izgaranja goriva i čvrstog otpada, postao je jedan od glavnih zagađivača zraka. Katalitička oksidacija, kao učinkovita i jednostavna tehnologija za pretvaranje CO u CO_2, privukla je veliku pozornost zbog svoje velike aktivnosti na niskim temperaturama i niske potrošnje energije. Plemeniti metali, kao što su Ag, Au, Pd, Pt itd., smatraju se učinkovitim katalizatorima za oskidaciju CO na niskim temperaturama. Među nedavno razvijenim katalizatorima za CO oksidaciju, katalizatori na bazi cerija su glavni fokus jer dodavanje Ce komponente može često osigurati vrhunsku mobilnost kisika i odgovarajuće kisikove vakancije za katalizator. Neki metalni katalizatori, kao što su Ag, Au, Pt, Ni i dr. se koriste za CO oksidaciju. Metalni ioni mogu pružiti mjesta kemisorpcije za CO, a vjeruje se da je uloga CeO_2 da pruža kisikove vakancije na sučelju metal/ CeO_2, gdje se CO može oksidirati aktiviranim kisikovim vrstama. Cerijev dioksid se zbog svoje sposobnosti skladištenja/otpuštanja kisika također često koristi za promociju učinkovitosti katalizatora za CO oksidaciju. Osim toga, jedinstveni redoks par Ce^{4+}/Ce^{3+} stvara interakciju s aktivnom površinom, što može poboljšati reducibilnost aktivne komponente [14].

Među raznim reducibilnim oksidima, cerijev dioksd je naširoko korišten kao komponenta trosmjernog katalizatora u ispušnim sustavima automobila zbog velikog kapaciteta pohrane kisika. Graf konverzije CO u CO_2 za reakciju kataliziranu Ce-Zr čvrstim otopinama prikazan je **slikom 6**.

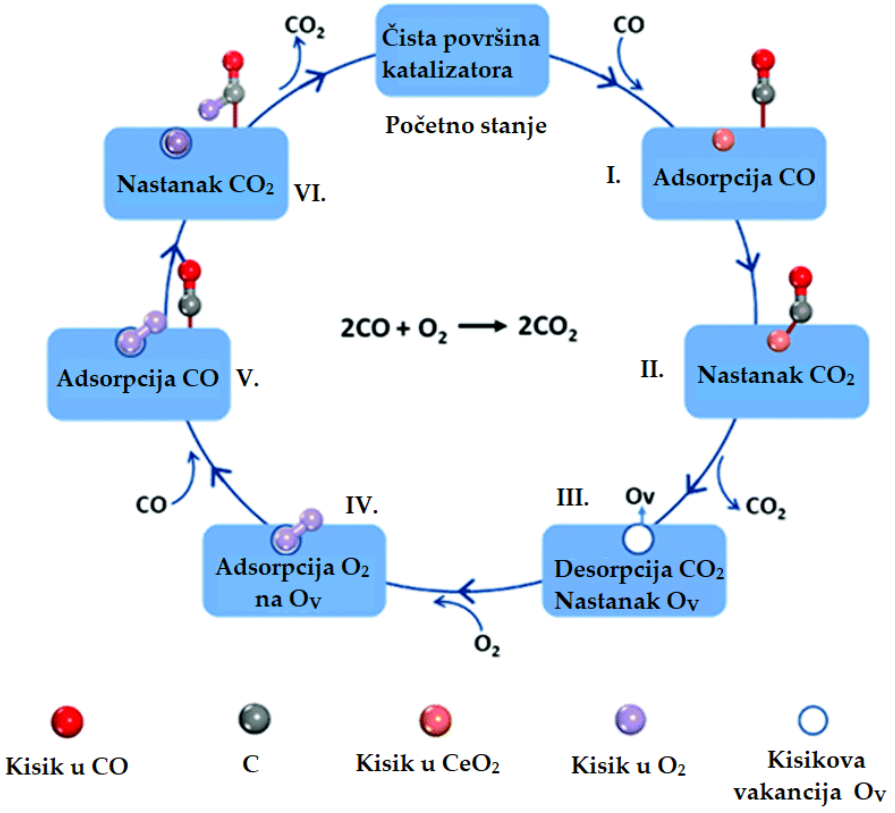


Slika 6. Konverzija CO kao funkcija temperature koju katalizira CeO_2 dopiran Zr u različitim omjerima i čisti nedopirani CeO_2. CO konverzija $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ postignuta na temperaturi od 320 ^0C tijekom 24 h [6].

Na slici 6 se vidi trend oksidacijske aktivnosti predstavljen kao $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ > $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ > $Ce_{0.97}Zr_{0.03}O_2$ > CeO_2 . Znatno veća konverzija ostvarena je u prisustvu dopiranog $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ u usporedbi s nedopiranim čistim CeO_2. Pri 250 ºC, CO konverzija katalizirana pomoću $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ raste na 45,6%, 51,5% i 55,0% s porastom koncentracije Zr^{4+}, što je od 4 do 5 puta veće od CO konverzije katalizirane čistim CeO_2 (11,2%) [6].

Općenito, katalitički proces je uglavnom povezan s adsorpcijom i desorpcijom molekula plina na površini katalizatora. Ionski radijus Zr^{4+} (0,84 Å) je manji od Ce^{4+} (0,97Å) [14]. Upravo dopiranje sa kationima manjeg radijusa dovodi do dodatne perturbacije rešetke i do strukturnog naprezanja (elastično naprezanje) te uzrokuje vanjska oštećenja blizu granica te na površini [14].

Velika specifična površina u nanomaterijalima olakšava aktivnoj vrsti kontakt s reaktantima pa se s toga mogu očekivati poboljšane katalitičke performanse. Na primjer, nanocjevčice imaju unutarnju i vanjsku površinu koja neometano pruža aktivna mjesta za adsorpciju reaktanta što dovodi do boljih katalitičkih učinaka u CO oksidaciji. S druge strane, sferične nanočestice također imaju veliku površinu, ali pokazuju slabe katalitičke performanse, dok su nanoštapići s malom površinom i većim promjerom aktivniji u CO oksidaciji [3]. Ovo neobično ponašanje se uglavnom pripisuje izloženim ravninama. Na primjer, nanočestice imaju dominantne (111) izložene ravnine, dok su rubovi nanoštapića određeni ravninama (110) i (100). Smatra se da su ravnine (110) i (100) aktivnije od (111) i stoga pokazuju izrazito pojačana redoks svojstva koja su potrebna za izvrsnu katalitičku aktivnost za CO oksidaciju [3]. Oksidacija CO u CO_2 na površini CeO_2 i Ce-Zr katalizatora prati Mars van Krevelen (MvK) mehanizam gdje su povšinski kisikovi atomi direktno uključeni u reakciju (**Slika 7**).

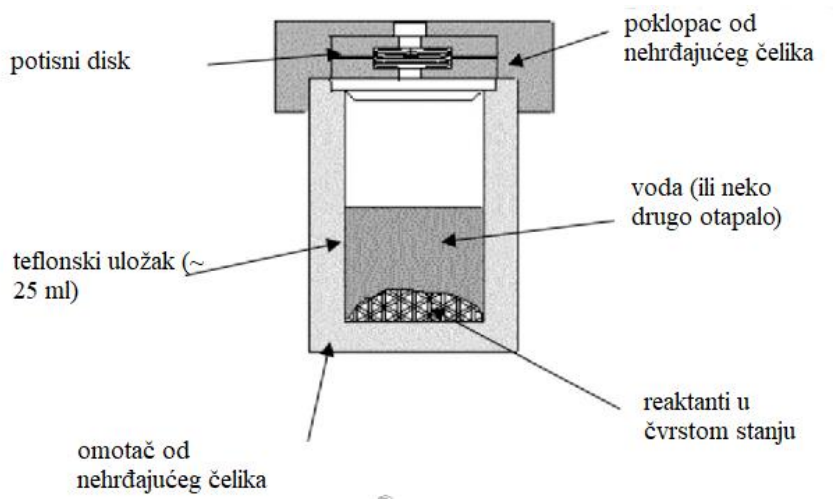


Slika 7. Shematski prikaz klasičnog Mars van Krevelen (MvK) mehanizma [15].

