

Kinetika rasta zrna nanokristalnog CeO₂ dopiranog bakrom

Bajrović, Aleksandar

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:760308>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Aleksandar Bajrović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Aleksandar Bajrović

KINETIKA RASTA ZRNA NANOKRISTALNOG CeO₂ DOPIRANOG BAKROM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Doc. dr. sc. Vilko Mandić

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je istražiti kinetiku rasta nanokristalnog cerijevog (IV) oksida (CeO_2) te utjecaj dopiranja bakrom na kinetiku rasta. Čvrsta otopina cerijevog oksida i 10 mol. % bakra dobivena je hidrotermalnom sintezom te je termički obrađivana na različitim temperaturama i vremenima obrade. Neobrađeni uzorak i obrađeni uzorci analizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom praha te je na temelju dobivenih difraktograma pomoću Scherrerove jednadžbe izračunavana veličina kristalita. Na temelju dobivenih veličina kristalita određeni su kinetički parametri rasta i doneseni zaključci o utjecaju dopiranja bakrom na stabilnost cerijevog oksida.

Ključne riječi: kinetika, cerijev (IV) oksid, dopiranje, difrakcijska analiza praha

ABSTRACT

The aim of this research was to determine the growth kinetics of nanocrystalline cerium (IV) oxide (CeO_2 , ceria) and the influence of copper doping on the growth kinetics. Solid solution of ceria and 10 mol.% of copper was prepared by hydrothermal synthesis and further thermally processed at different temperatures and various durations. The samples were then analysed by X-ray diffraction. Using the Scherrer equation, the crystal size was calculated from the obtained diffractograms. Based on the crystallite sizes, the conclusions about the influence of copper doping on kinetic parameters of growth and stability of the ceria can be derived.

Keywords: growth kinetics, cerium (IV) oxide, doping, X-ray diffraction

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. NANOČESTICE..... | 2 |
| 2.2. CERIJEV (IV) OKSID,..... | 3 |
| 2.3. CERIJEV (IV) OKSID DOPIRAN BAKROM | 5 |
| 2.4. HIDROTERMALNA METODA | 7 |
| 2.5. RENGENDSKO ZRAČENJE | 8 |
| 2.7. SCHERREROVA METODA | 11 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 12 |
| 3.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE I UREĐAJI..... | 12 |
| 3.2. POSTUPAK | 13 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 16 |
| 4.1. OBRADA NA 300 ° C..... | 17 |
| 4.2. OBRADA NA 350 ° C..... | 19 |
| 4.3. OBRADA NA 400 °C..... | 21 |
| 4.4. OBRADA NA 425 °C..... | 23 |
| 4.5. OBRADA NA 450 °C..... | 25 |
| 4.5. OBRADA NA 500 °C..... | 27 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 31 |
| LITERATURA | 32 |
| POPIS OZNAKA..... | 34 |
| ŽIVOTOPIS..... | 35 |

1. UVOD

Cerijev (IV) oksid (CeO_2) proučavan je kao katalizator u različitim procesima, a u zadnje vrijeme proučavaju se svojstva i metode sinteze nanokristalnog CeO_2 , budući da pokazuje bolja svojstva nego makro CeO_2 [1]. CeO_2 smatra se korisnim materijalom u procesima katalize, kao katalitički nosač, elektrolit, u zaštitnim premazima, kao glavni sastojak polirajućih smjesa i abraziva, u detektorima plinova, u zaštitnim premazima za metale i slitine i u drugim područjima [2,3].

Učinkovitost čestica cerijevog (IV) oksida nano-veličine proizlazi iz velike specifične površine. Prilikom njegovog korištenja, ovisno o temperaturama i trajanju procesa, dolazi do sinteriranja odnosno rasta zrna te se spomenuta učinkovitost smanjuje. Mnogi elementi rijetkih zemalja ili oksidi prijelaznih metala mogu se iskoristiti kako bi se poboljšala fizička i kemijska svojstva CeO_2 . Dopiranjem strukture CeO_2 bakrom znatno se povećavaju temperatura sinteriranja (nanostrukture postaju stabilnije) i kapacitet pohrane kisika, što rezultira poboljšanom katalitičkom aktivnošću [4]. U ovom radu proučava se upravo ta stabilnost nakon dopiranja, odnosno kinetika rasta kristala.

Cerijev (IV) oksid moguće je sintetizirati termičkim procesima, sonokemijskom sintezom, sol-gel sintezom, mikroemulzijskom sintezom, a u ovom radu koristila se hidrotermalna metoda. Hidrotermalna metoda općenito je rast kristala u vodenoj otopini soli pri visokom tlaku i temperaturi [16]. Ovom metodom uspješno se pripremaju mnoge važne krutine kao što su mikroporozni kristali, kemijski senzori, magnetski materijali i mnoge druge, a između ostalog i čestice nano-veličina [5]. Navedena metoda posjeduje mnoge prednosti: jednostavna je, jeftina, radi se pri niskim temperaturama u odnosu na druge metode, prihvatljiva je za okoliš te omogućuje pripravu nanočestica visoke čistoće te tražene veličine i morfologije [1].

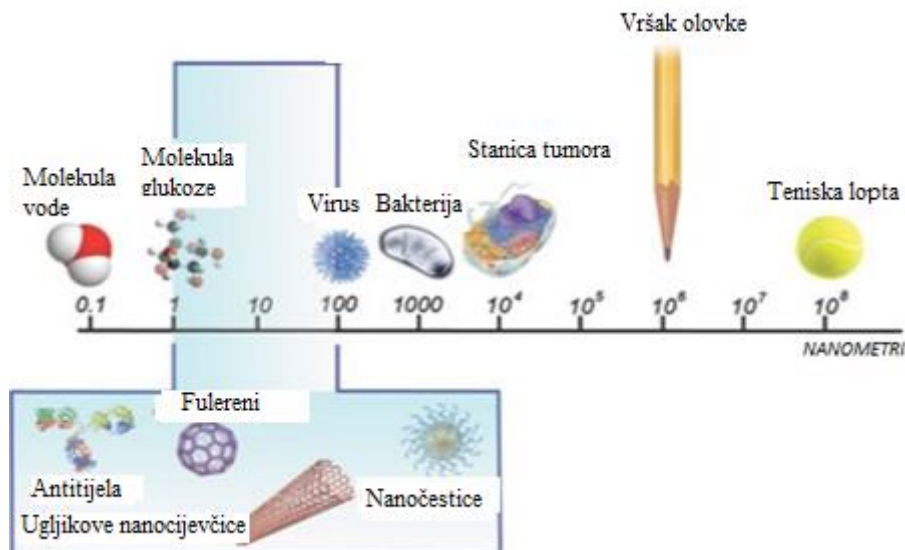
2. TEORIJSKI DIO

2.1. NANOČESTICE

Prema IUPAC-u (*International Union for Pure and Applied Chemistry*), nanočestice su čestice veličine od 1 do 100 nanometara. Upravo unutar tog raspona se nalazi uzorak sintetiziran u ovom eksperimentalnom radu.

Nanočestice mogu biti amorfne ili mogu imati kristalnu strukturu. Njihove površine mogu djelovati kao nosioci kapljica tekućina ili plinova [6]. Čestice nano-veličine mogu imati drugačija svojstva nego čestice većih dimenzija istog materijala. Na primjer, alotropska modifikacija ugljika u obliku cilindričnih nanocjevčica ima neobična svojstva, koja se ne susreću kod ugljika krupnije građe.

Dva su osnovna faktora zašto se nanomaterijali ponašaju drugačije nego makromaterijali. Prvi razlog su površinski efekti – atomi na površini imaju manje „susjeda“ nego atomi u unutrašnjosti kristala te zbog manje koordinacije i zasićenosti veza takvi atomi imaju veću energiju od atoma u unutrašnjosti [7]. Zbog promjene u omjeru površine i volumena mijenjaju se mnoga svojstva kao što su topljivost, reaktivnost, sklonost koroziji i katalitička svojstva. Radi se o svojstvima koja barem u jednom stupnju ovise o energiji potrebnoj za razaranje kristalne rešetke - što čestica ima veću energiju, to će manje energije biti potrebno uložiti za razaranje kristalne rešetke i navedeni procesi biti će brži [14]. Drugi razlog leži u kvantnim efektima koji se javljaju zbog nano-veličina čestica. Ovi čimbenici utječu na kemijsku reaktivnost, kao i na mehanička, optička, električna i magnetska svojstva tvari [6].

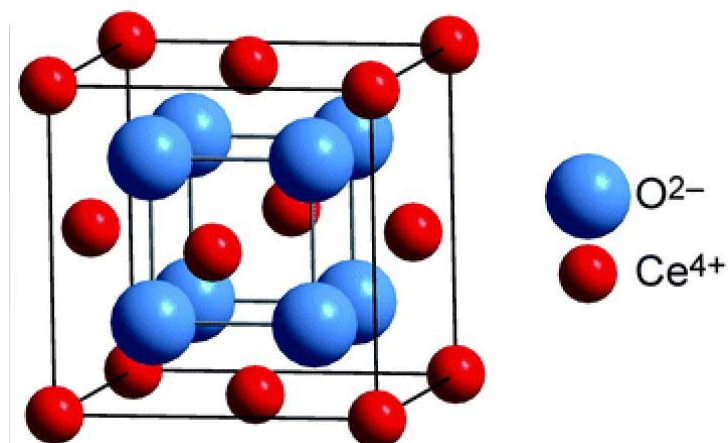


Slika 1: Usporedba veličina nekih molekula, stanica i predmeta u skali u nanometrima [19]

2.2 CERIJEV (IV) OKSID,

Cerij je drugi element u seriji lantanida sa atomskim brojem 58. Najučestaliji je od svih lantanida tj. elemenata šeste periode te 26. najčešći element u zemljinoj kori [26]. U prirodi se pojavljuje u kombinaciji sa ostalim lantanidima. To je mekani element, srebreno bijele boje te za razliku od ostalih lantanida postiže stabilno +4 oksidacijsko stanje u kakvom je i u cerijevom (IV) oksidu zbog relativno laganog sudjelovanja 4f elektrona u vezi.

Cerijev (IV) oksid blijedo je žute boje, iako mu je boja ovisna o prisutnosti drugih lantanida pa tako i samo 0.02% praseodimija može rezultirati smečkastim obojenjem[27]. CeO₂ ima fluoritnu kubičnu strukturu koja je stabilna od sobne temperature pa sve do njegove temperature taljenja [13].



