

# Hidrotermalna sinteza bakrom dopiranog CeO<sub>2</sub>

---

**Božičević, Marin**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:726788>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marin Božičević

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marin Božičević  
HIDROTERMALNA SINTEZA BAKROM DOPIRANOG CeO<sub>2</sub>  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Stanislav Kurajica

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

Prof.dr.sc. Stanislav Kurajica

Prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Prof.dr.sc. Jelena Macan

**Zamjena:**

Prof.dr.sc. Gordana Matijašić

**Zagreb, rujan 2018.**

## Sažetak

Cerijev (IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) najveću primjenu ima u katalitičkim reakcijama kao katalizator i kao nosač katalizatora u mnogim industrijskim procesima, a također i za smanjenje emisije štetnih plinova tako što katalizira reakcije oksidacije metana i ugljikovog monoksida. Dopiranje bakrom znatno poboljšava toplinsku stabilnost  $\text{CeO}_2$ , što proširuje mogućnosti njegove primjene bez straha da će doći do prekomjernog sinteriranja. Hidrotermalnom sintezom pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$  u vremenu od 16 h, uz korištenje 8 mol/L NaOH kao otapala dobiven je čisti  $\text{CeO}_2$ , kao i bakrom dopirani  $\text{CeO}_2$  s molarnim udjelima bakra 5, 10, 15, 20, 25 te 30 %.

Provedbom rendgenske difrakcijske analize (XRD) te infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) praćena je struktura produkata, veličina kristalita, parametar jedinične ćelije te način ugradnje bakra u strukturu  $\text{CeO}_2$ .

Iz podataka dobivenih eksperimentalnom analizom vidljivo je da se bakar ugrađuje u kristalnu rešetku  $\text{CeO}_2$  te zamjenjuje ione  $\text{Ce}^{4+}$  u unutrašnjosti rešetke, što rezultira smanjenjem veličine kristalita s povećanjem udjela bakra i to od 4,15 nm za čisti  $\text{CeO}_2$  do čak 3,1 nm za uzorak s 20 mol. % bakra. Iz difraktograma i FTIR spektara je vidljivo da s povećanjem udjela bakra ne dolazi do nastajanja nove faze koja bi ukazivala na formiranje CuO.

**Ključne riječi:** Cerijev (IV) oksid, dopiranje, hidrotermalna sinteza

## **Abstract**

Ceria is mostly used in catalytic reactions both as catalyst and catalyst support in many industrial processes, and also to lower the emission of harmful gasses by catalyzing oxidation reactions of methane and CO. Adding copper as a doping material enhances the thermal stability, which leads to wider synthesis and processing options without fear of excessive sintering.

Products of pure ceria and copper-doped ceria in 5, 10, 15, 20, 25 and 30 mol. % of copper were prepared by hydrothermal synthesis at 120 °C for 16 h, using 8 mol/L NaOH as solvent. Using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), the structure of products, crystallite size, unit cell constant and the way of embedding of copper into the CeO<sub>2</sub> structure has been investigated.

From the data obtained by experimental analyses it was clear that copper, as doping material, enters the ceria crystal structure and replaces Ce<sup>4+</sup> ions, which results in smaller crystallite sizes by increasing molar fraction of copper, from 4,15 nm for pure ceria to 3,1 nm for sample with 20 mol. % of copper. From XRD patterns and FTIR spectra it is clear that no matter what molar fraction of copper was introduced into ceria, the CuO was not formed as a side product.

**Keywords:** Ceria, Doping, Hydrothermal synthesis

*Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru prof.dr.sc. Stanislavu Kurajici koji mi je omogućio izradu ovog završnog rada, pomogao u svakom trenutku i iskazao povjerenje unatoč manjim problemima i uz sve to imao puno razumijevanja i strpljenja.*

*Također zahvaljujem asistentici Katarini Mužini koja mi je cijelo vrijeme bila od velike pomoći, kako pri izradi samoga rada tako i pri izvođenju eksperimentalnog dijela.*

*Zahvaljujem posebno svojoj djevojci, koja mi je pomagala u svim trenucima izrade ovog rada te mi je bila najveća podrška u svim teškim, ali i svim lijepim trenucima mog studiranja.*

*Zahvaljujem i najbližim kolegama i kolegicama za svaku podijeljenu minutu i svaki udijeljeni savjet kada mi je to bilo najviše potrebno.*

*I na kraju, zahvaljujem cijeloj svojoj obitelji najviše na strpljenju kroz sve godine studiranja, ali i za svaku podršku i razumijevanje, a najviše roditeljima koji su najviše zaslužni za sve što sam dosad postigao, kako tijekom studiranja tako i u životu.*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.2. Cerijev (IV) oksid .....	2
2.2. Cerijev (IV) oksid dopiran bakrom .....	3
2.3. Hidrotermalna sinteza .....	4
2.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	5
2.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	9
3.1. Popis kemikalija .....	9
3.2. Sinteza i pranje .....	9
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	12
5. ZAKLJUČAK .....	17
6. LITERATURA .....	18
7. ŽIVOTOPIS .....	21

## 1. UVOD

Cerijev (IV) oksid ( $\text{CeO}_2$ ) je oksid fluoritne strukture, ima elektronsku strukturu s djelomično popunjenom f-ljuskom, te čega ima široku primjenu u raznim procesima kao katalizator, elektrolit u gorivim ćelijama, kozmetici, keramici te kao materijal za premaze [1]. Mnoga istraživanja su pokazala da nanostrukturirani  $\text{CeO}_2$  pokazuje daleko bolja svojstva kao katalizator i nosač katalizatora nego makrostrukturirani  $\text{CeO}_2$ . Veliki kapacitet nanostrukturiranog  $\text{CeO}_2$  da pohrani i otpusti kisik doveo je do znatnog broja provedenih istraživanja cerijevog (IV) oksida na području heterogene katalize [1,2]. Unatoč svim dobrim karakteristikama nanostrukturiranog  $\text{CeO}_2$  u katalitičkim reakcijama, zbog loše toplinske stabilnosti  $\text{CeO}_2$  se često dopira s raznim metalima [3]. U ovom radu za dopiranje  $\text{CeO}_2$  korišten je bakar u različitim molarnim udjelima, koji je u raznim istraživanjima pokazao pozitivno djelovanje na katalitička svojstva, kao i toplinsku stabilnost cerijevog (IV) oksida [3].