Molekula CO dolazi na površinu i veže kisik s površine katalizatora tvoreći molekulu CO_2 i vakanciju na površini katalizatora na mjestu gdje je bio kisik. Vakancija migrira po površini dok ne prihvati novu molekulu kisika te se katalizator regenerira [16]. Ovo je kružni proces heterogene katalitičke reakcije čija brzina ovisi o broju dostupnih aktivnih mjesta na površini katalizatora.

2.3. HIDROTERMALNA SINTEZA

Hidrotermalna sinteza je sinteza nanomaterijala pomoću zatvorena sustava (autoklav) gdje se fizikalni i kemijski procesi u vodenim otopinama odvijaju na temperaturama višim od 100 ºC (između 100 i 1000 ºC) [17]. Heterogena sinteza se odnosi na heterogene reakcije za sintezu anorganskog materijala u prisutnosti vodenog otapala ili mineralizatora (u ovom završnom radu, NaOH je korišten kao mineralizator). Ovakav sinergistički efekt visoke temperature i tlaka (10^5 do 10^9 Pa) omogućuje postupak proizvodnje kristalnih materijala u jednom koraku bez potrebe za određenim naknadnim postupcima (postupak žarenja). Hidrotermalna sinteza je također razvijena i za sintezu širokog spektra nanomaterijala. Reakcijski parametri, kao što su vrsta i koncentracija prekursora, otapalo, agensi za stabilizaciju te temperatura i vrijeme reakcije predstavljaju važne parametre za nastajanje produkata. Ova metoda se uglavnom koristi za stvaranje hrapavosti na površini supstrata koristeći visoku temperaturu i visoki tlak [18]. U ovom procesu, kristali se sintetiziraju u autoklavu, hermetički zatvorenoj posudi koja je napravljena od nehrđajućeg čelika, prikazanoj na **Slici 8**.



Slika 8. Shematski prikaz autoklava [19].

Temperaturni gradijent se stvara između suprotnih krajeva komore autoklava. Materijali se otapaju na toplijem dijelu komore, a zatim se talože na onom hladnijem i tako se stvaraju kristali [18]. Također se mogu sintetizirati kristalne faze koje su nestabilne na točkama taljenja. U zatvorenoj posudi (bomba, autoklav itd.), otapala se zagrijavaju do temperatura koje su više od njihovih vrelišta povećavanjem autogenih tlakova zagrijavanjem. Izvođenje kemijske reakcije pod takvim uvjetima se naziva solvotermalnim procesom ili u slučaju vode kao otapala, hidrotermalnim procesom. Ovakvi zatvoreni cilindri mogu dugo izdržati visoki tlak i temperaturu kako bi osigurali ambijentalne uvjete za sintezu nanomaterijala. Ovaj proces ima veliki potencijal da pridonese industriji zbog svog jednostavnog korištenja. Međutim, ovom metodom je nemoguće pratiti sam rast kristala.

Postoje dva načina rada s obzirom na tlak:

1. Autogeni – visoki tlak je uglavnom posljedica postojanja plinovite faze u ravnoteži,
2. Visokotlačni – u ovom načinu rada voda se nalazi pod vanjskim tlakom koji je viši nego tlak para.

Kao glavna 3 parametra hidrotermalne sinteze smatraju se temperatura, tlak i vrijeme reakcije. Što se tiče temperature, njezina uloga je u kinetici nastajanja produkta. Ona ima utjecaj na termičku

stabilnost faze produkt. Tlak je odgovoran za topljivost te za termodinamičku stabilnost produkta, a što se tiče vremena reakcije, sinteza kinetički stabilnih faza događa se u kraćem vremenu, a termodinamčki stabilnije faze nastaju u dugotrajnijim procesima.

Hidrotermalna sinteza omogućava kontrolu oblika i veličine nanočestica podešavanjem eksperimentalnih parametara, kao što su tlak, temperatura, udio reaktanata i punjenje reaktora. Ova metoda slijedi model tekuće nukleacije koji se razlikuje od reakcijskog mezanizma u krutom stanju i difuzije iona između reaktanata [17].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD)

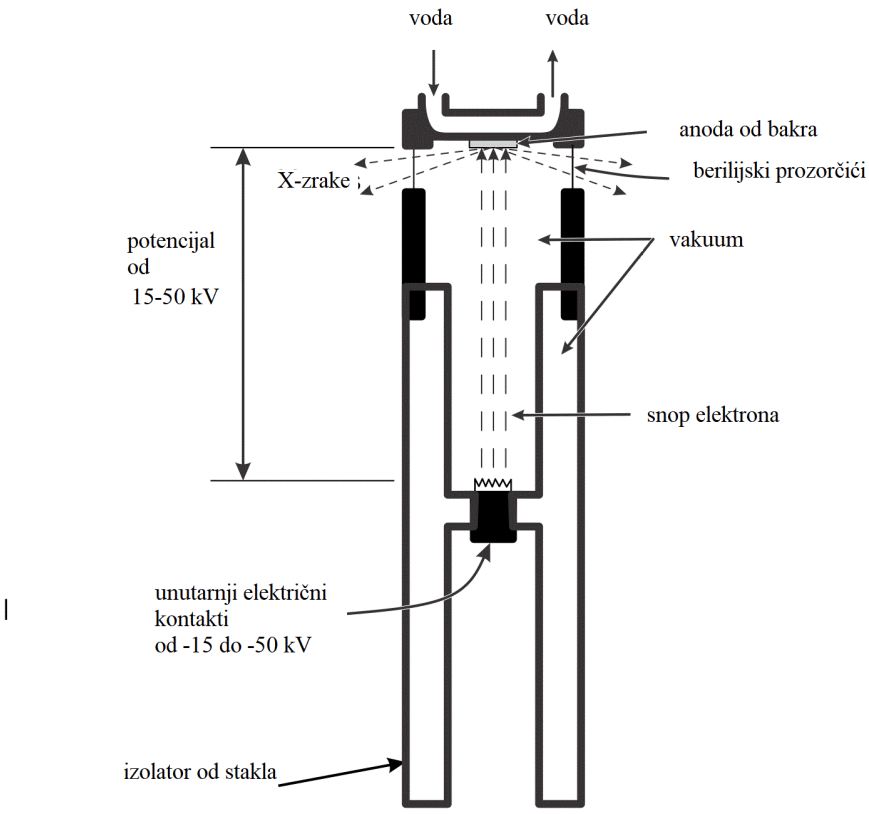
Rentgenska difrakcija (*eng. X-ray diffraction*, XRD), moćan je alat za strukturnu karakterizaciju uzoraka, kao i za istraživanje pojedinih faza uzoraka [20]. Difrakcija u polikristalu gotovo je stara kao i rentgenska difrakcija. Prvu difrakciju u polikristalu izveo je Max von Laue sa suradnicima Friedrichom i Knippingom 1912. godine, a tvar na kojoj su izveli prvu difrakciju je bakrov (II) sulfat [21]. Prvu analizu kristalne rešetke izveo je W. H. Bragg uz pomoć Laueovih difrakcijskih dijagrama (difraktograma) cinkova sulfida, te je odredio prvu rešetku njegova kristala (prva kompletna struktura spojeva poput NaCl, KCl, KBr, KI) [21].