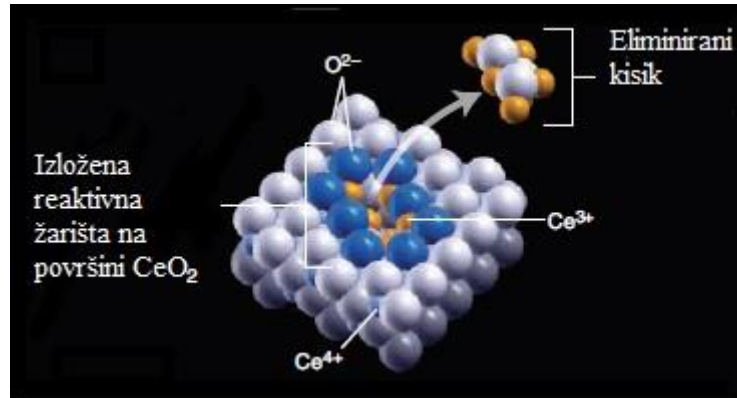
Slika 2: Fluoritna struktura cerijeva (IV) oksida [20]

Tablica 1: Neka fizička svojstva čistog CeO₂[27]

| | |
|----------------------------------|------------------------|
| Gustoća | 7,22 g/cm ³ |
| Molarna masa | 172,115 g/mol |
| Talište | 2750 K |
| Toplinski kapacitet | 460 J/kg K |
| Toplinska vodljivost | 12 W/m K |
| Indeks loma | 2,1 |
| Relativna dielektrična konstanta | 11 |
| Tvrdoća (po Mohsu) | 5-6 |

Zanimljiv je zbog svojih širokih tehnoloških mogućnosti uporabe, pogotovo kao katalizator ili nosač katalizatora. Ova svojstva CeO₂ proizlaze iz velike specifične površine kao i iz njegove mogućnosti da pohranjuje i oslobađa kisik. Visoka mogućnost pohrane kisika rezultat je vakancija kisika u kristalnoj rešetci CeO₂. Za CeO₂ je specifično da se vakancije kisika pojavljuju uslijed „odlaska“ kisika s površine kristalne rešetke. Na primjer, prilikom oksidacije adsorbata na površini metalnog oksida, oksidans je kisik koji za sobom ostavlja prazno mjesto. U slučaju cerijeva (IV) oksida, kisik koji odlazi ostavlja za sobom dva elektrona te dolazi do redukcije dva Ce⁴⁺ iona u Ce³⁺ ione. Grupe izloženih Ce³⁺ iona najreaktivniji su dijelovi površine CeO₂ [8]. Površinske vakancije kisika sudjeluju u mnogim kemijskim reakcijama kataliziranim s metalnim oksidima. Primjer su katalizatori u modernim

ispušnim sustavima automobila, koji iskorištavaju tu pojavu i koji su mnogo učinkovitiji nego nekadašnji koji nisu sadržavali CeO_2 [8] .



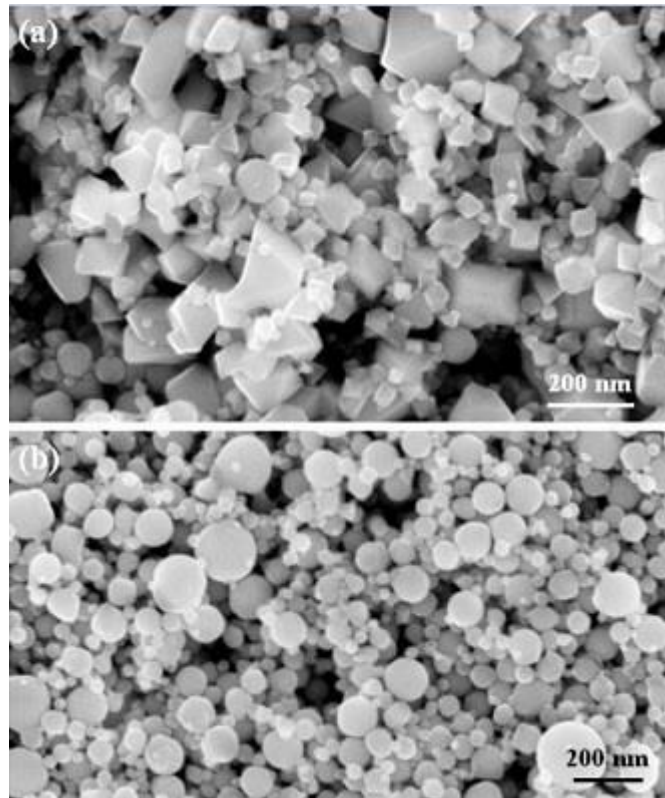
Slika 3: Reaktivna nepravilnost na površini CeO_2 [8]

Kao katalizator, CeO_2 još se upotrebljava i u uklanjanju organskih spojeva iz otpadnih voda (katalitička mokra oksidacija) [9], kod procesa izgaranja [10], kod katalitičkog krekiranja[11], kod dehidrogeniranja etil-benzena te ima bitnu ulogu u gorivim člancima[12]. Osim katalitičke upotrebe, koristi se još i kao elektrolit [2] , u zaštitnim premazima, kao glavni sastojak polirajućih smjesa i abraziva, u detektorima plinova u tragovima, u zaštitnim premazima metala i slitina i u drugim područjima [3].

2.3 CERIJEV (IV) OKSID DOPIRAN BAKROM

Dopiranje je široko primjenjivan tehnološki proces kod rada s materijalima, a podrazumijeva dodavanje manjih količina atoma ili iona (nečistoća) određenih elemenata u kristalnu rešetku primatelja kako bi se dobili materijali željenih svojstava i funkcija [28]. Sposobnost preciznog dopiranja nanokristala može otvoriti mogućnosti stvaranja novih, funkcionalnih materijala sa novim svojstvima. Tako je moguće dopiranjem stabilizirati određenu strukturu kristala (slika 3) [29], utjecati na elektronska svojstva materijala i magnetska svojstva materijala[30], manipulirati bojama emisijskih zračenja nanomaterijala

npr. kod primjene u svjetlosno-emitirajućim zaslonima[31]. Daljnji primjeri područja korištenja dopiranih materijala su biomedicinska dijagnostika te u tehnologiji solarnih ćelija.



Slika 4: SEM slike kristala CeO₂ a) bez dopiranja titanom i b) s dopiranjem titanom, vidljiva je razlika u obliku čestica

Kod rada sa cerijevim (IV) oksidom na visokim temperaturama, dolazi do sinteriranja te pada njegove učinkovitosti zbog smanjenja specifične površine. Kako bi se intenzitet navedenih problema smanjio, moguće je dopirati cerijev (IV) oksid elementima rijetkih zemalja ili oksidima prijelaznih metala. Pokazalo se da dopiranje bakrom može poboljšati stabilnost i katalitička svojstva pa se tako dopiranjem povećava temperatura sinteriranja, specifična površina, mobilnost vakancija kisika kao i kapacitet pohrane kisika što rezultira poboljšanom katalitičkom aktivnošću[4]: Cu/CeO₂ može katalizirati oksidaciju CO kod 150°C dok CeO₂ istu reakciju katalizira kod puno većih temperatura[2].

Dopiranjem cerijeva (IV) oksida bakrom nastaje čvrsta otopina. Čvrsta otopina dobiva se kada atomi različitih elemenata u određenom omjeru popunjavaju mjesta u istoj kristalnoj rešetki. Otopljeni atom može supstituirati mjesto drugog atoma ili se može smjestiti u prostor između čestica otapala.[32]

2.4 HIDROTERMALNA METODA

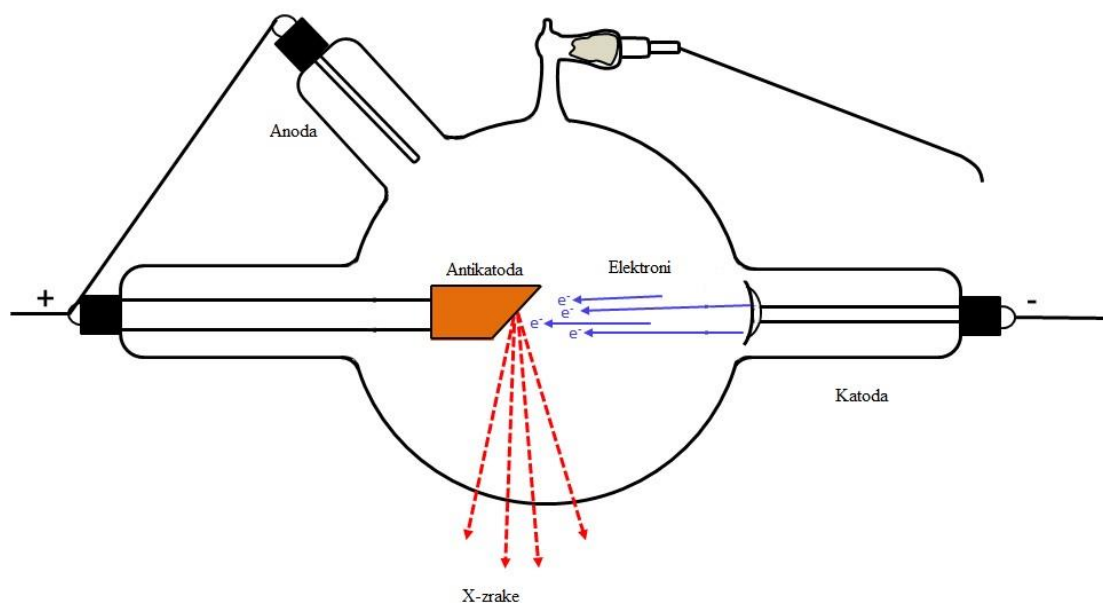
Odabrana metoda sinteze u ovom radu je hidrotermalna metoda. Hidrotermalna metoda jednostavna je metoda sinteze kod relativno niskih temperatura. To je heterogena reakcija u vodenom mediju temeljena na sposobnosti vode, odnosno vodenih otopina, da pri povišenom tlaku i temperaturi otopi anorganske tvari (netopljive pri standardnim uvjetima) nakon čega iz otopine kristaliziraju nove faze [25].

Ova metoda u posljednje vrijeme značajnija je metoda pripreme nanomaterijala. Njene prednosti uključuju korištenje samo jednog reaktora, sinteza se odvija u jednom koraku, niske je cijene, ne šteti okolišu, te omogućuje sintezu kristala koji su nestabilni u blizini temperature taljenja [1]. Uzorak sintetiziran ovom metodom odlikuje se visokom kvalitetom, homogenošću i jednolikošću. [13].