Za sintezu  $\text{CeO}_2$  kao i dopiranog  $\text{CeO}_2$  dosad su korištene različite metode od kojih je najznačajnija hidrotermalna sinteza i to zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i niske temperature provođenja sinteze, a rezultat su čestice visoke čistoće, dobre morfologije te jako uske raspodjele veličina čestica [2,4].

Za određivanje strukture, ugradnje bakra u strukturu  $\text{CeO}_2$  te izračuna veličina kristalita i parametara jedinične ćelije temelj je rendgenska difrakcijska analiza (XRD), a za potvrdu strukture i identifikaciju adsorbiranih molekula ili nečistoća koristi se infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).



## 2. TEORIJSKI DIO

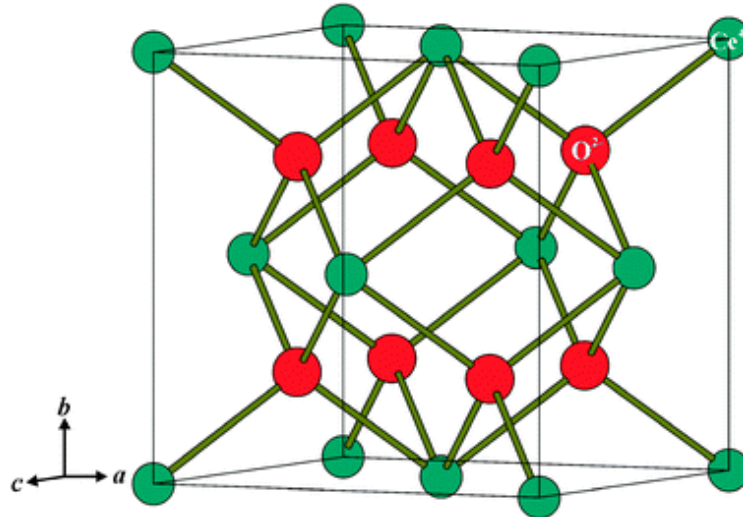
### 2.1. Cerijev (IV) oksid

Cerijev (IV) oksid često nalazi svoju primjenu kao katalizator u raznim industrijskim procesima, kao i u mnogim procesima pročišćavanja otpadnih voda i zraka [2,6]. Veliki interes za cerijevim (IV) oksidom također dolazi zbog mnogih tehnoloških primjena, kao što su: zaštita od ultraljubičastog zračenja sunca, abraziv za kemijsko-mehaničko poliranje, trosmjerni katalizator za automobilske ispušne sustave, upotreba u hibridnim solarnim ćelijama, elektrolit u elektrokemijskim uređajima, uklanjanje H<sub>2</sub>S te mnoge druge [5]. Razlozi zbog kojih je cerijev (IV) oksid pogodan za korištenje kao katalizator i kao nosač katalizatora su sposobnost formiranja kisikovih vakancija, tj. šupljina, kao i relativno visoka pokretljivost kisika unutar kristalne rešetke, te mogućnost izmjene između CeO<sub>2</sub> i Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosno postojanje Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> redoks para, u redukcijskim i oksidacijskim uvjetima [7,8]. Još jedna bitna primjena katalizatora baziranih na CeO<sub>2</sub> je to što su oni jeftina alternativa katalizatorima plemenitih metala koji se koriste za oksidaciju ugljikovog monoksida u CO plinskim maskama, CO sensorima i u automobilskim ispušnim sustavima [9]. Zbog mogućnosti pohrane i otpuštanja velike količine kisika, koristi se i kao vodič kisika u gorivim ćelijama [4].

U posljednje su vrijeme istraživanja usmjerena prema nanostrukturiranom CeO<sub>2</sub>, koji pokazuje bolja svojstva i kao nosač katalizatora i kao katalizator, nego što je to slučaj kod makrostrukturiranog CeO<sub>2</sub>. Jedno od najbitnijih svojstava za upotrebu nanostrukturiranog CeO<sub>2</sub> u katalitičkim reakcijama je velika specifična površina, koja prema istraživanjima doseže i do 277 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> za CeO<sub>2</sub> dobivenog kombinacijom sol-gel i solvotermalnog procesa, 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dobivenog precipitacijom i 139 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> CeO<sub>2</sub> pripravljenog hidrotermalnom sintezom, dok kod komercijalnog CeO<sub>2</sub> ta površina iznosi i manje od 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [2]. Općenito, nanostrukturirani materijali pokazuju bolja katalitička svojstva u odnosu na makročestice istih tvari, što je rezultat manjih čestica, veće kontaktne površine i promjene elektronske strukture smanjenjem veličine čestica [10]. Zbog svega navedenog nanostrukturirani CeO<sub>2</sub> predstavlja jeftinu i prikladnu zamjenu za skupe katalizatore, kao i dobar izbor za mnoge primjene u smanjenju količine štetnih plinova, što je u današnje vrijeme veliki predmet istraživanja zbog sve većega broja izvora štetnih plinova.

CeO<sub>2</sub> ima kristalnu strukturu fluorita u kojoj cerijevi atomi formiraju plošno centriranu kubičnu ćeliju, dok kisikovi atomi koji okružuju cerijeve atome zauzimaju tetraedraske intersticije.

Svaki kisikov anion je okružen s četiri cerijeva kationa, a svaki cerijev kation ima osam susjednih kisikovih aniona.

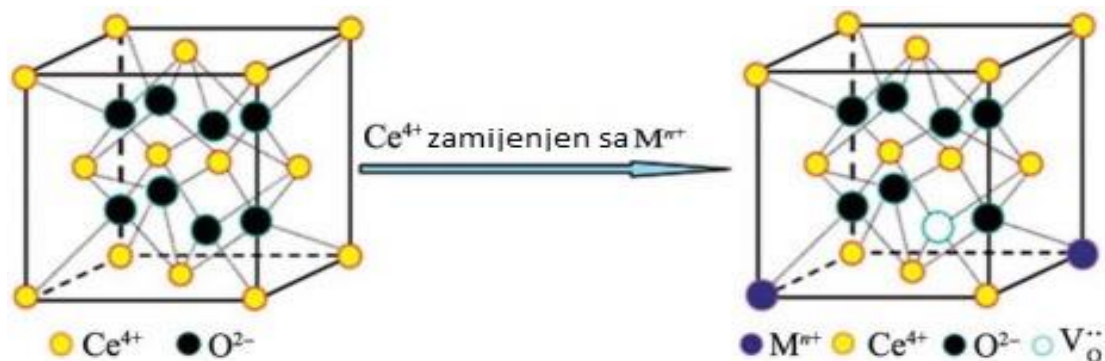


Slika 1. Plošno centrirana kubična kristalna ćelija CeO<sub>2</sub> [23].