Difrakcija ili ogib, može se definirati kao pojava širenja svjetlosti iza zapreke, odnosno ogibanja. XRD je nedestruktivna analitička metoda za strukturnu analizu i karakterizaciju materijala [22].

Kristal je krutina u kojoj su atomi, molekule ili oni koji ju čine pravilno raspoređeni po određenom uzorku koji se ponavlja u 3 dimenzije, odnosno materijal koji daje oštru difrakcijsku sliku [23]. To znači da je većina difraktiranog intenziteta sadržana u relativno oštrim Braggovim maksimumima.

Jedinični kristali su vrlo rijetki u prirodi, pa se s toga najčešće opažaju materijali koji se sastoje od puno manjih kristalića, a nazivaju se kristaliti. Također, mnoge tvari nije moguće prirediti u obliku jediničnog kristala pa se u tom slučaju primjenjuje rentgenska strukturna analiza na praškastom polikristalnom uzorku (eng. *Powder X-ray diffraction* - PXRD). Prednost ovakve difrakcije na prahu je u tome što daje uvid, odnosno informaciju o glavnini uređaja, za razliku od difrakcije na jediničnom kristalu koja se bazira samo na jedan izdvojeni kristalić. PXRD se najviše koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu nekog ispitivanog uzorka, ali također se može koristiti i za određivanje parametara jedinične ćelije, molekulske i kristalne strukture, prosječne veličine kristalita, za proučavanje naprezanja u materijalu te preferirane orijentacije kristalita ili teksture. Idealni polikristalni, odnosno praškasti uzorak sadrži veliki broj malih kristalića (veličine oko 1 μm) i s potpuno nasumičnom orijentacijom. Da bi bili pogodni, uzorci se mogu prirediti različitim metodama, a neke su: fina granulacija precipitata, usitnjavanje krupnog kristaliničnog materijala, ili rezanjem metala.

Izvori rentgenskog zračenja su rentgenske cijevi (klasične ili one s rotirajućom anodom) i sinkrotroni. Kao izvor rentgenskog zračena u laboratoriju najčešće se koristi klasična rentgenska cijev, prikazana na **Slici 9.**



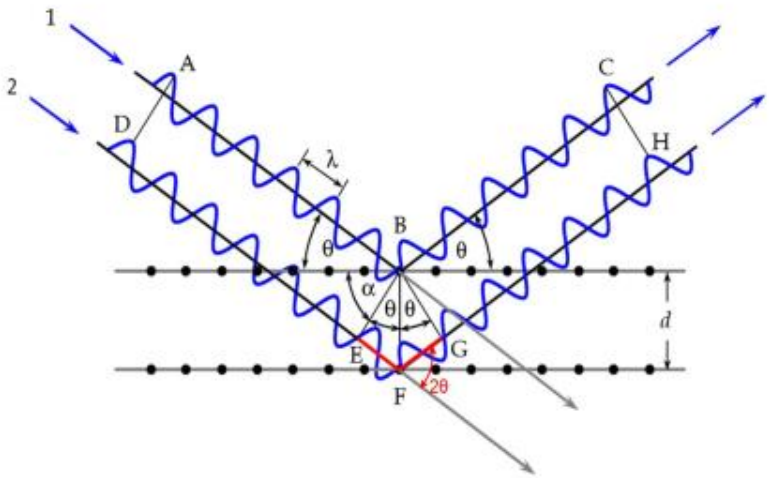
Slika 9. Klasična rentgenska cijev [24].

Sastoji se od katode i stacionarne anode, koje su smještene unutar metalne-staklene ili metalne-keramičke zataljene cijevi u kojoj je visoki vakuum. U rentgenskoj cijevi, katoda (električki grijana volframska nit) emitira elektrone koji se pomoću velike razlike potencijala ubrzavaju prema anodi te sudarom elektrona s anodom (hlađena vodom) dolazi do nastanka rentgenskog zračenja koje iz cijevi izlazi kroz berilijeve prozorčiće [25].

Za metodu difrakcije na polikristalu koristi se monokromatsko rentgensko zračenje. Interakcijom rentgenskog zračenja s kristaliničnim materijalom dolazi do difrakcije koja se bilježi pomoću

detektora. Interakcija rentgenskog zračenja s kristaliničnim materijalom je kompleksna pojava i opisana je kao difrakcija, ona je kombinacija efekta raspršenja i interferencije, a Braggov zakon je samo jedno objašnjenje cijelog procesa. Kao što je poznato, kristal je periodičan, a to znači da bilo koja proizvoljno odabrana točka u njemu ima svoju ekvivalentnu točku s kojom je povezana translacijom. Skup takvih točaka čini kristalnu rešetku (tri linearno neovisne najkraće translacije odabiru se za jediničnu ćeliju). Zbog translacije u kristalnoj rešetci, postoji skup paralelnih ravnina koje se nazivaju mrežne ravnine, a njihova glavna značajka je međumrežni razmak d. S obzirom da je matematički idealizirana kristalna rešetka beskonačna, beskonačan je i skup međumrežnih ravnina. Međutim, difrakcijom se mogu izmijeniti samo međumrežni razmaci za ravnine koje sijeku toče kristalne rešetke koje su blizu njenom ishodištu [25].

Pri nailasku na mrežnu ravninu, dio ulaznog zračenja se reflektira na graničnoj plohi dok drugi dio prođe dublje, gdje onda pri nailasku na drugu mrežnu ravninu se ponovno reflektira, što se vidi na **Slici 10.**



Slika 10. Geometrijski prikaz Braggovog zakona [25].

Kut 2θ je kut između upadnog zračenja i reflektiranog zračenja. Reflektirani dijelovi snopa izlaze van paralelno i međusobno interferiraju. Zraka 2 će proći dulji put u odnosu na zraku 1 za EF+FG. Ako je nakon refleksije razlika u putu zraka 1 i 2 (EF+FG) jednaka cijelom broju n valnih duljina

λ, onda će se faze obje reflektirane zrake podudarati pa će uslijed pojave interferencije doći do povećanja amplitude difraktiranog zračenja što će detektor zabilježiti kao refleks, odnosno difrakcijski maksimum određenog intenziteta [25]. Braggov zakon za monokromatsko rentgensko zračenje određenih valnih duljina λ može se izvesti prema **jednadžbama 8 – 11**:

$$EF + FG = 2EF \quad (8)$$

$$EF = FG \quad (9)$$

$$EF = d\sin\theta \quad (10)$$

$$2EF = 2d\sin\theta \quad (11)$$

Braggov zakon kaže da će do refleksije na nekom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmacima doći samo uz onaj kut θ za koji je razlika u putu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina (**jednadžba 12**) [25].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

Položaj difrakcijskih maksimuma je određen kristalnom rešetkom (njezinom veličinom i oblikom jedinične ćelije), a intenzitet difrakcijskih maksimuma je određen vrstom atoma i njihovim relativnim razmještajem u jediničnoj ćeliji [25].