Hidrotermalna metoda laboratorijska je reprodukcija prirodnog geološkog procesa nastanka minerala . Najveći kristali formirani u prirodi nastali su hidrotermalnom metodom (minerali berila teži od kilograma), kao i najveća masa kristala dobivena jednom sintezom u laboratoriju (kvarcni kristali, po nekoliko kilograma) [25]. Ova tehnika široko je primjenjivana kod sinteze konvencionalnih i naprednih materijala, kod obrade otpada te oponašanja geotermalnih procesa [15]. Zbog svojih prednosti u pripravi nanočestica, hidrotermalna metoda koristi se i u mnogim tehnologijama kao što su elektronika, fotoelektronika, magnetska pohrana podataka, biomedicina itd. [25]

2.5 RENGENDSKO ZRAČENJE

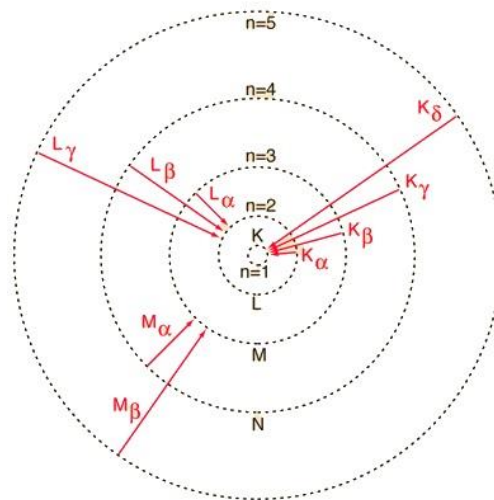
Kako bi se ustanovila veličina čestica uzoraka CeO_2 dopiranog bakrom, koristila se rendgenska difrakcija praha. Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje valne duljine od 10^{-11} do 10^{-9} metara, (između gama zraka i ultraljubičastog zračenja u spektru elektromagnetskog zračenja), a otkrio ga je potkraj 19. stoljeća nobelovac W.K. Röntgen, prema kojemu je i dobilo ime. Rendgenske zrake nastaju u rendgenskoj cijevi u kojoj se nalaze dvije elektrode, katoda i antikatoda (anoda) u vakuumu. Zbog velike razlike potencijala između katode i antikatode, dolazi do emisije elektrona s katode. Sudarom elektrona visoke energije s antikatodom, nastaju rendgenske zrake.



Slika 5: Shema jednostavne rendgenske cijevi [21]

Prilikom nastajanja rendgenskih zraka, nastaju dva spektra, kontinuirani i karakteristični spektar. Kontinuirani spektar može se objasniti kao posljedica „kočenja“ elektrona u metalu antikatode, što izaziva emisiju elektromagnetskih valova, a karakteristični spektar rendgenskih zraka nastaje izbijanjem elektrona iz raznih energijskih nivoa u atomu, odnosno vraćanjem tog ili nekog drugog elektrona na prazno mjesto izbijenog elektrona. Ovisno iz koje ljuske, odnosno energetskog nivoa se vraća elektron na prazno mjesto i ovisno na kojoj

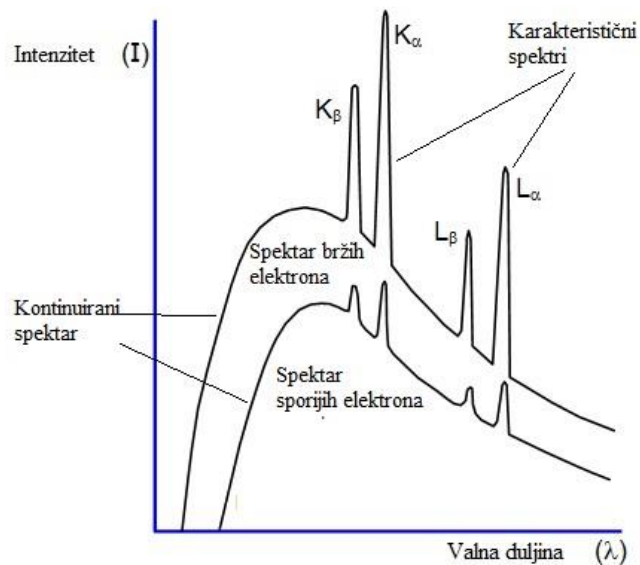
energetskoj razini se nalazi to prazno mjesto, nastaje karakteristično zračenje točno određene valne duljine. [17]



Slika 6: Ilustracija nastajanja karakterističnih spektara ovisno o energetskim nivoima [22]

2.6 DIFRAKCIJA RENGENDSKOG ZRAČENJA, BRAGGOV KUT

Kod rendgenske difrakcije uzorka, koristiti se najintenzivnija linija, K- α . Uređaj za rendgensku difrakciju filtrira svo ostalo zračenje te fokusira K- α zraku na uzorak.



Slika 7: Ovisnost intenziteta (y os) i valne duljine (x os) zračenja [23]

Snop (K- α) rendgenskih zraka pušta se na uzorak pod kutem Θ te se rasipa po ravninama koje čine atomi u kristalnoj rešetki. Zrake koje padnu na atom se reflektiraju, odnosno pobuđuju elektrone koji emitiraju u svim smjerovima zračenje iste frekvencije. Prilikom refleksije zraka moguće je da ravnine atoma međusobno udaljene za dužinu d reflektiraju ulazno zračenje tako da se reflektirane zrake međusobno pojačaju pozitivnom interferencijom. Da bi došlo do pozitivne interferencije, vrhovi zrake 1 i zrake 2 (slika 6) nakon refleksije moraju se poklopiti, no zraka 2 mora načiniti dulji put od zrake 1. Ako im se duljine putova razlikuju za jednu cijelu valnu duljinu λ ili njezin višekratnik $n \lambda$, vrhovi će se poklopiti i amplituda će se pojačati

Ovaj uvjet može se formulirati na sljedeći način:

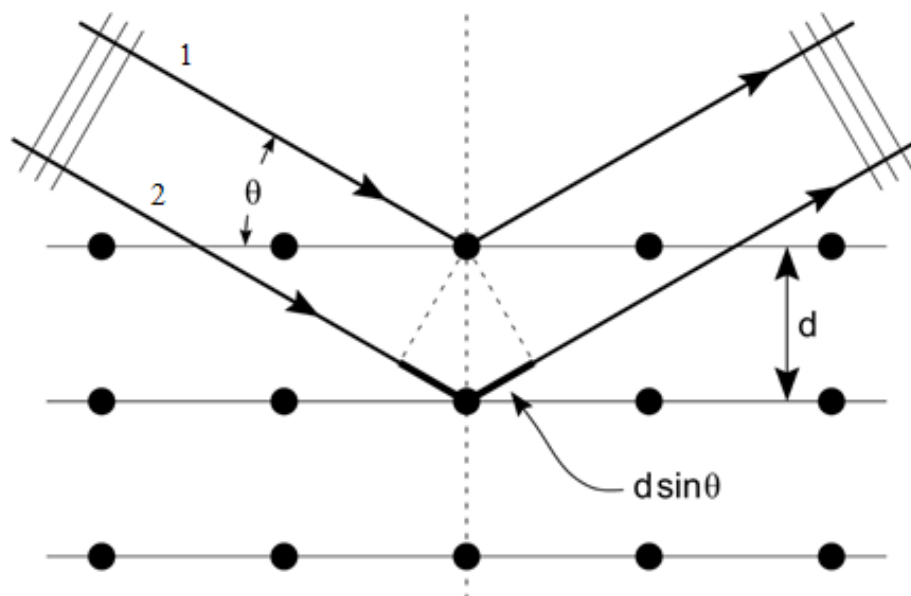
$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

k(1)

Ova jednadžba naziva se Braggova jednadžba gdje je λ valna duljina rendgenskog zračenja, odnosno njezin višekratnik $n \lambda$, d je već spomenuti razmak između ravnina atoma, Θ je Braggov kut pri kojem se rendgenska zraka pozitivno interferira. .

Iz Braggove jednadžbe može se odrediti valna duljina ispitivanih rendgenskih zraka kada znamo razmak između ravnina i Braggov kut, odnosno može se odrediti d i Θ ako znamo valnu duljinu rendgenskih zraka [17].

U kristalnom prahu, nalazi se veliki broj malih, nasumično usmjerenih kristala, pa u svakom uzorku postoje ravnine gdje se nalaze kristalići koji su u odnosu na upadni snop zračenja usmjereni tako da zadovoljavaju Braggov uvjet pri određenoj valnoj duljini, a uz to se i uzorak rotira tako da pojedine ravnine dolaze u pogodan položaj za difrakciju [18].



Slika 8: Prikaz difrakcije dviju rendgenskih zraka na atomskim ravninama udaljenim za $d[24]$

2.7 SCHERREROVA METODA

Za izračun veličine kristalita iz difraktograma dobivenih rendgenskom difrakcijom koristi se Scherrerova metoda. Ovisnost širine difrakcijskog maksimuma o veličini kristalita definirana je Scherrerovom jednadžbom:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

gdje je, L veličina kristala, k konstanta ovisna o kristalnom sustavu, λ valna duljina rendgenskog zračenja, B širina na pola visine difrakcijskog maksimuma korigirana za instrumentalno proširenje te θ Braggov kut pri kojem se pojavljuje difrakcijski maksimum. [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KORIŠTENE KEMIKALIJE I UREĐAJI

Tijekom rada korištene su sljedeće kemikalije :

Tablica 2 : korištene kemikalije

| Kemikalija | Formula | Proizvođač |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Natrijev hidroksid | NaOH | Gram mol |
| Cerijev (IV) sulfat tetrahidrat | $Ce(SO)_4 \cdot 4 H_2O$ | Merck |
| Bakrov (IV) sulfat pentahidrat | $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ | Kemika |

Te sljedeći uređaji :

Tablica 3: korišteni uređaji

| Uređaj | Primjena |
|--|--|
| Analitička vaga Kern | Odvaga potrebnog omjera $Ce(SO)_4 \cdot 4 H_2O$ i $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ |
| Autoklav | Sinteza Cu/CeO ₂ |
| Ultrazvučna kupelj | Razbijanje aglomerata Cu/CeO ₂ |
| Centrifuga | Odvajanje nanočestica Cu/CeO ₂ od preostale otopine NaOH radi lakše dekantacije i ispiranja |
| Sušionik | Sušenje pripremljenih nanočestica Cu/CeO ₂ |
| Peć Nabertherm | Termička obrada Cu/CeO ₂ pri različitim temperaturama i vremenima |
| Rendgenski difraktometar XRD 6000 Shimadzu | Difrakcijska analiza Cu/CeO ₂ nakon termičke obrade |

3.2 POSTUPAK

Najprije se priprema otopina NaOH koncentracije 8 mol/dm^3 . Na analitičkoj vagi važe se 320 grama čistog krutog NaOH te se otapa u jednoj litri destilirane vode. Zbog izrazito egzoternog karaktera reakcije otapanja NaOH u vodi, otapanje se vrši postepeno i sporo, uz intenzivno miješanje te hlađenje u vodenoj kupelji.