## 2.2. Cerijev (IV) oksid dopiran bakrom

Potreba za uvođenjem bakra u strukturu CeO<sub>2</sub> proizlazi iz činjenice da čisti CeO<sub>2</sub> ne pokazuje dobru termičku stabilnost u raznim katalitičkim reakcijama. Također, bakar, kao i neki drugi prijelazni metali, koriste se kao dopandi u svrhu poboljšavanja ostalih kemijskih i fizikalnih svojstava CeO<sub>2</sub>. Ulaskom bakra u kristalnu strukturu fluorita (slika 1), primijećena su poboljšanja u svojstvima, naročito povećanje kapaciteta skladištenja kisika, bolja redoks svojstva kao i bolja termička stabilnost, što rezultira većom temperaturom sinteriranja i većom dostupnosti kisika iz unutrašnjosti kristalne rešetke za reakcije na površini zbog jače ionske vodljivosti, koja je rezultat postojanja defekata u fluoritno strukturiranoj čvrstoj otopini Cu/CeO<sub>2</sub> [3,11]. Naime, dopiranje CeO<sub>2</sub> bakrom dovelo je do velikog naprežanja u rešetci na mjestima gdje se nalazi kisik zbog čega je favoriziran nastanak kisikovih vakancija, tj. šupljina [12]. Pokazano je kako i dopiranje bakrom omogućuje da katalitičke reakcije nastupe prije i pri nižim temperaturama u usporedbi s čistim CeO<sub>2</sub>. Kao primjer može poslužiti oksidacija CO, koja se odvija na 150 °C uz prisutnost Cu/CeO<sub>2</sub> katalizatora, dok se ista reakcija u prisutnosti čistog CeO<sub>2</sub> odvija na mnogo većim temperaturama [4]. Također, bakrom dopirani CeO<sub>2</sub> se pokazao kao dobar katalizator za redukciju SO<sub>2</sub> ugljikovim monoksidom [8]. Ujedno je i

prikazano da zajedničko djelovanje između ionskih parova  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  rezultira povećanjem redoks aktivnosti. Nanočestice bakrom dopiranog  $\text{CeO}_2$  ipak imaju tendenciju aglomeriranja tijekom katalitičkih reakcija, što može dovesti do značajnog smanjenja aktivnih mjesta [3].



Slika 2. Prikaz ulaska bakra i nastanak šupljina u strukturi cerijevo (IV) oksida [21].

### 2.3. Hidrotermalna sinteza

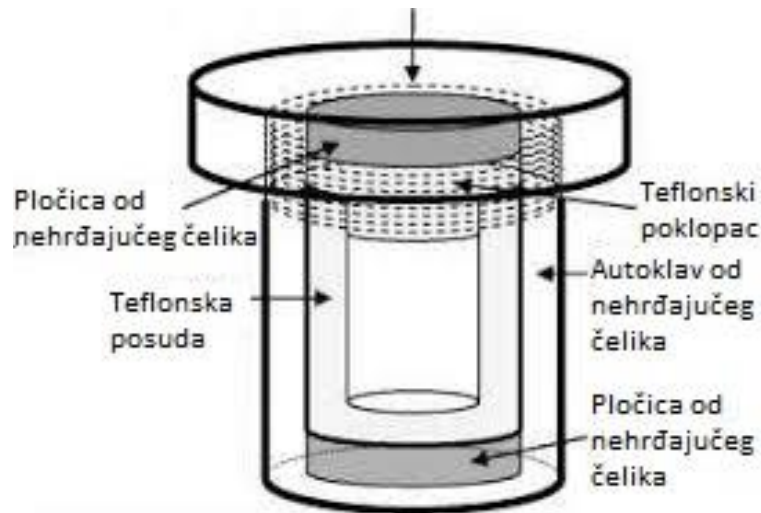
Nanočestice  $\text{CeO}_2$  sintetizirane su dosad raznim metodama, uključujući precipitaciju iz otopine, sol gel metodu, dobivanje iz mikroemulzija, solvotermalnu sintezu, hidrotermalnu sintezu i mnoge druge metode. Ipak, najveći interes privlači hidrotermalna sinteza [2,5,7]. Hidrotermalna sinteza je dobila ime prema pojmu "hidrotermalno", koji prvi put spominje Roderick Murchison (1792-1871) kako bi opisao formiranje minerala u vrućim vodenim otopinama nastalim hlađenjem magme.

Prednosti hidrotermalne sinteze za dobivanje nanočestica visoke čistoće, željene veličine i morfologije su brojne, a to su niska cijena, niska temperatura, uska raspodjela veličine čestica i jednostavnost same sinteze [2,4].

Hidrotermalna sinteza je metoda u kojoj se kemijska reakcija odvija u vodenoj otopini na temperaturama iznad vrelišta vode. Ovakva sinteza odvija se u čvrsto zatvorenim autoklavima (slika 2), pri visokim temperaturama (između  $100^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$ ) i visokim tlakovima (1 – 100 Mpa), pri čemu dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena, raspadanja prekursora te nastajanja nove kristalne faze.