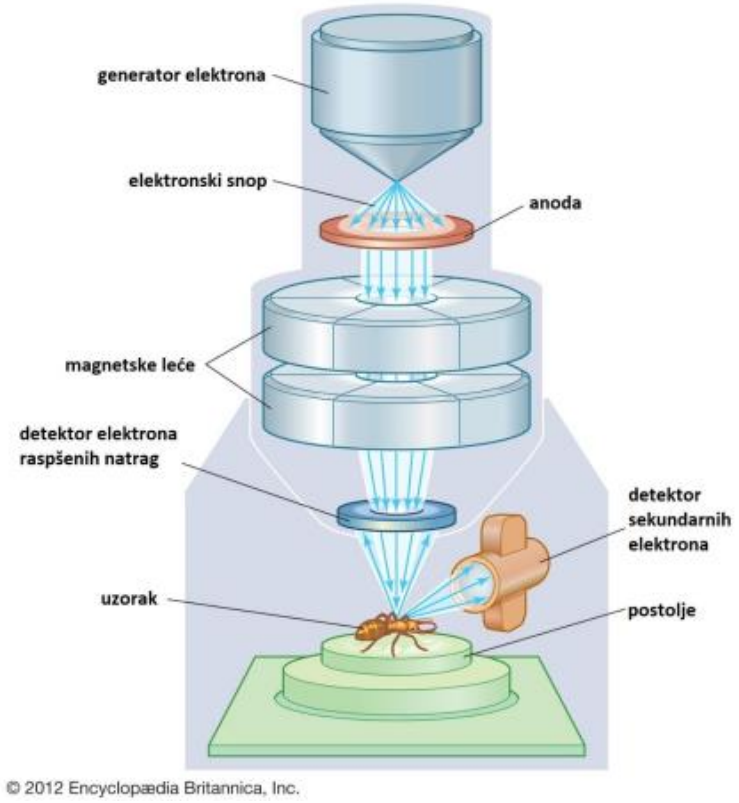
Rentgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje mnogo kraćih valnih duljina (od 10^{-8} do 10^{-11}m) od vidljivog zračenja. Rentgenski emisijski spektar koji je generiran u rentgenskoj cijevi sastoji se od nekoliko karakterističnih spektralnih linija i kontinuiranog dijela spektra. Kontinuirani dio spektra nastaje zbog toga što se energije upadnih elektrona međusobno razlikuju i zato što se većina elektrona ne zaustavi potpuno u samo jednom sudaru s anodom. Karakteristični spektar ovisi o materijalu od kojeg je anoda načinjena, a njegovo emitiranje može se objasniti činjenicom da neki elektroni koji bombardiraju metu izbace elektrone iz *K* ljuske i ostave atom u

pobuđenom stanju, a praznina koja je nastala u K ljusci se nadomjesti elektronima iz više ljuske pri čemu se emitira rentgensko zračenje [25].

Detektor je dio difrakcijskog sustava koji prepoznaje i mjeri intenzitet difrakcijskog zračenja. Oni se mogu podijeliti na točkaste i linearne ili površinske, s obzirom na širinu kutnog područja koji mjere. Prema tehnologiji izrade dijele se na scintilacijske, punjene plinom, ,,image plate", CCD (eng. *Charge Coupled Device*) i poluvodičke detektore [25].

3.2. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

SEM (eng. *Scanning Electron Microscopy*), mikroskopijska je metoda u kojoj snop elektrona sustavno prelazi preko određene plohe uzorka [26]. SEM je često korištena metoda kojom se može ispitivati površina određenog ispitivanog uzorka, te se ubraja u refleksijsku tehniku elektronske mikroskopije. Metoda se zasniva na ubrzavanju elektrona između visokonaponske katode odnosno anode. Shema pretražnog elektronskog mikroskopa je prikaza na **Slici 11.** Prvi pisani opis pretražnog elektronskog mikroskopa datira iz 1935. godine. Prvi ga je opisao njemački fizičar Max Kroll. Smatra se da su prvi SEM mikroskopi napravljeni između 1937. i 1942.godine, a ovisno o namjeni rade pod vakuumom između 10^{-2} i 10^{-8} Pa [27].



Slika 11. Shema pretražnog elektronskog mikroskopa [28].

Pomoću sistema elektromagnetskih leća, elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 5 nm i struja snopa oko 10^{-11} A. Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag (eng. *backscattered electrons*) ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površina [27].

Sekundarni elektroni su niskih energija (manjih od 50 eV) tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Što se tiče primarnih elektrona, oni također mogu pobuditi karakteristično rentgensko zračenje kojim se analizira kemijski sastav uzorka. Najlakši za detektirati su sekundarni elektroni zbog toga što su vrlo brojni i malih su energija. S obzirom da udarni presjek ovisi o meti, to će atomi različitog rednog broja uzrokovati različiti kontrast na detektoru i tako omogućavati kemijsku analizu uzorka. Ako snop pretražuje

površinu, podaci se mogu pretvoriti u vidljivu pretražnu sliku i time napraviti analizu reljefa površine (topografija) te kemijski sastav [27].

SEM koristi 3 vrste detektora:

1. BSE detektor- on detektira povratne elektrone nastale odbijanjem elektrona (unazad) iz elektronskog snopa mikroskopa.
2. EDS detektor- on detektira zračenje koje je karakteristično za pojedini kemijski element koje je nastalo prilikom skoka elektrona iz ljuske koja posjeduje više energetsko stanje u prazno mjesto koje je nastalo izbijanjem elektrona iz elektronskog omotača.
3. SE detektor- ima veliku moć razlučivosti te na taj način pokazuje površinu uzorka [29].

Informacija koja se dobije SEM-om sastoji se od mjesta pretraživanja u dvodimenzionalnom prostoru (X-Y) te odgovarajućeg skupa intenziteta iz detektora koji mjeri odgovarajuću interakciju elektrona i uzorka. Informacije se mogu prikazati na dva načina:

1. Linijsko pretraživanje – snop prolazi po X smjeru uzorka, a intenzitet koji je mjeren detektorom deflektira signal u Y smjeru.
2. Površinsko pretraživanje – snop prolazi po X-Y mreži uzorka.

SEM metoda je u većini slučajeva nedestruktivna metoda. Ona onemogućuje snimanje materijala koji nisu vodljivi, te se oni stoga moraju presvući nekim vodljivim materijalom, poput platine, zlata ili paladija (pružaju bolji kontrast slike, ističu nagibe itd.). SEM također nudi razne kontrastne načine koji imaju veliku vrijednost u kvalitativnoj i kvanitativnoj procjeni svojstava poluvodičkih materijala, te nudi određene načine rada koji omogućuju rad različitih uređaja, kao što su tranzistori i kompletni integrirani krugovi, koji se promatraju pod uvjetima koji su približni uvjetima normalne uporabe [30].

Što se tiče pripreme uzoraka, prvo je potrebno na nosač za uzorke zalijepiti ljepljivu podlogu, a zatim se na tu podlogu stavi mala količina praškastog uzorka, a višak se ukloni ispuhivanjem. Razlog stavljanja samo male količine uzorka je taj što SEM mikroskop pretražuje samo površinu uzorka pa je dobro da površina bude što ravnija. Nakon nanošenja uzorka, nosači se postave na postolje te se pričvrste. Prije snimanja, uzorke je potrebno presvući tankim slojem metala (zlato ili platina) kako bi se spriječilo stvaranje naboja na površini, a također da bi se poboljšala i sama vodljivost uzorka. Nakon toga, proces raspršivanja se provodi u posebnoj komori pod visokim naponom, ali prije toga komoru je potrebno vakuumirati, a plemeniti plin (argon) se u takvim uvjetima ionizira i prelazi u plazma stanje. Materijal koji se analizira se postavi na anodu, a katoda se sastoji od materijala kojim se presvlači supstrat (Au, Pt) procesom depozicije. Nastale visokoenergijske čestice od kojih se plazma sastoji udaraju u katodu i odvajaju slojeve koji oblažu supstrat na anodi [31].

3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

TGA (eng. *Thermogravimetric analysis*) je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi [32]. TGA se koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala, sastav uzorka, određivanje udjela organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku, udio aditiva te mehanizam i kinetiku razgradnje. Zbog toga je ova tehnika korisna za predviđanje strukture pojedine tvari. Ova analitička tehnika daje podatke o fizikalnim pojavama, kao što su fazni prijelazi drugog reda (isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija i desorpcija), a također i o kemijskim pojavama kao što su kemisorpcija, desolvatacija, razgradnja itd. Pri ovoj metodi uzorak se programirano zagrijava u atmosferi zraka ili inertnog plina uz kontinuirano mjerenje mase uzorka. Primjenom te metode moguće je odrediti udio onog analita u uzorku koji tijekom zagrijavanja mijenja svoj sastav ili prelazi u plinovito stanje [33].