Nakon pripreme otopine NaOH, rade se odvage cerijevog sulfata tetrahidrata ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) i bakrovog (II) sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$). Kako bi dobili CeO_2 s 10 mol.% Cu, u svaku odvagu stavlja točno određena količina reaktanata: 0,29 g CeO_2 i 0,02 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. Tako izvagani i pomiješani reaktanti stavljaju se u teflonske posudice (svaka odvaga u jednu posudicu), pune se s 56 mL pripravljene otopine NaOH te se zapečaćuju u metalne autoklave, koji se zatim stavljaju u sušionik namješten na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gdje se sljedećih 16 sati odvija hidrotermalna reakcija.



Slika 9: Korišteni autoklavi s teflonskim posudicama te kivete korištene prilikom postupka ispiranja produkta.

Pri završetku sinteze, posudice se vade iz autoklava, dekantira se preostala tekućina NaOH (koja je sad modro plave boje zbog otopljenog bakra) te se uzorak vadi i premješta u plastične kivete. Kivete se nadopunjuju jednakom količinom destilirane vode, kako bi kasnije prilikom centrifugiranja bile u balansu, te se stavljaju u čašu koja se također puni destiliranom vodom do pola visine. Tako pripremljena čaša stavlja se u ultrazvučnu kupelj, koja se uključuje na 5 minuta kako bi se razbili aglomerati čestica u uzorku i poboljšala topljivost nečistoća u vodi. Ultrazvučna kupelj se gasi, kivete se uzimaju i stavljaju također na 5 minuta u centrifugu koja radi pri 3500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja, kapljevita faza se dekantira, kivete se opet nadopunjuju destiliranom vodom te se cijeli proces ponavlja još dva puta, kako bi se uzorak dobro isprao.

Kada je uzorak ispran, premješta se na satno stakalce na kojem se stavlja na sušenje u sušionik. Uzorak se suši 24 sata na 60 °C.

Osušeni se uzorak važe i priprema se 26 odvaga po 50 mg CeO₂ s 10 mol. % Cu. Odvage se stavljaju u porculanske lončice te slijedi termička obrada na određenim temperaturama i vremenima kao što je prikazano u tablici 4.

Tablica 4: Prikaz temperatura i vremena obrade

| 300 °C | 350 °C | 400 °C | 425 °C | 450 °C | 500 °C |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | - |
| 30 min | 30 min | 30 min | 30 min | 30 min | - |
| 1h | 1h | 1h | 1h | 1h | - |
| 2h | 2h | 2h | 2h | 2h | 2h |
| 4h | 4h | 4h | 4h | 4h | - |

Iz tablice se vidi da se radi na pet različitih temperatura (300, 350, 400, 425, 450 °C) na vremenima od 15, 30, 60, 120 i 240 min te jedno mjerenje na 500 °C u trajanju od 120 min za potrebe eventualne neizotermne kinetike.

Tako obrađeni uzorci stavljaju se u nosač za uzorak, učvršćuju se pomoću kapljice etanola koji kasnije ispari i analiziraju se rendgenskom difrakcijskom analizom praha. Dobiveni difraktogrami bilježe se za svaki par temperatura i vremena, iz kojih se zatim pomoću Scherrerove jednadžbe izračunava veličina kristalita.



Slika 10: Korišteni uređaj za rendgensku difrakciju, XRD 6000 Shimadzu

4. REZULTATI I RASPRAVA

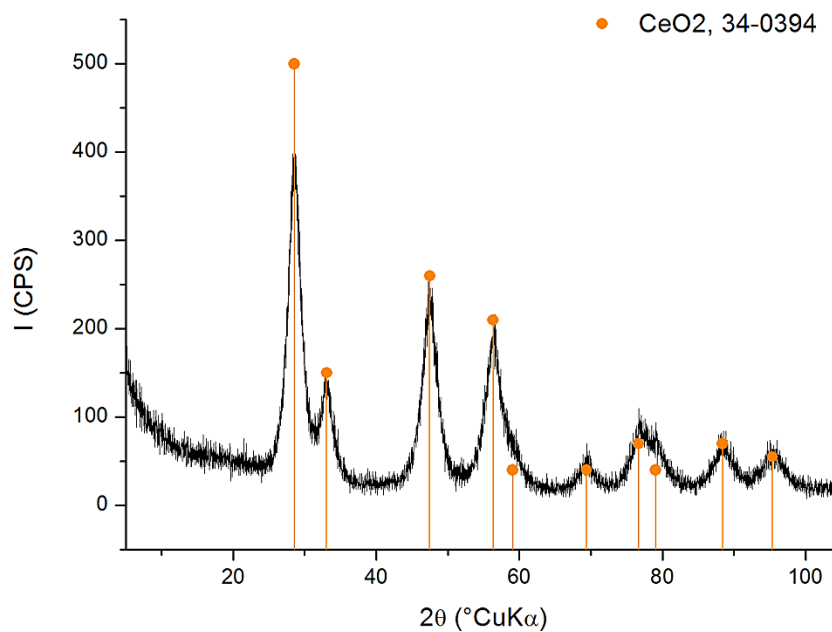
Rendgenskom difrakcijskom analizom dobivaju se difraktogrami. Dobiveni podaci obrađeni su na računaru. Difraktogram se analizira te se iščitava širina pika na pola visine. Širina pika analizira se pomoću Lorentzove funkcije i to između 43 i $52^\circ 2\theta$. Dobivena vrijednost B_o korigira se za instrumentalno proširenje, B_i .

$$B = B_o - B_i \quad (3)$$

Vrijednost B se preračunava u radijane i uvrštava se u ranije navedenu Scherrerovu formulu (2). Podaci za izračun su navedeni u sljedećoj tablici.

Tablica 5: vrijednosti podataka korištenih u Scherrerovoj jednadžbi

| | |
|-----------|-------------------|
| K | 0,94 |
| λ | 0,15405 nm |
| B_i | $0,212 * 2\theta$ |
| θ | $23,75^\circ$ |

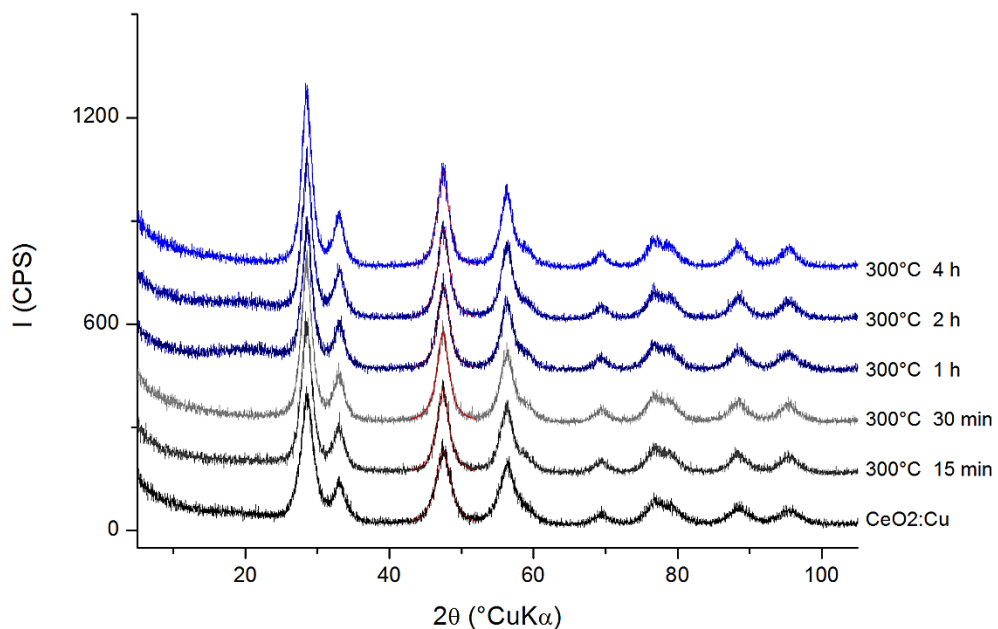


Slika 11: Difraktogram za neobrađeni uzorak CeO₂ s 10 mol. % Cu.

Iz difraktograma čistog uzorka može se vidjeti da svi pikovi odgovaraju cerijevom (IV) oksidu, odnosno da nema pojave drugih faza ili nečistoća u uzorku. Izračunata veličina čestica za neobrađeni uzorak cerijevog oksida dopiranog s 10 mol. % Cu iznosi 4,04 nm.

U nastavku slijede tablično prikazani rezultati, sortirani prema temperaturi odnosno vremenima zagrijavanja. Uz svaki set podataka, priložen je i grafički prikaz ovisnosti logaritma veličine kristalita o logaritmu trajanja termičke obrade na određenoj temperaturi.

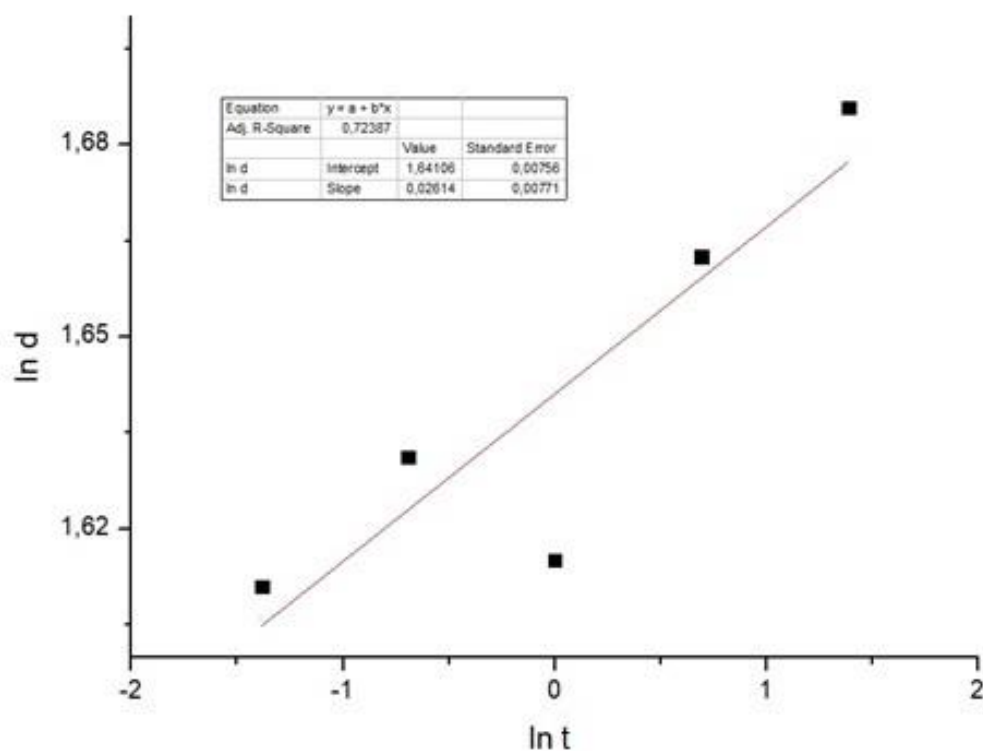
4.1 OBRADA NA 300 ° C



Slika 12: Difraktogrami uzorka termički obrađenih pri 300 °C u različitom trajanju. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 6: Veličina kristalita nakon termičke obrade na 300 ° C ovisno o vremenu