Istraživanja na području hidrotermalne sinteze najviše se baziraju na ovisnosti strukture i

svojtava nastalih produkata o uvjetima sinteze, reaktivnosti reaktanata te reakcijskom mehanizmu. [13]



Slika 3. Shematski prikaz autoklava od nehrđajućeg čelika s teflonskom posudom [22]

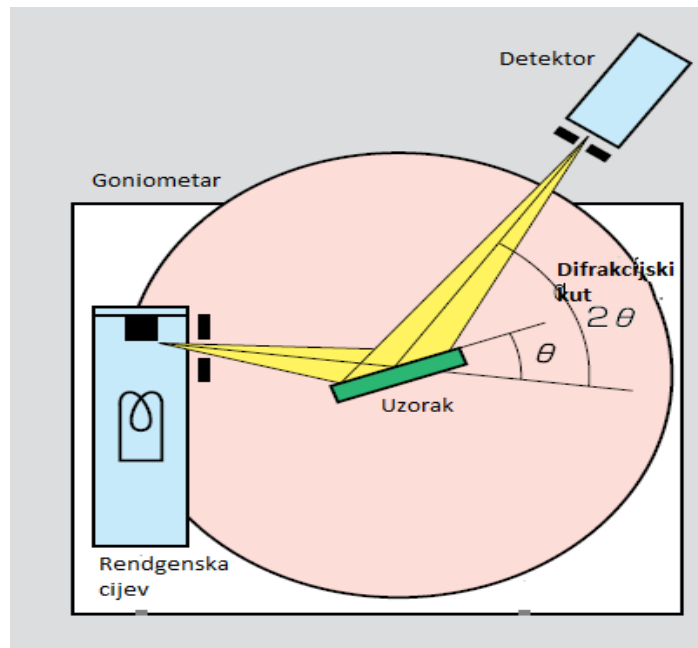
## 2.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza praha je metoda kojom se može dobiti uvid u strukturu ispitivane tvari. Temelji se na mjerenju ovisnosti izmjerene intenziteta rendgenskog zračenja difraktiranog s ispitivanog uzorka o kutu difrakcije [14]. Zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava se na ravnu površinu fino usitnjenog uzorka smještenog u nosač. Karakteristične rendgenske zrake nastaju u rendgenskoj cijevi, filtriraju se da bi se dobilo monokromatsko zračenje i usmjeravaju prema uzorku te se difraktiraju na ravninama unutar kristalne rešetke i padaju na detektor (slika 3). Raspršenjem zraka na atomima u kristalnoj rešetci dolazi do konstruktivne interferencije difraktiranih zraka u trenutku kada su zadovoljeni uvjeti Bragove jednadžbe:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina zračenja,  $d$  razmak između ravnina atoma, a  $\theta$  Bragov kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije zraka [15]. Rendgenskom difrakcijskom analizom moguće je odrediti parametre jedinične ćelije kristala, veličinu kristalita, stupanj kristalnosti, kao i detektirati naprezanja u strukturi, a najviše se primjenjuje za kvalitativnu analizu ispitivanog uzorka, odnosno za identifikaciju kristalnih faza prisutnih u ispitivanom uzorku.

Također je moguće odrediti i relativne udjele faza u uzorku, ali takav postupak zahtijeva dosta vremena i dobro poznavanje problematike. Rendgensku difrakcijsku analizu moguće je provesti na krutim uzorcima, kristalnim uzorcima, anorganskim ili organskim uzorcima te prirodnim ili sintetskim uzorcima uz veoma jednostavnu pripremu koja zahtijeva samo usitnjavanje uzorka u sitni prašak [14].



Slika 4. Shematski prikaz rendgenskog difraktometra

Veličina kristalita izračunava se iz difrakcijskih maksimuma pomoću Scherrerove jednadžbe koja glasi:

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

gdje je  $D$  veličina kristalita,  $\lambda$  je valna duljina zračenja,  $\theta$  Braggov kut,  $k$  je konstanta koja iznosi  $k = 0,94$  za sferične kristalite kubične simetrije, a  $\beta$  je puna širina difrakcijskog maksimuma na polovici njegove visine. Širina difrakcijskog maksimuma određuje se na pola visine difrakcijskog maksimuma računalnim utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju.

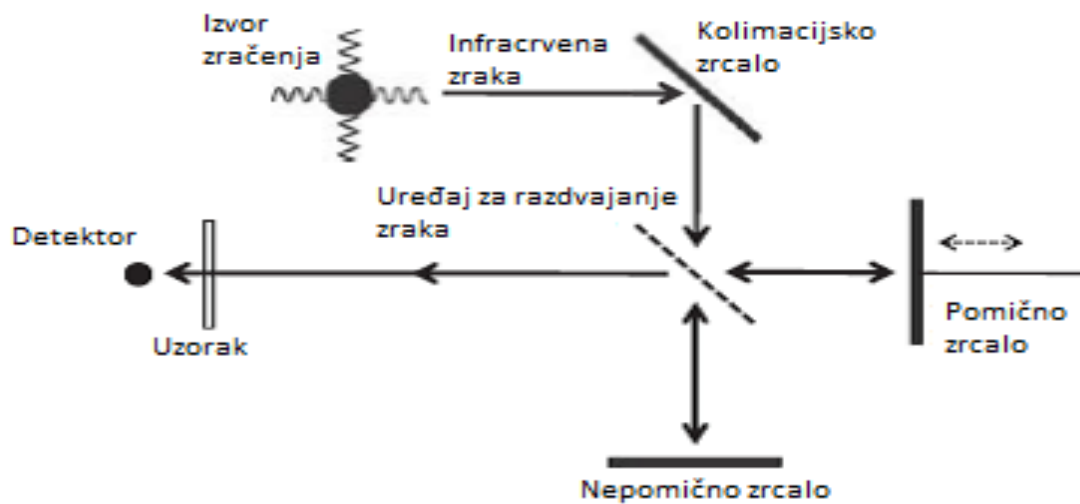
## 2.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je spektroskopska metoda u kojoj se prati interakcija molekule s infracrvenim zračenjem. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od otprilike 780 nm do  $10^6$  nm. Najčešće se infracrveno zračenje dijeli na 3 podskupine: blisko infracrveno područje (780 nm-3000 nm), srednje infracrveno područje (3000 nm-50000 nm) te daleko infracrveno područje (50000 nm –  $10^6$  nm) [16].