Termogravimetar se sastoji od nosača uzoraka koji je spojen sa termovagom i pećnice koja osigurava kontinuirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak).

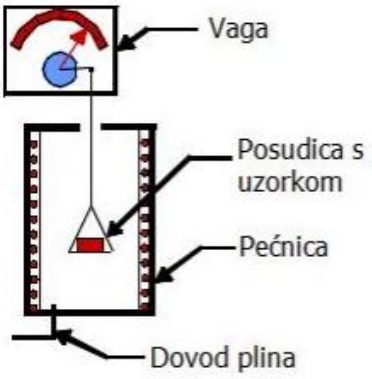
Jednostavan primjer primjene termogravimetrije u laboratoriju jest određivanje udjela adsorbirane vlage u uzorku. Gubitak mase uzorka izmjeren nakon procesa zagrijavanja uzorka pri određenoj temperaturi, uobičajeno 105-110 ºC, baza je za računanje udjela vlage u uzorku [33].

Kod termogravimetrijske analize, neki instrumenti su u mogućnosti pokazivati, odnosno bilježiti i razliku u temperaturi između koraka u kojima se odvija promjena mase (DTA - *differential thermal analysis* = razlikovna termička analiza) ili razliku u količini topline između koraka (DSC- *differential scaninng calorimetry* = razlikovna pretražna kalorimetrija).

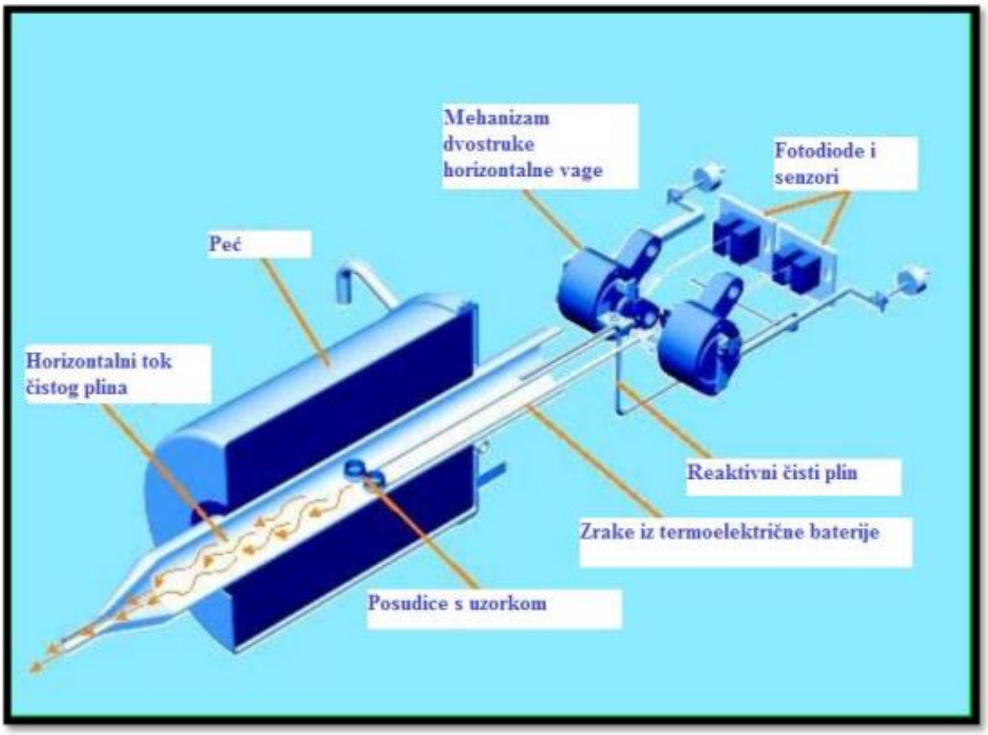
Instrumenti za TGA se mogu podijeliti u dvije skupine:

1. Instrumenti s vertikalno postavljenom vagom (**Slika 12**) koje je potrebno kalibrirati zbog promjene gustoće plina pri promjeni temperature, ali također i pri promjeni vrste plina u čijoj se struji vrši analiza. Ovi instrumenti nemaju referentni nosač za DTA i DSC mjerenja.

2. Instrumenti s horizontalno postavljenom vagom (**Slika 13**) koji imaju dva nosača (referentni uzorak i uzorak koji se mjeri). Ovim instrumentima se mogu vršiti DTA i DSC mjerenja.



Slika 12. Shematski prikaz TGA instrumenta s vertikalno postavljenom vagom [34].



Slika 13. Shematski prikaz TGA instrumenta s horizontalno postavljenom vagom [35].

Termogravimetrijska analiza se najčešće vrši tako da se prvo 5 – 15 mg uzorka smrvi i stavi u posudicu koja je najčešće načinjena od aluminija zbog njegove visoke temperature tališta koja je iznad 600 ºC, a mogu se koristiti i posudice od aluminijevog oksida čija je temperatura tališta još viša, oko 2000 ºC. U većini slučajeva, TGA se vrši u oksidativnoj atmosferi (zrak ili čisti kisik i smjesa inertnih plinova) s lineranim porastom temperature. Maksimalna temperatura se bira tako da masa uzorka bude stabilna pri kraju mjerenja, a to ukazuje na završetak kemijskih reakcija.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1.PRIBOR I APARATURA

Za hidrotermalnu sintezu korišten je hidrotermalni reaktor – autoklav (Parr Instrument Company) s teflonskim uloškom, volumena 45 mL. Prije prebacivanja u autoklav otopine su pripravljene miješanjem na magnetskoj miješalici. Autoklavi su nakon zatvaranja postavljeni u sušionik (Instrumentaria ST-05) na 100 °C tijekom 24 h. Nakon sinteze uzorci su isprani u centrifugi (Hettich EBA 20). Voda korištena tijekom sinteza pročišćena je u sustavu TKA GenPure. Kalcinacije su provedene u peći za žarenje (Nabertherm GmbH SN 342689).

4.2. SINTEZA

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ nanoštapići pripravljeni su hidrotermalnom metodom tako da su se u 2.5 ml ultračiste MiliQ vode dodale stehiometrijske količine $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acros Organics) i $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Sigma Aldrich), prikazane u **Tablici 1**. Ova je otopina dodana u 17.5 ml 6M otopine NaOH (Gram-Mol) koja se nalazila u teflonskom ulošku te se smjesa miješala 30 minuta na magnetskoj miješalici. Nakon miješanja teflonski uložak je prebačen u autoklav (**Slika 14**) te je autoklav prebačen u prethodno zagrijan sušionik na 100 ºC.



Slika 14. Prikaz autoklava i teflonskog uloška na magnetskoj miješalici.

Nakon reakcije u trajanju od 24 h, autoklav se hladio na sobnoj temperaturi. Sadržaj autoklava je prebačen u Falcon posudice od 15 mL sa čepom te je naizmjenično ispiran po tri puta vodom pa tri puta etanolom na 6000 okr. / min u ciklusima od 10 min. Isprani prah je postavljen u sušionik na sušenje pri 80 ºC. Nakon sušenja 24 h, uzorak je postavljen na kalcinaciju od 600 ºC tijekom 6 h, brzina zagrijavanja 10 ºC / min. Temperatura za kalcinaciju od 600 ºC je odabrana da bude dovoljno visoka da se poveća kristaliničnost spojeva, a da ne dođe do daljnjeg sinteriranja.