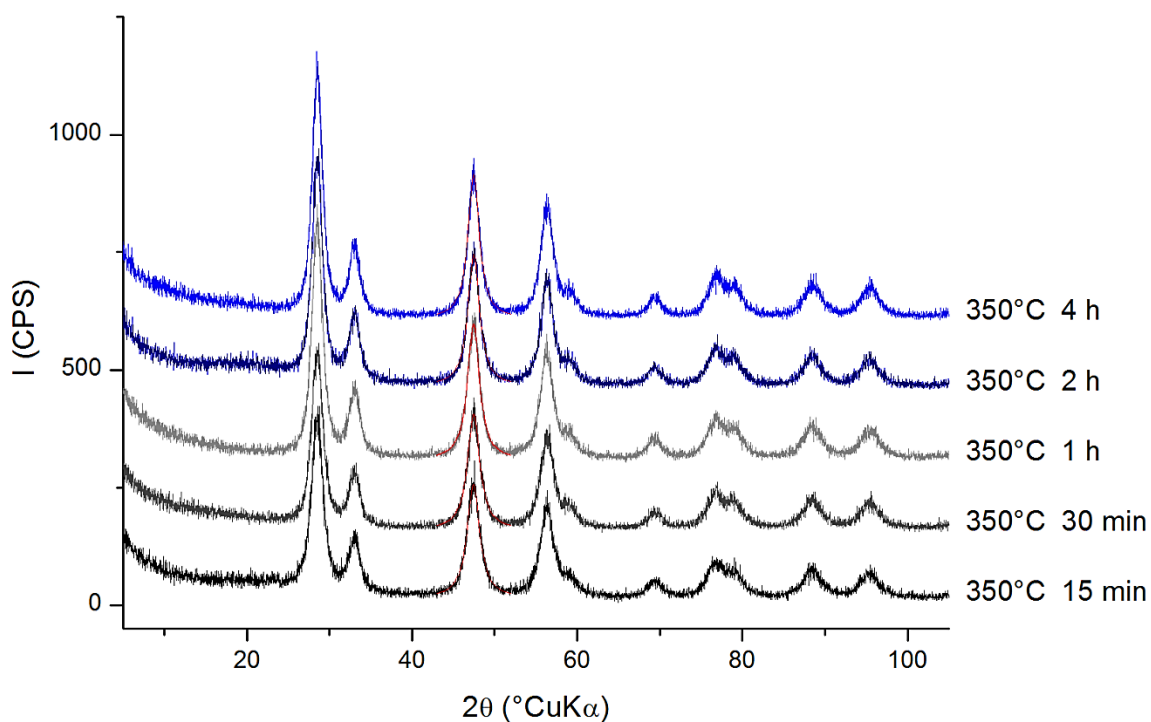
| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 15 min | 2,0225 | 1,8105 | 0,031599186 | 5,01 |
| 30 min | 1,98586 | 1,77386 | 0,030959697 | 5,11 |
| 1h | 2,0146 | 1,8026 | 0,031461305 | 5,03 |
| 2h | 1,93118 | 1,71918 | 0,030005351 | 5,27 |
| 4h | 1,89178 | 1,67978 | 0,029317692 | 5,39 |



Slika 13: Ovisnost $\ln d$ o $\ln t$ pri temperaturi od 300 °C

Jednadžba pravca: $y = 0,02614x + 1,64106$

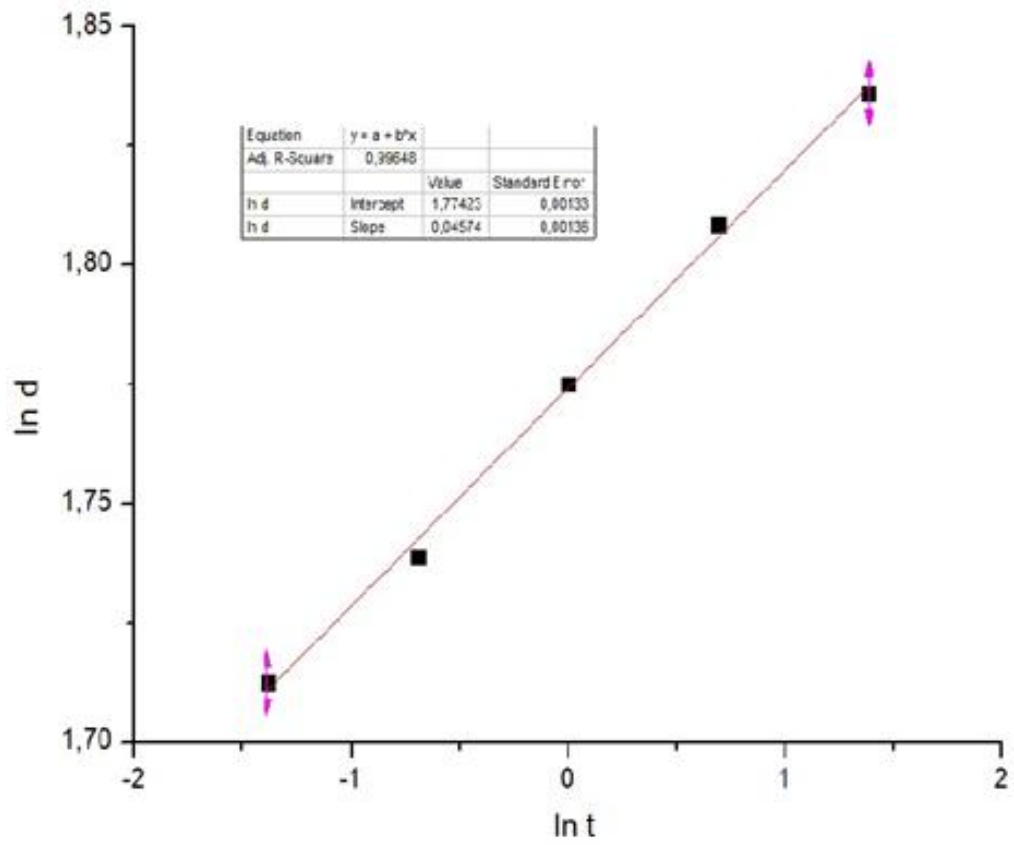
4.2 OBRADA NA 350 ° C



Slika 14: Difraktogrami uzoraka termički obrađenih pri 350 °C u različitom trajanju. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 7: Veličina kristalita nakon termičke obrade na 350 ° C ovisno o vremenu

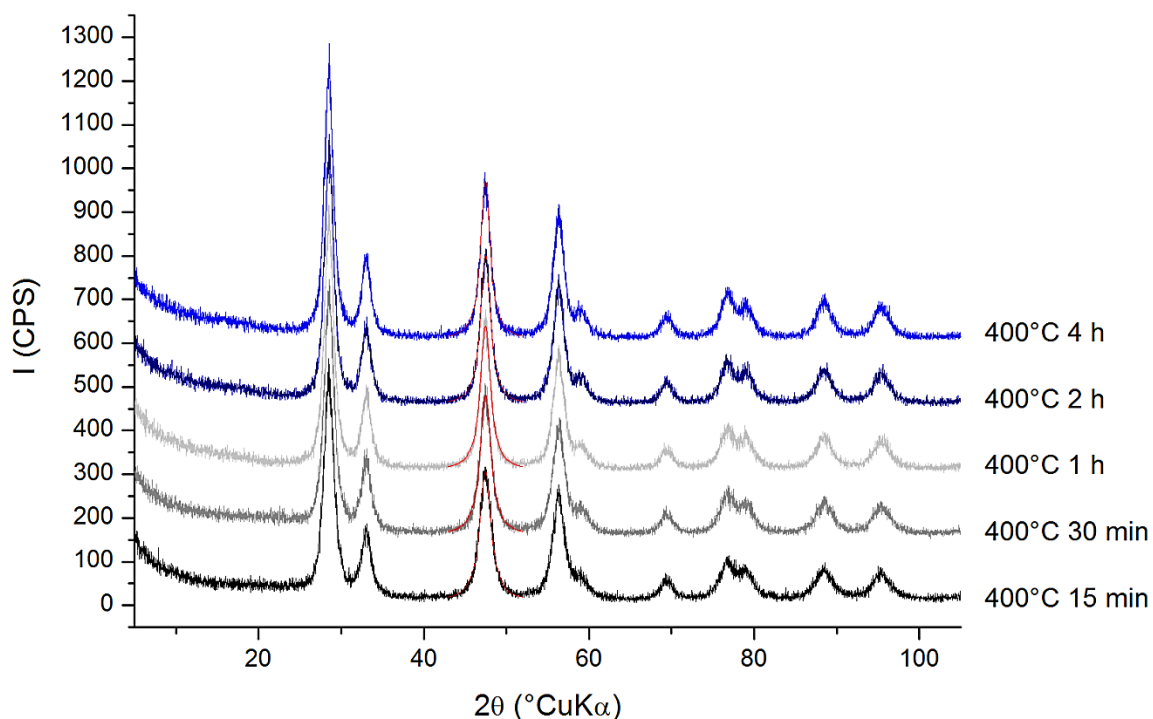
| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 15 min | 1,8474 | 1,6354 | 0,028543115 | 5,54 |
| 30 min | 1,80487 | 1,59287 | 0,027800826 | 5,69 |
| 1h | 1,74812 | 1,53612 | 0,026810352 | 5,90 |
| 2h | 1,69751 | 1,48551 | 0,025927041 | 6,10 |
| 4h | 1,65719 | 1,44519 | 0,025223324 | 6,27 |