U središtu svakog FTIR-a nalazi se mjerač interferencije koji služi za mjerenje interferencije između dvije zrake. Postoji više vrsta mjerača interferencije od kojih je najpoznatiji i najčešće korišten Michelsonov mjerač interferencije. Michelsonov mjerač sastoji se od 4 nosača vidljivih na slici 5. Gornji nosač na slici 5. sadrži izvor zračenja i kolimacijsko zrcalo koje skuplja nastale zrake iz izvora i paralelno ih usmjerava prema uređaju za razdvajanje zraka. Na desnom nosaču nalazi se pomično zrcalo koje se može pomicati lijevo ili desno, dok se na donjem nosaču nalazi nepomično zrcalo. Na lijevom nosaču nalazi se uzorak u pogodnom nosaču i detektor. U središtu mjerača interferencije nalazi se uređaj za razdvajanje zraka. Zrake transmitirane s uređaja za razdvajanje zraka prolaze do nepomičnog zrcala, a reflektirane zrake padaju na pomično zrcalo. Kada se zrake odbiju s oba zrcala, vraćaju se na uređaj za razdvajanje zraka, gdje se spajaju u jednu zraku, dolaze u interakciju s uzorkom i padaju na detektor [17]. Infracrvene zrake koje dolaze do uzorka prolaze kroz uzorak (transmisija), dok se jedan dio apsorbira od strane uzorka. Spektar koji se dobije rezultat je apsorpcije i transmisije zraka u ovisnosti o valnoj duljini zraka i jedinstven je za pojedinu molekulu ili funkcionalnu skupinu u molekuli [18]. Kada energija upadnog infracrvenog zračenja odgovara energiji vibracija veze u molekuli, dolazi do apsorpcije zračenja koje dovodi jačih vibracija molekula, što se iskazuje kao apsorpcijski maksimum na spektrogramu. Atomi u molekuli su različito smješteni, što dovodi do pojave više apsorpcijskih maksimuma. Na temelju dobivenog spektra moguće je odrediti količinu komponenti u uzorku, identificirati nepoznati uzorak, kao i kvalitativno analizirati ispitivani uzorak [18].

U početku se infracrvena apsorpcijska spektroskopija koristila ponajviše za određivanje strukture organskih materijala. S razvojem aparature za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom postalo je moguće dobiti IR spektre visoke rezolucije u kratkom vremenu, i to za različite uzorke uključujući plinovite uzorke, tanke filmove, tekućine, krute i

usitnjene uzorke te nanomaterijale. Ovakav napredak doveo je do sve većeg korištenja FTIR-a kao metode za analizu [16].



Slika 5. Shematki prikaz principa rada FTIR-a [17]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Popis kemikalija:

Za sintezu cerijevog (IV) oksida dopiranog bakrom korištene su komercijalne kemikalije vidljive u tablici 1.

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih za sintezu cerijevog (IV) oksida dopiranog bakrom.

Naziv kemikalije	Proizvođač	Čistoća
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	p.a
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Kemika	p.a
NaOH	Gram-Mol	p.a

#### 3.2. Sinteza i pranje

Za početak je pripremljena 1 L 8 mol/L vodene otopine NaOH otapanjem 320 g čistog NaOH u 1 L destilirane vode. S obzirom da je otapanje NaOH vrlo egzotermna reakcija i da lužina reagira sa staklom, otopina je pripremana u plastičnoj boci uz obavezno korištenje laboratorijske kute, zaštitnih naočala i rukavica.

U 4 teflonske posude zatim su jednako odvagane mase cerijevog sulfata tetrahidrata  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  i bakrovog (II) sulfata pentahidrata  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  kako bi se dobile smjese određenih molarnih udjela bakra (Tablica 2). Nakon što su obje soli odvagane, u teflonske posude je dodano 56 mL otopine NaOH, posude su zatvorene te stavljene u autoklave koji su čvrsto zatvoreni pomoću vijka. Tako pripremljene reakcijske smjese u autoklavima stavljene su u peć na 120 °C 16 sati. Nakon što je prošlo zadano vrijeme, autoklavi su izvađeni iz peći i pušteni da se ohlade. Zatim je od dobivenog produkta odvojena preostala otopina NaOH jednostavnim procesom dekantiranja. Produkti, koji su u obliku taloga, zatim su prebačeni u plastičnu epruvetu za centrifugiranje, isprani s 40 mL destilirane vode te 5 minuta ostavljeni u ultrazvučnoj kupelji kako bi se u vodi isprao zaostali NaOH i ostale nečistoće. Potom su epruvete s uzorkom stavljene u centrifugu na 3500 o/min također na 5 minuta. Vodeni dio je zatim odbačen, a cijeli postupak ponovljen još dva puta Tako isprani talozi prebačeni su na satno staklo te stavljeni na sušenje u peć na 60 °C 24 sata.



Tablica 2. Mase cerijeveg sulfata tetrahidrata i bakrovog (II) sulfata pentahidrata potrebne za sintezu produkata različitih molarnih udjela bakra ( $x(\text{Cu})/\%$ ).

Broj uzorka	$x(\text{Cu})/\%$	$m(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})/\text{mg}$	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/\text{mg}$
1	0	320	-
2	5	310	10
3	10	290	20
4	15	270	30
5	20	260	40
6	25	240	50
7	30	230	60

Dobiveni produkti okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) na uređaju Bruker Vertex 70 te rendgenskom difrakcijskom analizom praha na uređaju Shimatzu XRD 6000. Parametar jedinične ćelije,  $a$ , izračunat je pomoću programa Unitcell.

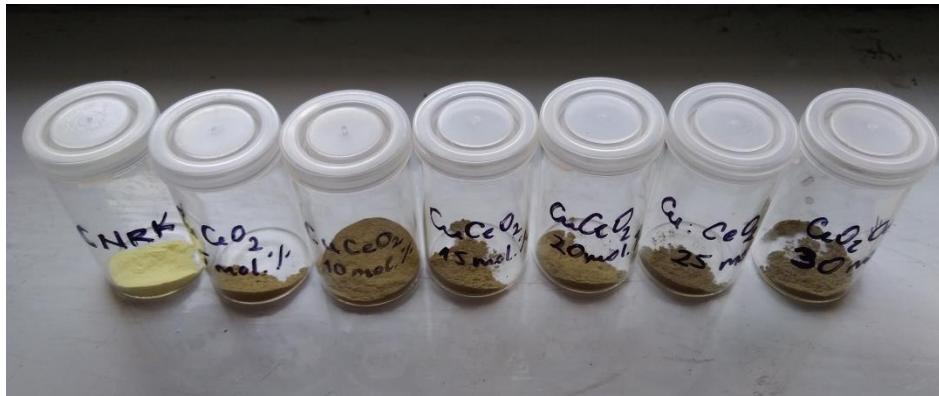


Slika 5. Infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (FTIR) Bruker Vertex 70 [18].