Tablica 1. Prikaz masa $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ i $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ potrebnih za pripravu $Ce_{1-x}Zr_xO_2$.

Postotak Zr	m $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$/g	m $(ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O)$/g
2%	0.425	0.0046
3%	0.421	0.0069
4%	0.417	0.0092
5%	0.412	0.0111

4.3. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI

Nakon sinteze uzorci su analizirani. Kako bi se odredio fazni sastav, snimljeni su rentgenski difraktogrami praha na uređaju Panalytical X'Pert PRO diffractometer na Institutu za fizikalnu kemiju Justus Liebig Sveučilišta u Giessenu. Izvor zračenja je bio CuK_α, stupanj snimanja 0.02° u kutnom području 2θ od 10 - 100°. Uzorci nisu posebno tretirani, samo je mala količina praha postavljena na silikonske nosače (Parr Instrument Company). Za računanje referentnog difraktograma čistog CeO_2 korištena je .cif datoteka (eng. *crystallographic information file*) [36] i računalni program Fullprof [37]. Rezultati su prikazani pomoću računalnog programa OriginPro 8.5.

Kako bi se potvrdila morfologija nanoštapića, snimljene su slike pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) Zeiss Merlin pri akceleracijskom naponu od 2 keV i struji od 78 pA. Prije snimanja uzorci su metodom raspršivanja u vremenu od 10 s sa strujom jakosti 40 mA presvučeni

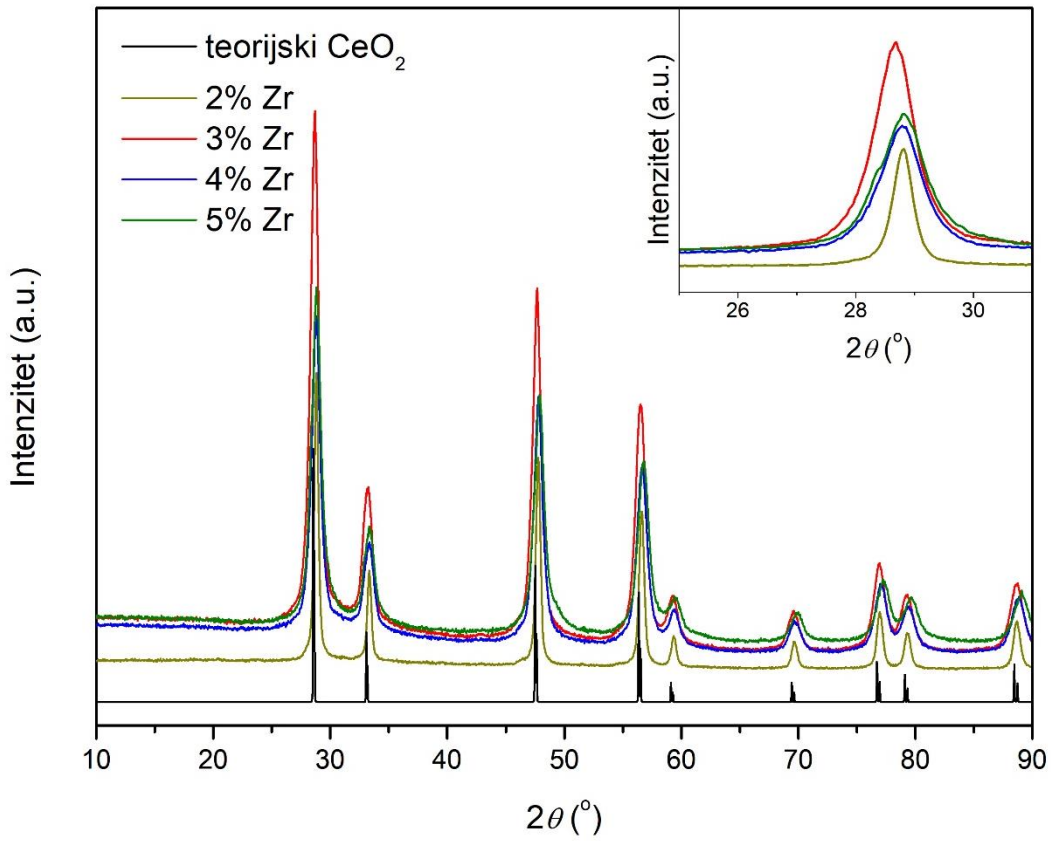
platinom kako bi se povećala njihova vodljivost. Što su uzorci više vodljivi, to se njihova morfologija može bolje vidjeti na nastalim SEM slikama. Ova je analiza provedena na Institutu za fizikalnu kemiju Justus Liebig Sveučilišta u Giessenu. SEM slike su obrađene pomoću računalnog programa ImageJ.

Termogravimetrijska analiza provedena je na TGA-DSC uređaju Mettler Toledo System 1 u struji zraka, u temperaturnom rasponu 30 – 800 °C, brzina zagrijavanja 10 °C / min. Uzorci su izvagani (70-ak mg) i prenešeni u 70 µL posude od glinice, te postavljeni na nosač TGA-DSC uređaja. Ova su mjerenja provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA

Kod rentgenske difrakcije na prahu može se uočiti preklapanje maksimuma na eksperimentalnom difraktogramu dopiranog CeO_2 s računatim difraktogramom čistog CeO_2. Može se uočiti pomak koji se događa u položaju maksimuma u ovisnosti o koncentraciji cirkonija kojom je CeO_2 dopiran. To upućuje na ugrađivanje Zr u strukturu CeO_2 pri čemu on utječe na parametre kristalne rešetke. To je vidljivo na **Slici 15**.



Slika 15. PXRD prikaz intenziteta u ovisnosti o kutu 2θ za uzorke nanoštapića CeO_2 dopiranih 2%, 3%, 4% i 5% sa Zr.

Scherrerova jednadžba (**jednadžba 8.**) koja glasi:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

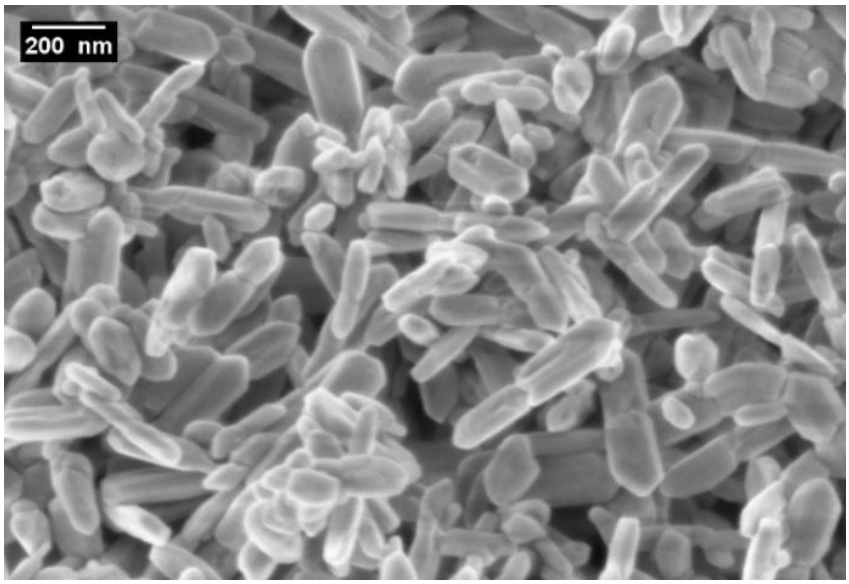
služi za određivanje prosječne veličine kristalita. U **jednadžbi 8.** L predstavlja prosječnu veličinu kristalita, K je factor oblika i iznosi K = 0.9, λ predstavlja valnu duljinu rentgenskog zračenja (λ (CuKα_1) = 1.5406 Å), β širinu na pola maksimuma (eng. *Full Width at Half Maximum* – FWHM) određenu pomoću računalnog programa OriginPro 8.5, a θ Braggov kut. U **Tablici 2.** prikazane su prosječne veličine kristalita za sintetizirane spojeve, koje su određene pomoću Scherrerove jednadžbe.