Slika 15: Ovisnost $\ln d$ o $\ln t$ pri temperaturi od 350 °C

Jednadžba pravca : $y = 0,04574x + 1,77423$

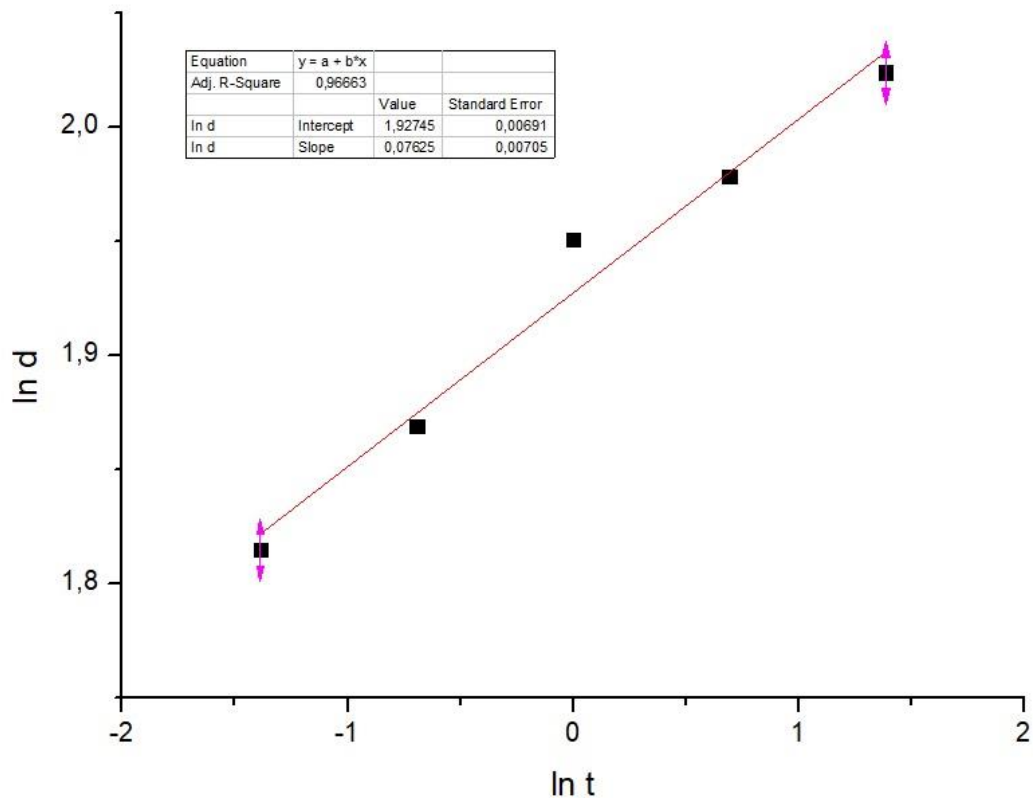
4.3 OBRADA NA 400 °C



Slika 16 Difraktogrami uzoraka termički obrađenih pri 400 °C u različitom trajanju. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 8: Veličina kristalita nakon termičke obrade na 400 °C ovisno o vremenu

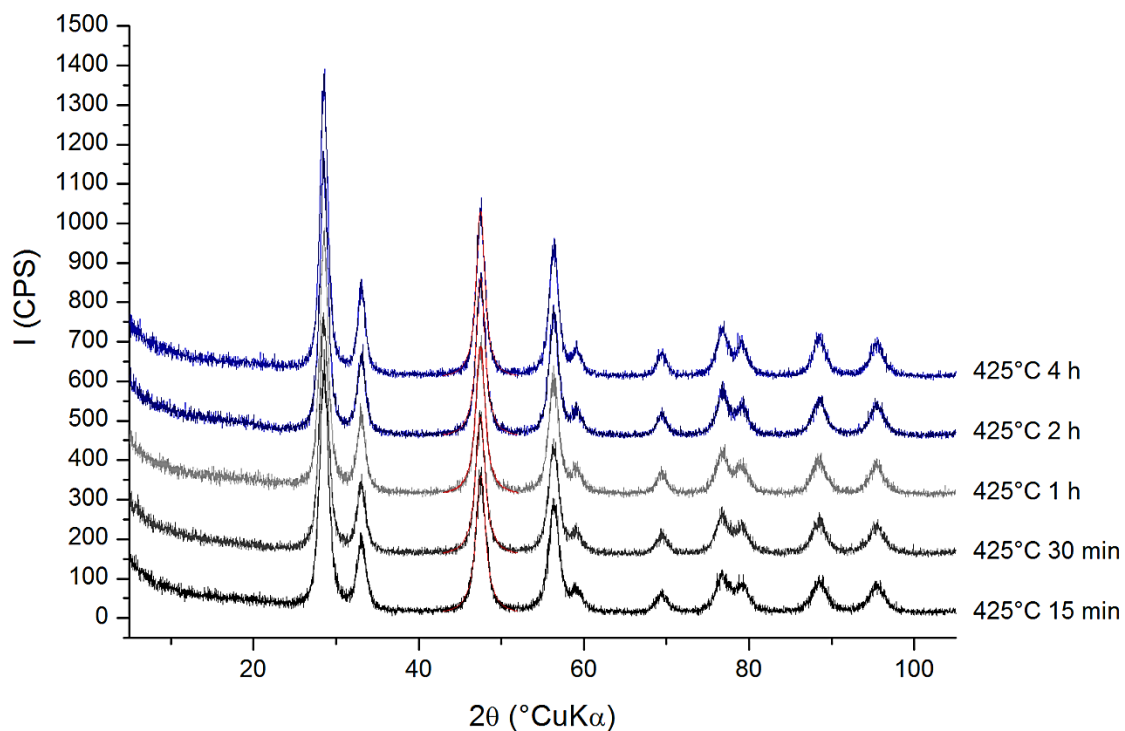
| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 15 min | 1,68854 | 1,47654 | 0,025770485 | 6,14 |
| 30 min | 1,61044 | 1,39844 | 0,024407382 | 6,48 |
| 1h | 1,50043 | 1,28843 | 0,022487346 | 7,042 |
| 2h | 1,46546 | 1,25346 | 0,021877004 | 7,23 |
| 4h | 1,40943 | 1,19743 | 0,020899096 | 7,57 |



Slika 17: Ovisnost $\ln d$ o $\ln t$ pri temperaturi od 400 °C

Jednadžba pravca : $y = 0,07625 x 1,92745$

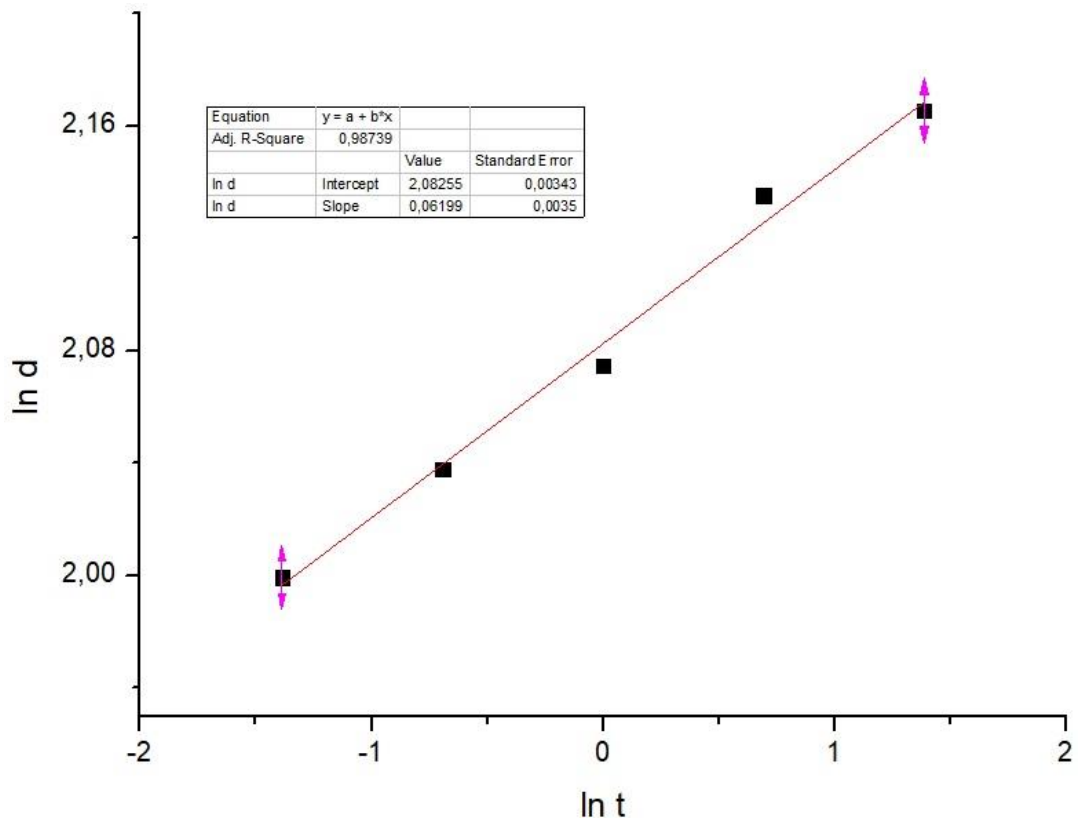
4.4 OBRADA NA 425 °C



Slika 18: Difraktogrami uzoraka termički obrađenih pri 425 °C u različitom trajanju. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 9: Veličina kristalita nakon termičke obrade na 425 °C ovisno o vremenu