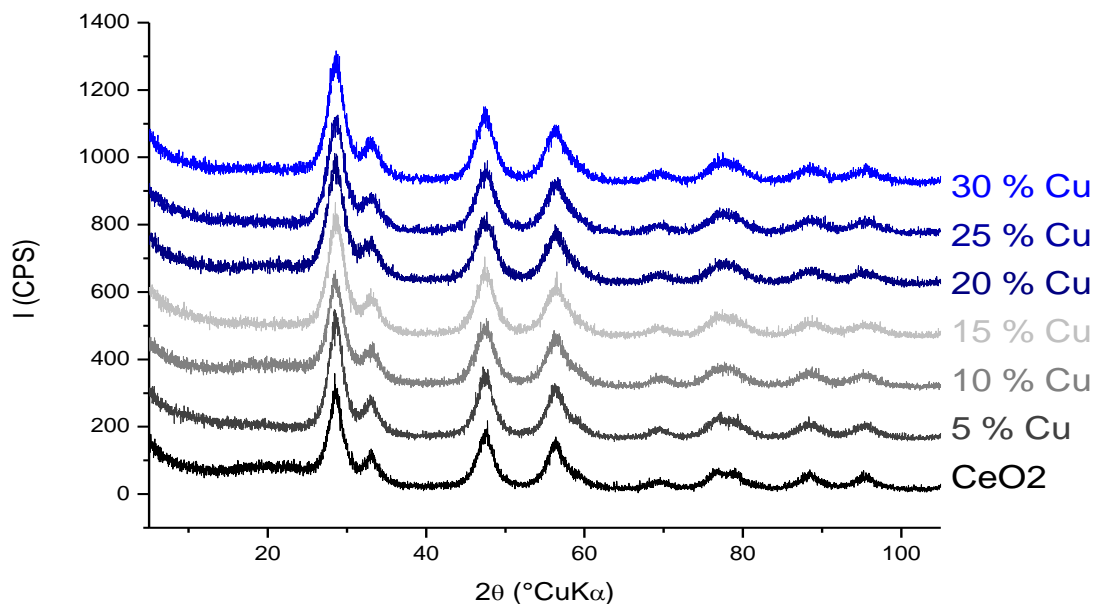
Slika 7. Rendgenski difraktometar Simadzu XRD 6000 [14].

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 6. Uzorci čistog i bakrom dopiranog  $\text{CeO}_2$  dobiveni hidrotermalnom sintezom. Molarni udio bakra u uzorku raste s lijeva na desno.

Na slici 8. prikazani su uzorci  $\text{CeO}_2$  dopirani bakrom u različitim udjelima. Udjeli bakra u uzorcima rastu s lijeva na desno i to redom: čisti  $\text{CeO}_2$ , 5 mol. % Cu, 10 mol. % Cu, 15 mol. % Cu, 20 mol. % Cu, 25 mol. % Cu te 30 mol. % Cu. Može se vidjeti da povećanjem udjela bakra u uzorcima boja prelazi iz žute, preko svijetlo smeđe u sve tamniju, što je pokazatelj da se bakar uistinu nalazi u uzorku te da mu se udio povećava.



Slika 7. Difraktogrami dobiveni XRD analizom uzoraka  $\text{CeO}_2$  dopiranih bakrom u molarnim udjelima 5, 10, 15, 20, 25 i 30 % te uzorka čistog  $\text{CeO}_2$ .

Na slici 9. prikazani su difraktogrami uzoraka čistog  $\text{CeO}_2$  i  $\text{CeO}_2$  dopiranog bakrom u različitim udjelima. Prvo što je vidljivo iz svih difraktograma je da oni odgovaraju  $\text{CeO}_2$ , odnosno da nema maksimuma koji bi pokazali da dolazi do formiranja  $\text{CuO}$ , već da se sav bakar ugradio u rešetku  $\text{CeO}_2$ . Široki difrakcijski maksimumi ukazuju na stvaranje nanokristalnog cerijevog (IV) oksida. Također, odsutnost značajnijeg amornog haloa pokazuje da nema amorfne faze, nego da u uzorcima postoji samo kristalna faza. Difraktogrami su indeksirani za  $\text{CeO}_2$  na temelju ICDD kartice Broj 34-394. Cerijev (IV) oksid kristalizira u fluoritnoj strukturi s gusto pakiranim  $\text{Ce}^{4+}$  ionima i  $\text{O}^{2-}$  ionima koji zauzimaju tetraedarska mjesta u FCC jediničnoj ćeliji, što je vidljivo iz prva četiri maksimuma koji odgovaraju ravninama (111), (200), (220) i (311) [3].