Tablica 2. Prikaz prosječnih veličina kristalita.

UZORAK	Prosječna veličina kristalita (nm)
2% Zr	11.9
3% Zr	10.9
4% Zr	10.1
5% Zr	9.3

5.2. ISPITIVANJE MORFOLOGIJE

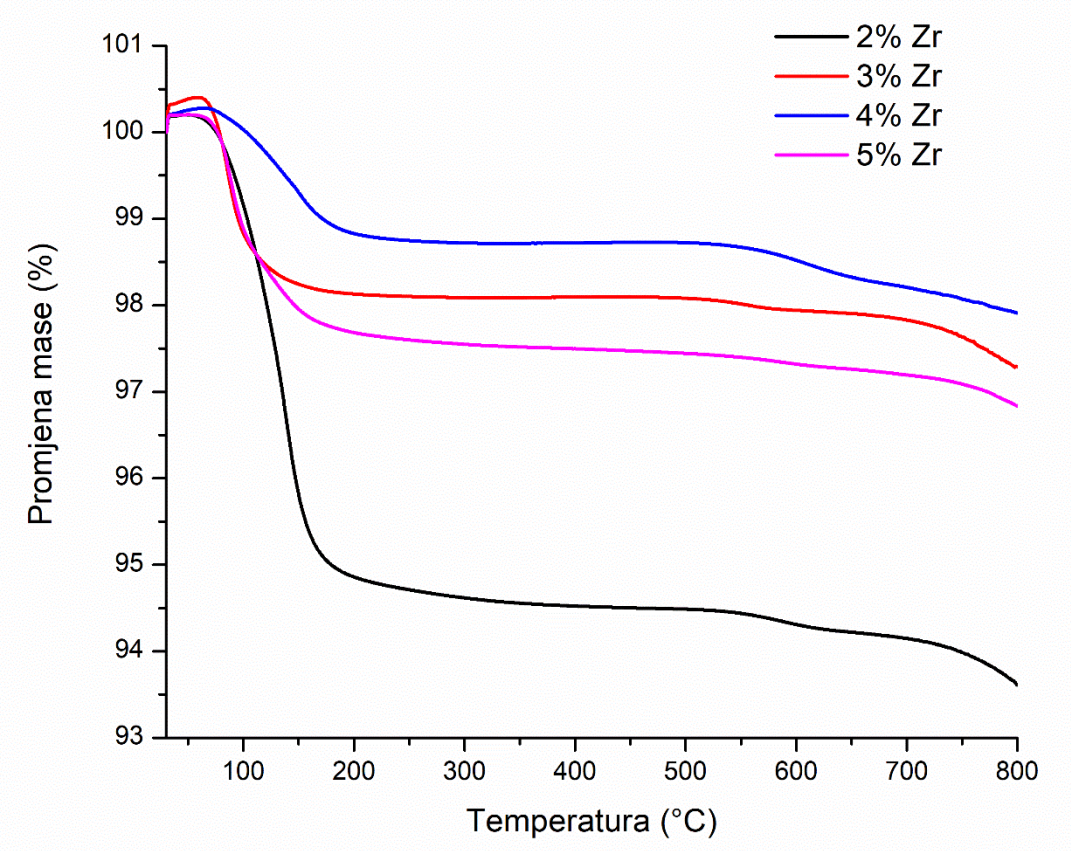
Na mikrografima nastalima pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) je jasno vidljiva morfologija nanoštapića. Nanoštapići nisu savršeno pravilni niti jednakih veličina, ali se može reći da su približno slični, što se može vidjeti na **Slici 16.** Nanoštapići imaju prosječnu duljinu od 200 nm, no promjer im je puno manji. SEM mikrografi su identični za sve sintetizirane spojeve, stoga je prikazan samo jedan mikrograf kao reprezentativni primjerak.



Slika 16. prikaz nanoštapića snimljenih SEM metodom.

5.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Kod TGA analize može se reći da se gubitak mase odvija u 3 koraka, što je vidljivo na **slici 17**. Promjena mase u prvom koraku može se pripisati pogreški instrumenta pri mjerenju jer je manja od 1%. Gubitak mase u drugom koraku mogao bi se opisati gubitkom vode adsorbirane na površinu nanoštapića. Moguće je da je došlo do adsorpcije jer nanostrukture imaju veću specifičnu površinu i zbog toga bi se voda mogla lako vezati.



Slika 17. Rezultati TGA analize nanoštapića CeO_2 dopiranih 2%, 3%, 4% i 5% sa Zr.

Što se tiče trećeg koraka, termički je stabilniji prema promjeni mase. Promjena mase je puno manja u odnosu na 2. korak.

Promjene mase i temperature pri kojima se one odvijaju za uzorke CeO_2 dopiran s 2%, 3%, 4% i 5% Zr prikazane su u **Tablicama 3-6.**

Tablica 3. Koraci promjena mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak CeO_2 dopiran 2% sa Zr.

	1.korak	2.korak	3.korak
Promjena mase za uzorak 2% Zr (%)	0.25	4.99	0.78
Temperatura (ºC)	51.33	178.83	636.33

Pri temperaturi 51.33 ºC u prvom koraku se ne vidi značajna promjena mase ali se može uočiti povećanje mase za 0,25 %, u drugom koraku promjena mase iznosi 4.99 % pri temperaturi od 178.83 ºC, a u 3. koraku pri 636.33 ºC gubitak mase iznosi 0,78 %. Slična je situacija i kod ostalih uzoraka gdje je najznačajniji 2. korak promjene mase, dok se 1. i 3. korak mogu pripisati pogreški instrumenta pri mjerenju.

Tablica 4. Koraci promjena mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak CeO_2 dopiran s 3% Zr.

	1.korak	2.korak	3.korak
Promjena mase za uzorak 3% Zr (%)	0.4	1.81	1.54
Temperatura (ºC)	58.33	162.67	577.33

Tablica 5. Koraci promjena mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak CeO_2 dopiran s 4% Zr.

	1.korak	2.korak	3.korak
Promjena mase za uzorak 4% Zr (%)	0.27	1.22	0,1
Temperatura (ºC)	64.76	217.5	542.67

Tablica 6. Koraci promjena masa u ovisnosti o temperaturi za uzorak CeO_2 dopiran s 5% Zr.

	1.korak	2.korak	3.korak
Promjena mase za uzorak 5% Zr (%)	0.20	2.21	0.47
Temperatura (ºC)	52.5	171	603.17

Iz rezultata TGA analize vidljivo je da udio cirkonija u CZ (eng. Ceria-zirconia) materijalu utječe na promjenu mase u ovisnosti o temperaturi (2. korak). Što je veći udio cirkonija, promjena mase u 2. koraku je manja što može upućivati na to da cirkonij stabilizira reaktivan CeO_2 katalizator.

6. ZAKLJUČAK

Zbog svoje lagane promjene oksidacijskih stanja iz +3 i +4 i obratno, CeO_2 je izuzetno katalitički aktivan spoj za reakcije oksidacije. CeO_2 se između svega dopira sa Zr koji za razliku od CeO_2 nije katalitički aktivan, ali zbog svoje velike termičke stabilnosti često služi kao potpora katalizatoru. Također, dopiranjem s cirkonijem može se postići idealan omjer između aktivnosti i stabilnosti katalizatora jer je cilj proizvesti katalizator koji će biti učinkovit, ali isto tako i dovoljno stabilan kako bi se mogao ponovno koristiti.