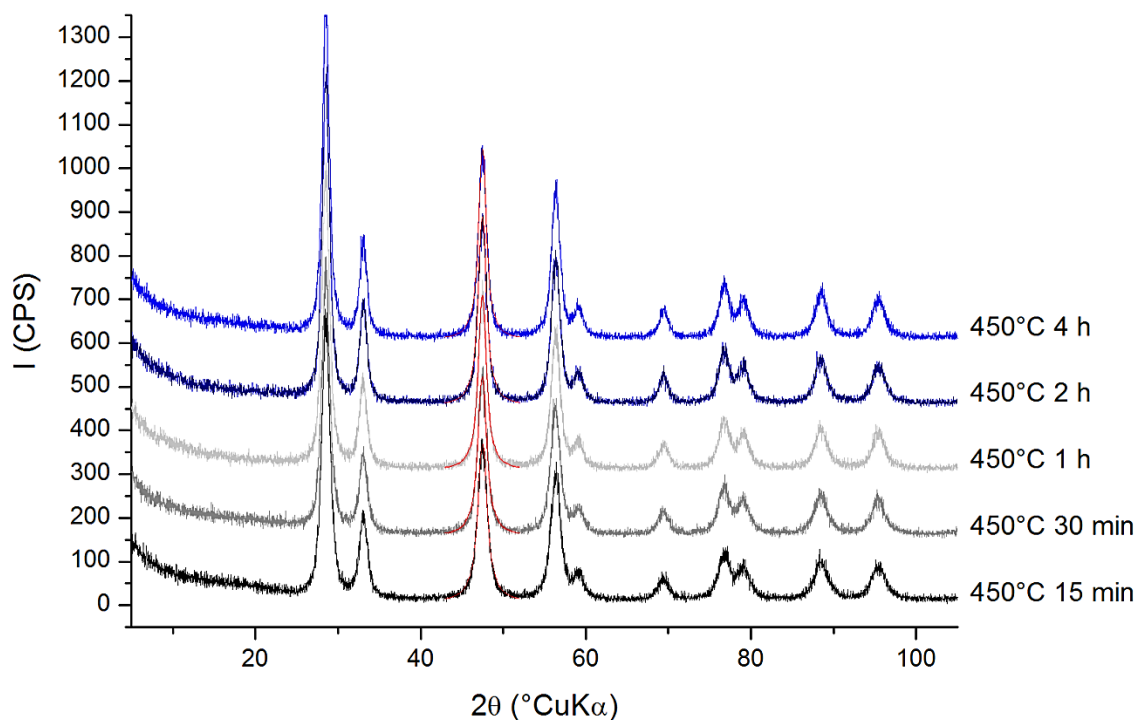
| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 15 min | 1,43962 | 1,22762 | 0,021426011 | 7,38 |
| 30 min | 1,39302 | 1,18102 | 0,020612688 | 7,68 |
| 1h | 1,35048 | 1,13848 | 0,019870224 | 7,96 |
| 2h | 1,28351 | 1,07151 | 0,018701377 | 8,46 |
| 4h | 1,25164 | 1,03964 | 0,018145141 | 8,72 |



Slika 19: Ovisnost $\ln d$ o $\ln t$ pri temperaturi od 425 °C

Jednadžba pravca: $y = 0,06199 + 2,08255$

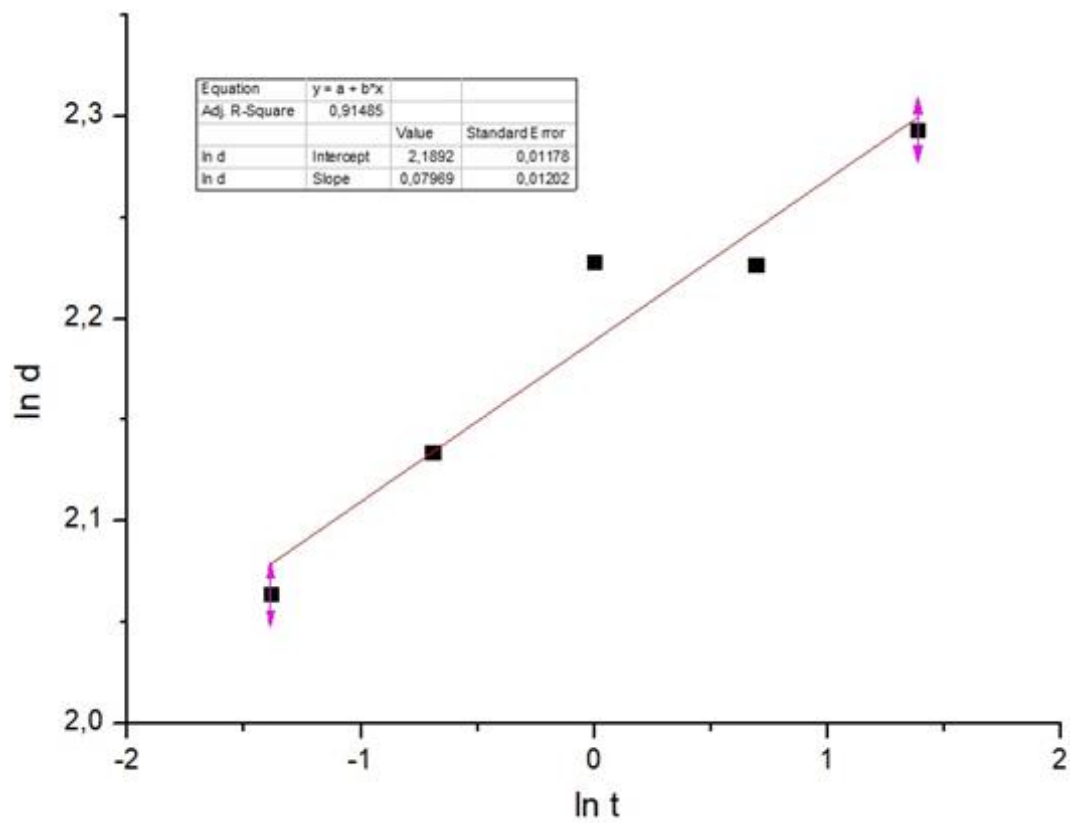
4.5 OBRADA NA 450 °C



Slika 20: Difraktogrami uzoraka obrađenih pri 450 °C na različitim vremenima. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 10: Veličina kristalita nakon termičke obrade na 450 °C ovisno o vremenu

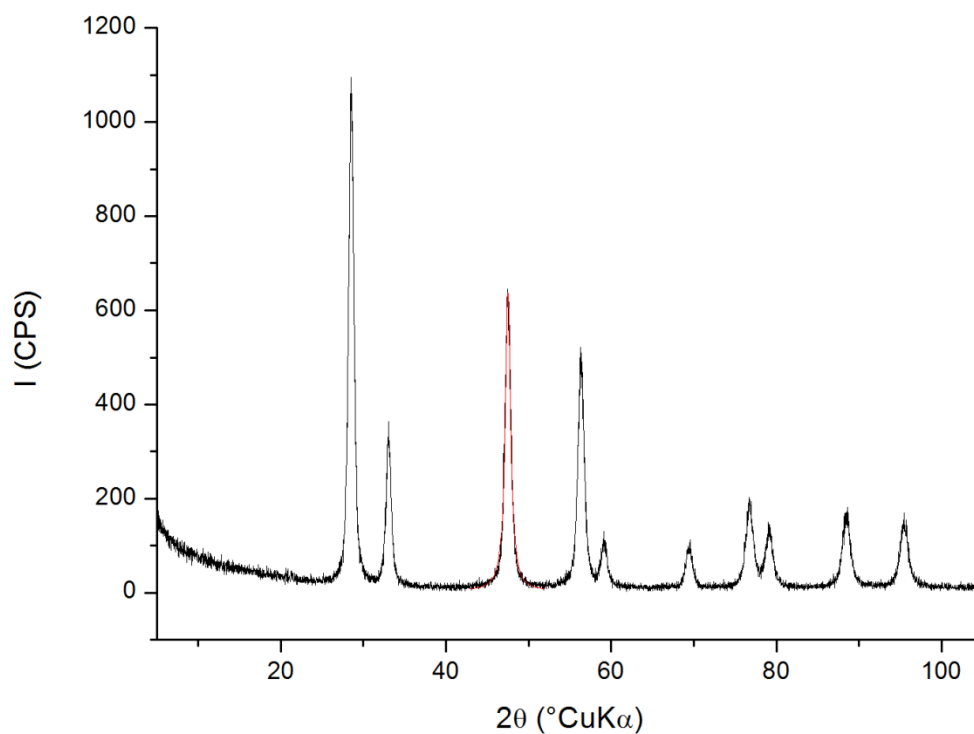
| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 15 min | 1,363 | 1,151 | 0,02008874 | 7,88 |
| 30 min | 1,285 | 1,073 | 0,018727383 | 8,45 |
| 1h | 1,1886 | 0,9766 | 0,017044885 | 9,28 |
| 2h | 1,18977 | 0,97777 | 0,017065306 | 9,27 |
| 4h | 1,12676 | 0,91476 | 0,015965574 | 9,91 |



Slika 21: Ovisnost $\ln d$ o $\ln t$ pri temperaturi od 450 °C

Jednadžba pravca: $y = 0,07969x + 2,1892$

4.5 OBRADA NA 500 °C

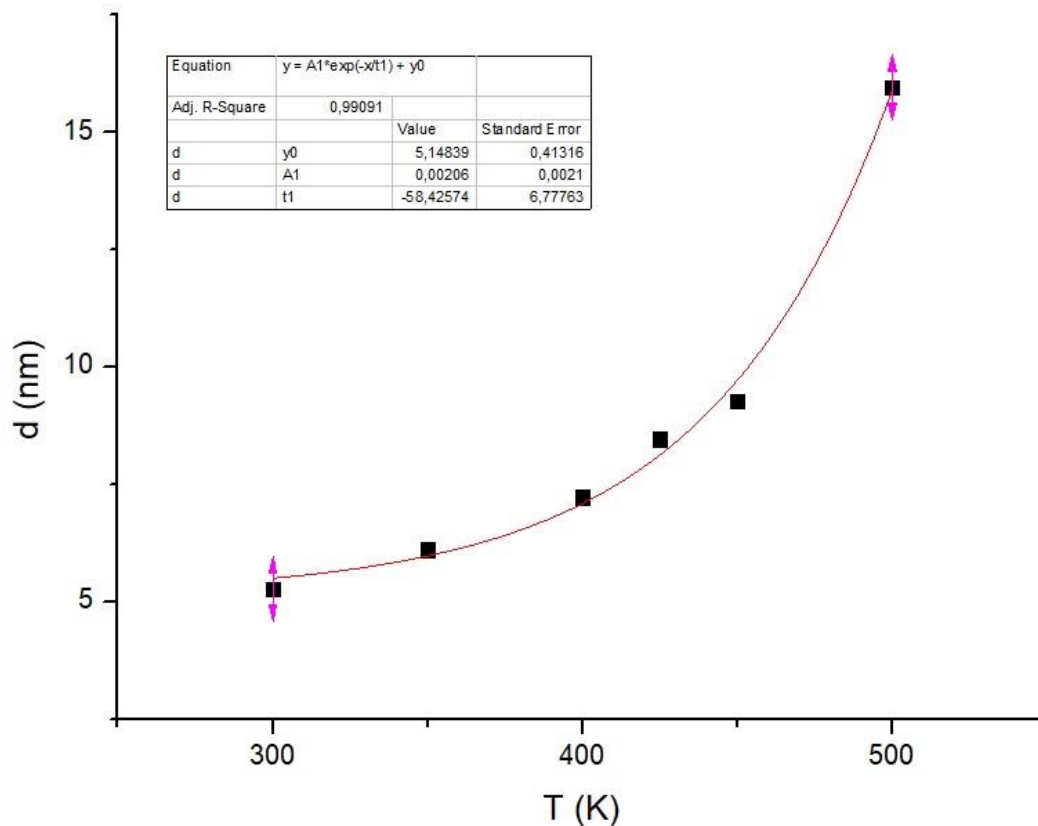


Slika 22: Difraktogram uzorka obrađenog pri 500 °C 2 sata. Blago crveno je označen pik iz čije širine je izračunavana veličina kristalita.