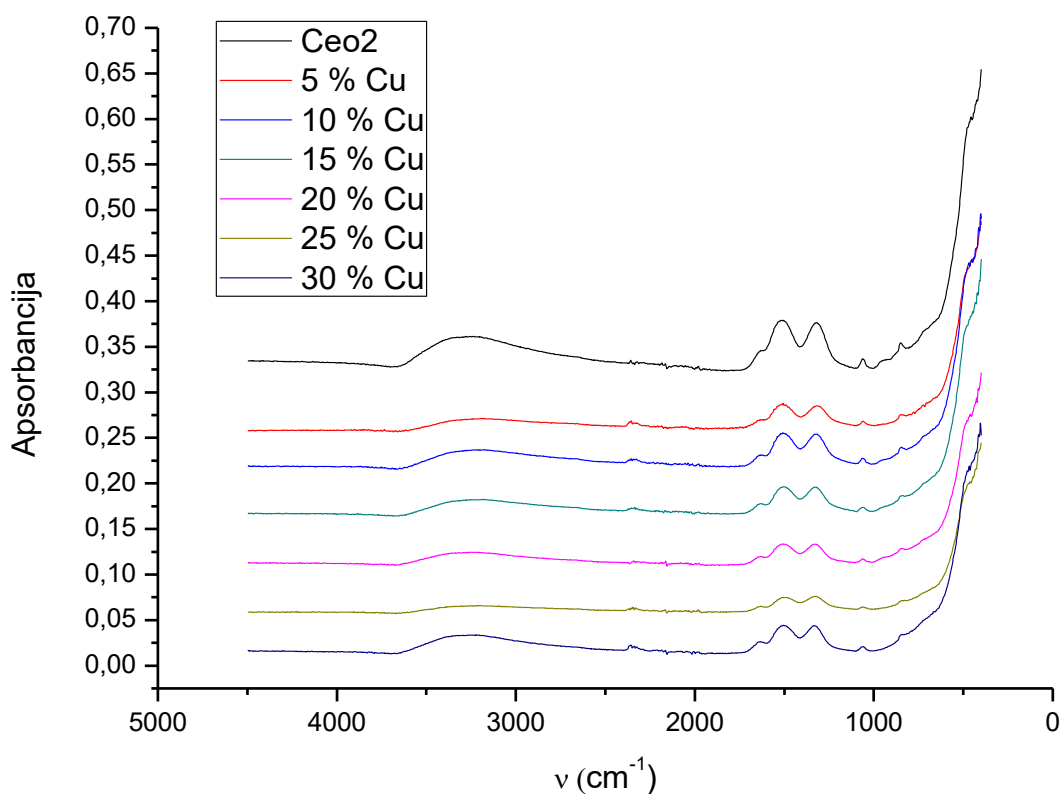
Veličina kristalita izračunata je Scherrerovom metodom iz maksimuma krivulje koji odgovara ravnini (220). Širina difrakcijskog maksimuma određuje se na pola visine difrakcijskog maksimuma (220) računalnim utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju. Rezultati su prikazani u tablici 3. Na temelju rezultata može se zaključiti da povećanjem udjela bakra u uzorcima  $\text{CeO}_2$  dolazi do smanjenja veličine kristalita. Parametri jedinične ćelije pojedinih uzoraka izračunati su iz (111), (200), (220), i (330) difrakcijskih maksimuma korištenjem programu *Unitcell* i nalaze se u tablici 4. Budući da je veličina iona  $\text{Cu}^{2+}$  manja nego iona  $\text{Ce}^{4+}$  za očekivati je da će s povećanjem udjela bakra doći do smanjenja parametra jedinične ćelije. Zamjenom  $\text{Ce}^{4+}$  iona (97 pm, KB=8) ionom bakra, parametar ćelije bi trebao biti manji zbog manje veličine  $\text{Cu}^{2+}$  iona (73 pm, KB=6). Kao što je vidljivo iz rezultata u nekim slučajevima dolazi do povećanja parametra jedinične ćelije što može biti rezultat pojave vakancija kisika. Međutim, vjerojatno mjerenje ili sam izračun parametara nisu bili dovoljno precizni. Također se javljaju i vakancije kisika zbog kompenzacije neuravnoteženog naboja nastalog ulaskom bakra na mjesto cerija [3,11]. Kako oba efekta, tj. manja veličina iona bakra i strukturni defekti nastali zbog ulaska bakra u strukturu utječu na parametar ćelije, moguće je da u jednom slučaju prevladava jedan efekt više od drugog, što dovodi do povećanja parametra ćelije u jednom slučaju, a smanjenja parametra ćelije u drugom slučaju. Također i sama izvedba eksperimenta može utjecati na iznose parametara ćelije.

Tablica 3. Izračunate veličine kristalita uzoraka CeO<sub>2</sub> dopiranog bakrom u različitim udjelima, kao i čistog uzorka CeO<sub>2</sub>.

Broj uzorka	X (Cu)/%	B <sub>0</sub> (°2θ)	B (°2θ)	B (rad)	d (nm)	d (Å)
1	0	2,39477	2,1829	0,03810	4,1	41
2	5	2,54723	2,3353	0,04076	3,9	39
3	10	2,94562	2,7337	0,04771	3,3	33
4	15	2,93126	2,7194	0,04746	3,3	33
5	20	3,13579	2,9239	0,05103	3,1	31
6	25	3,06822	2,8563	0,04985	3,2	32
7	30	2,92436	2,7125	0,04734	3,3	33

Tablica 4. Izračunati parametar ćelije, a, i volumen ćelije uzoraka CeO<sub>2</sub> dopiranog bakrom kao i čistog CeO<sub>2</sub>.

Broj uzorka	x(Cu) / %	parametar ćelije, a (Å)	Volumen ćelije
1	0	5,4174	158,9908
2	5	5,4202	159,2395
3	10	5,3906	156,642
4	15	5,3999	157,4544
5	20	5,4193	159,1615
6	25	5,4007	157,5284
7	30	5,4075	158,124



Slika 8. Spektrogrami dobiveni infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom uzoraka bakrom dopiranog CeO<sub>2</sub> te čistog CeO<sub>2</sub>.

Iz spektrograma dobivenih FTIR spektroskopijom dobivamo uvid u vibracije specifične za svaku vezu koje se očituju kao apsorpcijske vrpce. Spektrogrami na slici 10 imaju sve tipične maksimume za CeO<sub>2</sub> koji se mogu naći u literaturi i vidljivo je da neovisno o udjelu bakra ne dolazi do stvaranja CuO. ApSORpcijski maksimumi u rasponu od 490 cm<sup>-1</sup> do 849 cm<sup>-1</sup> su karakteristični za CeO<sub>2</sub> i predstavljaju vibracije nastale rastezanjem Ce-O veze [19,20]. Nadalje, maksimumi na 1320 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> te malo manji maksimum na 1640 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati vibracijama nastalim savijanjem H-O-H veze fizikalno adsorbirane vode [19]. Široki maksimum koji se javlja pri otprilike 3400 cm<sup>-1</sup>, a počinje pri 2000 cm<sup>-1</sup> što izgleda kao mali šum, može se pripisati vibracijama nastalim rastezanjem OH skupine vode u uzorku. Razlike u visini maksimuma vibracija OH skupine kao i maksimuma vezanih za savijanje H-O-H veze adsorbirane vode rezultat su različite količine vode u svakom uzorku. Iz svega gore navedenog i samog izgleda spektrograma svih uzoraka, može se reći da je jedina razlika ta da su neki

maksimumi pomaknuti prema malo višim ili nižim valnim brojevima, što je najvjerojatnije izazvano neznatnim razlikama u veličini jedinične ćelije različitih uzoraka. [19].