U ovom završnom radu, uspješno su sintetizirani CZ (eng. Ceria-Zirconia) nanoštapići hidrotermalnom metodom s različitim udjelima cirkonija (2%, 3%, 4% i 5%) što je potvrđeno rentgenskom difrakcijom na prahu i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Hidrotermalna sinteza provodila se uz 6M NaOH kao mineralizator tijekom 24 h na 100 °C. Rentgenski difraktogrami dopiranih spojeva uspoređeni su s računatim difraktogramom čistog CeO_2. Vidljivo je poklapanje u položajima maksimuma. Međutim, vidljiv je mali pomak u Braggovim maksimumi što je rezultat ugrađivanja Zr^{4+} u strukturu CeO_2 pri čemu se mijenjaju parametri kristalne rešetke. Računanjem prosječne veličine kristalita utvrđeno je da se one kreću od 9 do 12 nm. Također je primijećeno da povećanje udjela Zr^{4+} utječe na smanjenje veličine kristalita. Osim ovih metoda, korištena je i termogravimetrijska analiza kojom je ispitana termička stabilnost sintetiziranih spojeva te je ovom metodom utvrđeno da veći udio cirkonija povećava termičku stabilnost CZ spojeva.

Cilj ovakvog istraživanja je dobiti spoj, odnosno katalizator koji bi se mogao više puta koristiti i koji bi bio ekološki prihvatljiv.

7. POPIS LITERATURE

1. https://www.intechopen.com/books/functionalized-nanomaterials/cerium-oxide-nanostructures-and-their-applications (12.8.2020.)
2. https://materialsproject.org/materials/mp-20194/ (12.8.2020.)
3. https://www.google.com/search?q=antifluorite+structure&hl=hr&tbm=isch&sxsrf=ALeKk000A9o43AVD35tKUAxHbDFx6WMKsA:1598280907234&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwjR_OetjLTrAhWQvosKHQ8VBiEQ_AUICigB&biw=1366&bih=629&dpr=1 (13.8.2020.)
4. Yang N., Belianinov A., Strekov E., Tebano A., Daniele D.C., Schlueter C., Lee T.L., Baddorf A.P., Wisinger N., Jesse S., Kalinin S.V., Balestrino G., and Aruta C. Effects of Doping on Surface Reactivity and Conducting Mechanism in Sm-doped CeO_2 Thin Films, *ACS Nano* 8 (12), **2014**, 12494–12501.
5. Li C., Sun Y., Djerdj I., Voepel P., Sack C-C., Weller T., Ellinghaus R., Sann J., Guo Y., Smarsly B M., Over H. Shape-Controlled CeO_2 Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction, *ACS Catalysis* 7, **2017**, 6453-6463.
6. Liu X., Liu W., Zhang X., Han L., Zhang C., Yang Y. Zr-doped CeO_2 Hollow slightly-truncated nano-octahedrons:One-pot synthesis, characterization and their application in catalysis of CO oxidation, *Cryst. Res. Technol.* 49(6), **2014**, 383-392.
7. https://materialsproject.org/materials/mp-2574/ (13.8.2020.)
8. Renuka L., Anantharaju K. S., Sharma S. C., Nagabhushana H., Vidya Y. S., Nagaswarupa H. P., Prashantha S. S. A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties on ZrO_2 nanooxide synthesized by defferent routes, *J. Alloy Compd* 695, **2017**, 382-395.
9. Zhou H., Yao P., Gong T., Xiao Y., Zhang Z., Zhao L., Fan K., Deng M. Effects of ZrO_2 crystal structure on the tribological properties of copper metal matrix composites, *Tribology International* 138, **2019**, 380-391.
10. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=30820 (3.9.2020.).
11. Pecharsky, V.; Zavalij, P. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer Science & Business Media, Berlin, Njemačka, **2008.**

12. https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fzir.nsk.hr%2Fislandora%2Fobject%2Fkemos%253A180%2Fdatastream%2FPDF%2Fview&psig=AOvVaw2wQ7M5UTlxPjw5aNbZyui6&ust=1600171974429000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCIDx46TP6OsCFQAAAAAdAAAAABAD (5.9.2020.).
13. Silberberg M.S. *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 5.izd., McGraw-Hill Higher Education. New York, SAD, **2009**.
14. Shan Y., Liu Y., Li Y., Yang W., A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification, *Separation and Purification Technology* 250, **2020,** 117181.
15. Liu B., Li W., Song W., Liu J., Carbonate-mediated Mars-van Krevelen mechanism for CO oxidation on cobalt-doped ceria catalysts: facet-dependence and coordination-dependence, *Phys.Chem.Chem.Phys*. 20, **2018**, 16045-16059.
16. Doornkamp, C.; Ponec, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (1–2), **2000**, 19-32.
17. Singh S., Kaur V., Jyoti, Kumar N., Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications, *Micro and Nano Technologies*, **2017**, 35-50.
18. Kumar A., Nanda D., Superhydrophobic Polymer Coating, *Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*, **2019**, 43-75.
19. https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.semanticscholar.org%2Fpaper%2F1D-oxide-nanostructures-from-chemical-solutions.-Einarsrud-Grande%2Ffffad98752d7412284740594a00f9a093925f33e7%2Ffigure%2F2&psig=AOvVaw0W7o4-OgBL95Vk3is1wbPj&ust=1599220631533000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCPiLst--0esCFQAAAAAdAAAAABAD (5.9.2020.)
20. Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, SAD, **1996**.
21. University of London School of Crystallography, Birkbeck College, *In the Beginning*, http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/begin.htm (1.9.2020.).
22. Prugoveči B., Meštrović E., Skripta za internu upotrebu, drugo izdanje, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb**, 2011**.
23. International Union of Crystallography, *Online dictionary of Crystallography,* http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal (1.9.2020.).

24. https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fminerva.union.edu%2Fhollochk%2Fxrd%2Ftube.html&psig=AOvVaw3RQA5_pKojK4e4Env4zkl5&ust=1599037153464000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCOCq7eDLx-sCFQAAAAAdAAAAABAJ (1.9.2020.)
25. https://www.alcatechnology.com/en/blog/magnetron-sputtering/ (14.9.2020.).
26. http://struna.ihjj.hr/naziv/pretrazna-elektronska-mikroskopija/34441/ (2.9.2020)
27. http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf (2.9.2020.)
28. https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope (2.9.2020.).
29. http://www.geosvijet.com/Skenirajuci%20Elektronski%20Mikroskop%20(SEM)%20i%20EDS.htm (2.9.2020.)
30. Echlin P., Fiori C.E , Goldstein J., Joy D.C., Newbury D.E. *Advanced Scaninng Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York**,** SAD, **1986.**
31. Atkins P., de Paula J., Keeler J. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2018**.
32. http://struna.ihjj.hr/naziv/termogravimetrijska-analiza/34503/ (2.9.2020.).
33. Radić Nj., Kukoč Modun L., *Uvod u analitičku kemiju*, školska knjiga, Zagreb, **2016.**
34. https://www.pharmatutor.org/articles/thermogravimetry (14.9.2020.).
35. http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/%C5A/lectures/Lectrure_Thermal%20Analysis.pdf (2.9.2020.).
36. Artini C., Pani M., Carnasciali M.M., Buscaglia M.T.,; Plaisier J.R., Costa G.A., Structural Features of Sm- and Gd-Doped Ceria Studied by Synchrotron X-ray Diffraction and μ-Raman Spectroscopy, *Inorganic chemistry*, **2015**, 54, 4126-4137.
37. Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF-A program for Rietveld Refinement*, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, **2000.**