Tablica 11 : Veličina kristalita nakon termičke obrade na 500 °C ovisno o vremenu

| t | B₀ | B | B(rad) | Veličina/nm |
|----------|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 2h | 0,77965 | 0,56765 | 0,009907361 | 15,97 |

Mjerenje na 500 °C radilo se samo na uzorku termički obrađivanom 2h za potrebe eventualne neizotermne kinetike . Iz prijašnjih obrada i obrade na 500 °C moguće je prikazati ovisnost veličine kristalita o temperaturi pri vremenu od 2 h.



Slika 23: Ovisnost d o T uz konstantno vrijeme termičke obrade tijekom 2 sata

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da veličina nanokristala CeO_2 raste s temperaturom, odnosno vremenom zagrijavanja uzorka. Za svaku temperaturu obrade, priložen je grafički prikaz na kojem se može vidjeti visoko linearna ovisnost $\ln d$ o $\ln t$. Veće odstupanje pokazuje samo treća točka pri zagrijavanju na 300 °C, što se može pripisati greški u mjerenju. Ako se navedena točka ne uzme u obzir, korelacija na tom mjerenju također bi bila visoko linearna. Iz ovisnosti veličine kristala d o temperaturi obrade T (slika 23) može se vidjet eksponencijalni rast kristalita s povećanjem temperature.

Uz grafičke prikaze ovisnost $\ln d$ o $\ln t$, priložena je i jednadžba pravca $y = a \cdot x + b$, u kojoj odsječak b odgovara prirodnom logaritmu konstante brzine reakcije za danu temperaturu, $\ln k$.

Tablica 10 : Temperature i pripadajući odsječci tj. logaritmi konstante brzine reakcije

| T / K | 1/T / 1/K | ln k (b) |
|--------------|------------------|-----------------|
| 300 | 0,001745 | 1,64106 |
| 350 | 0,001605 | 1,77423 |
| 400 | 0,001486 | 1,92745 |
| 425 | 0,001432 | 2,08255 |
| 450 | 0,001383 | 2,1892 |

Pomoću podataka iz tablice moguće je izračunati energiju aktivacije, koristeći Arrheniusovu jednadžbu. Arrheniusova jednadžba opisuje ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi :

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

(4)

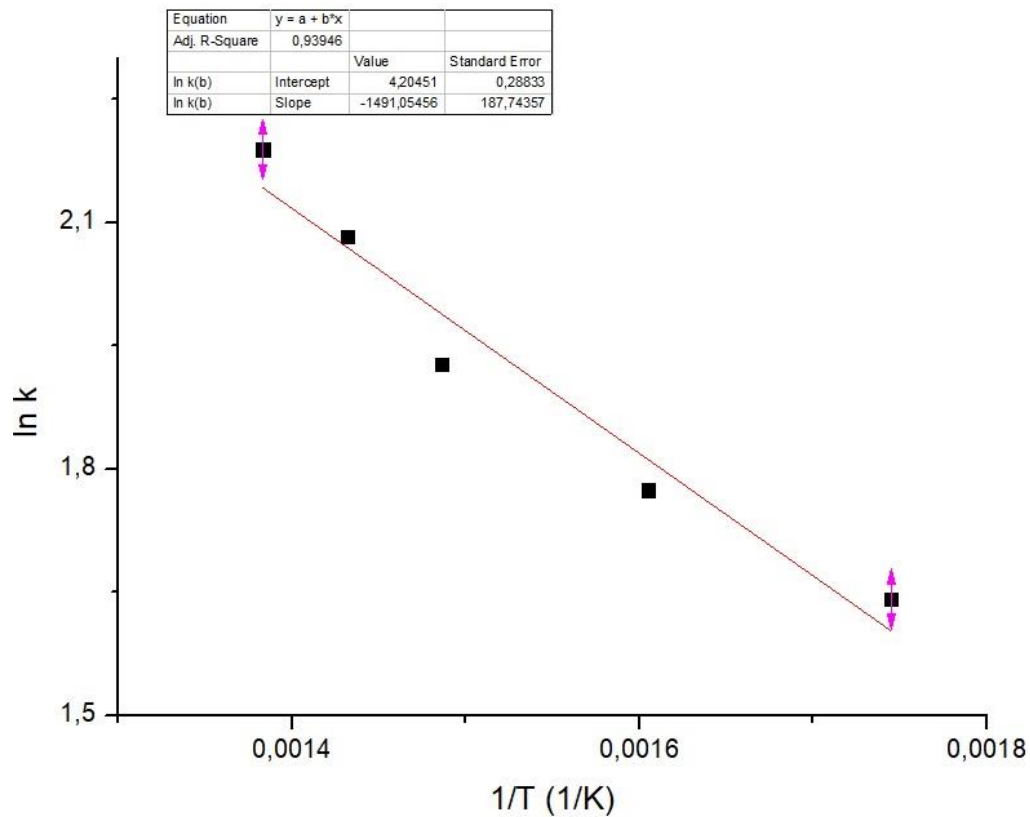
k je konstanta brzine reakcije, A je faktor sudara, e baza prirodnog logaritma, Ea energija aktivacije, R opća plinska konstanta (8.314 J /mol K) i T temperatura .

Logaritmiranjem i sređivanjem ove jednadžbe, dobiva se sljedeće :

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{RT} + \ln(A)$$

(5)

Grafičkim prikazom ovisnosti $\ln(k)$ o $1/T$ koristeći podatke iz tablice 10, dobiva se jednadžba pravca koja odgovara sređenoj Arrheniusovoj jednadžbi.



Slika 24: Arrheniusov graf ovisnosti $\ln(k)$ o $1/T$

Jednadžba pravca : $y = -1491,0546 x + 4,20451$

Iz jednadžbe pravca moguće je sada izračunati energiju aktivacije

$$-\frac{E_a}{R} = -1491,0456$$

$$E_a = - (-1491,0456 \cdot 8.314)$$

$$E_a = 12396.55 \text{ J/mol}$$

Eksperimentalno određena energija aktivacije rasta zrna nanokristalnog CeO_2 dopiranog bakrom iznosi 12kJ/mol

5. ZAKLJUČAK

Hidrotermalnom metodom sintetizirane su nanočestice cerijevog (IV) oksida dopiranog bakrom. Ispitana je kinetika rasta čestica te njihove veličine na određenim temperaturama i vremenima obrade. Utvrđena je ovisnost veličina čestica o vremenu i temperaturi obrade. Čestice rastu sa temperaturom i vremenom obrade. Iz grafičkog prikaza ovisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi izračunata je energija aktivacije u iznosu od 12 kJ/mol .

LITERATURA

1. S. Kurajica, I. Minga, M. Guliš, V. Mandić, I. Simčić, *Journal of Nanomaterials* (2016) 1
2. J. Wang, Q. Liu, Q. Liu, *Journal of American Ceramic Society* **91** (2008) 2706
3. V. K. Ivanov, O. S. Polezhaeva, G.P. Kopitsa, P.P. Fedorov, K. Pransaz, V.V. Runov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **54** (2009) 1689
4. D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, *Catalysis Communications* **26** (2012) 164
5. S. Feng, R. Xu, *Accounts of Chemical Research* **34** (2001) 239-247
6. C. Buzea, I. I. Pacheco Blandino , K. Robbie, *Biointerphases* **2** (2007) 17-71
7. E Roduner, *Chemical Society Reviews* **35** (2006) 583
8. C. T. Campbell, C.H.F. Peden, *Science* **309**,(2005) 713
9. Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Industrial Engineering Chemistry Research* **37** (1998) 309
10. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* **153** (1995) 317
11. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews.* **38** (1996) 439
12. M. Sahibzada, B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkin, I.S. Metcalfe, *CatalysisToday* **38** (1997) 459
13. M. Hirano, E. Kato, *Journal of American Ceramic Society*, **82** (1999) 786
14. S. Kurajica, V. Mandić, I. Minga, K. Mužina, Materijali za vježbe za kolegij „Uvod u nanotehnologiju“, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. (2017)
15. S.H. Feng, G-H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, Jilin University, Changchun, (2011)
16. H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials*, **3** (2010) 3794-3817
17. Ivan Filipović, Stjepan Lipanović, *Opća i anorganska kemija I. dio*, Zagreb, 1991
18. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography : Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, Heidelberg, 2011
19. <http://asatech.co.za/asatech/services> (preuzeto 10.8. 2018)
20. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/ee/c2ee02508f> (preuzeto 10.8.2018)
21. <https://www.orau.org/ptp/collection/xraytubes/introduction.htm> (preuzeto 11.8.2018)
22. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xterm.html> (preuzeto 13.8.2018)

23. <https://physics.stackexchange.com/questions/113165/on-characteristic-x-ray-spectra-and-relative-intensity> (preuzeto 13.8.2018)
24. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2. (preuzeto 14.8.2018)
25. K. Byrappa, T. Adschiri *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53** (2007) 117
26. W. H. Wells, V. L. Wells, The lanthanides, rare earth metals, Patty's Toxicology, (2000).
27. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63
28. F. Wang, Y. Han, C.S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, *Nature* **406** (2008) 1061
29. Feng, X. . *Science* **312** (2006) 1504
30. D.J. Norris, N. Yao, F.T. Charnock, T.A. Kennedy *Nano Letters* **1** (2001) 3
31. F. Wang, X. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5642
32. A. Tonejc, Nastavni materijali za kolegij „Fizika nanomaterijala“, Fizički zavod PMF Zagreb

POPIS OZNAKA

A -faktor sudara

B -širina pika na pola visine difrakcijskog maksimuma

B_i - proširenje zbog karakteristika instrumenta

B_o - širina na pola visine difrakcijskog maksimuma prije korekcije

d - razmak između ravnina atoma

E_a - energija aktivacije

e - baza prirodnog logaritma

K - konstanta ovisna o kristalnom sustavu

k - konstanta brzine reakcije

L - veličina kristala

R - opća plinska konstanta

T - temperatura

θ - upadni kut rendgenskih zraka , Braggov kut

λ - valna duljina

ŽIVOTOPIS

Aleksandar Bajrović [REDACTED] Završio je OŠ Ludbreg, a zatim i opću gimnaziju u Varaždinu. 2013. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.