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih podataka može se zaključiti da se bakar u svim uzorcima ugrađuje u strukturu  $\text{CeO}_2$  tako da  $\text{Cu}^{2+}$  ioni zamjenjuju  $\text{Ce}^{4+}$ . Da je tako potvrđuje činjenica da niti na difraktogramima, niti na FTIR spektrogramima nema dokaza o nastajanju  $\text{CuO}$  faze, već se u oba javljaju samo maksimumi karakteristični za  $\text{CeO}_2$ . Spektrogrami dobiveni infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala sadrže sve maksimume karakteristične za  $\text{CeO}_2$ . Dopiranje ionima  $\text{Cu}^{2+}$  izaziva promjene parametra jedinične ćelije. Međutim, ne može se uočiti trend čemu je vjerojatni razlog pojava kisikovih vakancija.

Mala veličina kristalita ukazuje da je hidrotermalna sinteza u zadanim uvjetima,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i 16 h, dobar način sinteze čistih nanočestica bakrom dopiranog  $\text{CeO}_2$  i čistog  $\text{CeO}_2$ . Veličina čestica čistog  $\text{CeO}_2$  iznosi  $d=4,15\text{ nm}$  i one su najveće, dok su najmanje čestice kod  $\text{CeO}_2$  dopiranog s 20 mol% bakra i njihova veličina iznosi,  $d= 3,1\text{ nm}$ . U oba slučaja veličina čestica je zadovoljavajuća i uzevši u obzir jednostavnost hidrotermalne sinteze, samo potvrđuje prednosti takve metode za uspješno dobivanje nanočestica malih dimenzija.



## 6. LITERATURA

- [1] Gao, X., Chen, C., Ren, S., Zhang, J., Su, D., Structural Effects of Cerium Oxides on Their Thermal Stability and Catalytic Performance in Propane Oxidation Dehydrogenation, *Chin. Journal of Catalysis*, 33, (2012), 1069–1074.
- [2] Kurajica, S., Minga, I., Guliš, M., Mandić, V., Simčić, I., High Surface Area Ceria Nanoparticles via Hydrothermal Synthesis Experiment Design, *Journal of Nanomaterials*, 2016, (2016).
- [3] Zhang, D., Qian, Y., Shi, L., Mai, H., Gao, R., Zhang, J., Yu, W., Cao, W., Cu-doped CeO<sub>2</sub> spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity, *Catalysis Communications* 26, (2012), 164–168.
- [4] Wang, J., Liu, Q., Liu, Q., Ceria- and Cu-Doped Ceria Nanocrystals Synthesized by the Hydrothermal Methods, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [8], (2008), 2706–2708.
- [5] Hu, C., Zhang, Z., Liu, H., Gao, P., Wang, Z. L., Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Nanotechnology*, 17, (2006), 5983–5987.
- [6] Macedo, A.G., Fernandes, S.E.M., Valente, A.A., Ferreira, R.A.S., Carlos, L.D., Rocha, J., Catalytic Performance of Ceria Nanorods in Liquid-Phase Oxidations of Hydrocarbons with tert-Butyl Hydroperoxide, *Molecules*, 15, (2010), 747-765.
- [7] Nematollahi, B., Rezaei, M., Lay, E.N., Synthesis of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> with High Surface Area by the Taguchi Method and its Application in Methanation, *Chem. Engineering and Technology*, 38, No.00, (2015), 1–10.
- [8] Kundaković, L.J., Flytzani-Stephanopoulos, M., Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation, *Journal of catalysis*, 179, (1998), 203–221.
- [9] Zhou, L., Li, X., Chen, Z., Hong, M., Zhu, R., Liang, Y., Zhao, J., Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation, *Scientific Reports*, 6:23900, (2016).

- [10] Kurajica, S., Lučić-Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017, 109-110.
- [11] Dziembaj, R., Molenda, M., Chmielarz, L., Zaitz, M.M., Piwowarska, Z., Rafalska-Lasocha, A., Optimization of Cu doped ceria nanoparticles as catalysts for low-temperature methanol and ethylene total oxidation, *Catalysis Today*, 169, (2011), 112–117.
- [12] Wang, X., Rodriguez, J.A., Hanson, J.C., Gamarra, D., Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  Oxides, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005), 19595-19603.
- [13] Feng, S.H., Li, G.H., Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, u: Xu, R., Xu, Y., *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, drugo izdanje, Elsevier, 2017, 73-104.
- [14] Tomašić, V., Rogošić, M., Kurajica, S., Matijaščić, G., Equipment catalogue, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb (2007).
- [15] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html), (pristup 19.08.2018).
- [16] Gaffney, J.S., Marley, N.A., Jones, D.E., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, u: Kaufmann, E.N., *Characterization of materials*, John Wiley & Sons, 2012. 1104-1134.
- [17] Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, drugo izdanje, CRC Press, Boca Raton, 2011, 19-20.
- [18] Thermo Nicolet, *Introduction to Fourier transform infrared spectroscopy*, Thermo Nicolet, 2011, 2-7.
- [19] Babbitha, K.K., Sreedevi, A., Priyanka, K.P., Sabu, B., Varghese, T., Structural characterization and optical studies of  $CeO_2$  nanoparticles synthesized by chemical precipitation, *India Journal of Pure & Applied Physics*, 53, (2015), 596-603.

[20] Pop, O.L., Diaconeasa, Z., Mesaros, A., Vodnar, D.C., Cuibus, L., Ciontea, L., Socaciu, C., FT-IR Studies of Cerium Oxide Nanoparticles and Natural Zeolite Materials, Bulletin of University of agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Food Science and Technology, 72(1), (2015), 50-55.

[21] <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1002072114604865-fx1.jpg>  
(pristup 09.08.2018)

[22] <https://www.texaspowerfulsmart.com/nanoscale-materials/solution-phase-methods-based-on-hydrothermal-synthesis.html>  
(pristup 09.08.2017).

[23] Singh, K., Nowotny, J., Thangadurai, V., Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 1961-1972.

[24] Shimadzu, XRD – 6000, Shimadzu X-ray Diffractometer, Shimadzu Corporation, Tokyo.

