Hidrotermalna sinteza dopiranog nanokristaličnog CeO2

Guliš, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:556124

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martina Guliš

HIDROTERMALNA SINTEZA DOPIRANOG NANOKRISTALIČNOG CeO_2

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2017.

Zahvale

Posebno zahvaljujem prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na izvrsnom mentorstvu u svakom koraku izrade ovog diplomskog rada. Zahvaljujem mu na izboru teme, na stručnim savjetima, podršci i poticanju za istraživanje tijekom cjelokupne izrade rada.

Dr. sc. Ivi Mingi zahvaljujem na pomoći i ugodnoj radnoj atmosferi tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

Prof. dr. sc. Vesni Tomašić i dipl. ing. Marini Duplančić zahvaljujem na pomoći pri provođenju katalitičkih testova.

Dr. sc. Goranu Dražiču s Kemijskog instituta u Ljubljani zahvaljujem na analizi sintetiziranih uzoraka transmisijskom elektronskom mikroskopijom atomske rezolucije (ARM 200 CF, JEOL) te na dobivenim EELS spektrima.

Zahvaljujem i Katarini Mužina, mag. ing. cheming na pomoći u završnoj fazi izrade rada.

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale stoga zahvaljujem svim djelatnicima zavoda na strpljenju i razumijevanju tijekom izrade eksperimentalnog dijela.

Na kraju, zahvaljujem svom zaručniku Ivanu, obitelji i prijateljima. Veliko hvala na strpljenju, razumijevanju i podršci tijekom studija i u životu.

Sažetak

Pripravljeni su i karakterizirani uzorci čistog i dopiranog cerijeva (IV) oksida, CeO_2, te je testirana njihova katalitička aktivnost u procesu katalitičke oksidacije toluena koji je upotrijebljen kao modelni hlapljivi organski spoj. Provedena je serija sinteza nanočestica čistog CeO_2 i dopiranog CeO_2 sa 10% množinskog udjela sljedećih dopanada: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Al. Hidrotermalna sinteza provedena je bez ikakvih aditiva koji bi smanjili katalitičku aktivnost i mogli biti štetni za okoliš. Pripravljeni uzorci te uzorci zagrijavani 2 h na 500 °C analizirani su rendgenskom difrakcijom. Veličina kristalita izračunata je pomoću Scherrerove metode. Odabrani uzorci analizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), energijskom razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDX), transmisijskim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (HR - TEM), spektroskopijom gubitka energije elektrona (EELS) te su određene N_2 adsorpcijske / desorpcijske izoterme. Katalitička aktivnost je utvrđena na temelju oksidacije toluena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, CeO_2. Dobiveni rezultati pokazuju kako su Mn, Cu i Zn uspješno dopirani u kristalnu rešetku te nisu dobivene dodatne kristalne faze na difraktogramima. Kod dopiranja s ostalim metalnim kationima dolazi do nastanka dodatnih kristalnih faza, no ti rezultati ne isključuju ulazak kationa u rešetku. Dobivene veličine kristalita pripravljenih uzoraka čistog i dopiranog CeO_2 nalaze se između 3 - 5 nm, dok su iste nakon termičke obrade između 9 - 17 nm. Veličina kristalita odgovara rezultatima dobivenim transmisijskom elektronskom mikroskopijom. CeO_2 dopiran s Cu i Mn pokazao je značajnu katalitičku aktivnost za oksidaciju toluena. Uzorci dopirani sa Fe, Ni i Zn nisu pokazali značajno unaprjeđenje katalitičke aktivnosti dok su uzorci dopirani s Cd, Co i Al pokazali smanjenje katalitičke aktivnosti tijekom oksidacije toluena.

Ključne riječi: hidrotermalna sinteza, nanočestice CeO_2, dopirani CeO_2, prijelazni metali, katalitička aktivnost, toluen

Abstract

Pure and doped nanocrystalline ceria have been prepared, characterized and tested for catalytic activity in process of catalytic oxidation of toluene as volatile organic compound model. A series of hydrothermal synthesis was performed and the products were pure ceria and doped ceria where 10 at. % of Ce was replaced with Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Al. Hydrothermal synthesis was performed without additives which would reduce the catalytic activity or could be toxic for the environment. The prepared samples and samples thermally treated at 500 °C for 2 h are studied by X-ray diffraction (XRD). Average crystalline sizes were calculated using Scherrer's method. Selected samples were also analyzed with Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscope (TEM), electron energy loss spectroscopy (EELS) and N_2 adsorption/desorption isotherms. Catalytic activity was tested based on the toluene oxidation process in a tube reactor with a fixed catalyst layer. The obtained results show that Mn, Cu and Zn were successfully incorporated into the crystal lattice without additional crystalline phases, while for other investigated metals additional crystal phases appear. Crystallite sizes of prepared doped ceria samples were between 3 and 5 nm, while thermal treatment causes the increase in crystallite size to a range between 9 and 17 nm. Crystallite size matches well with particle size determined using TEM. CeO_2 doped with Cu i Mn showed significant catalytic activity for process of toluene oxidation. Samples doped with Fe, Ni and Zn did not show significant advancement of catalytic activity while samples doped with Cd, Co and Al showed a decrease in catalytic activity for toluene oxidation process.

Key words: hydrothermal synthesis, nanocrystalline ceria, doped ceria, transition metals, catalytic activity, toluene

Sadržaj

1 Uvod ... 1

2 Opći dio ... 2

2.1 Nanočestice cerijeva (IV) oksida ... 2

2.2 Nanočestice dopiranog cerijeva (IV) oksida ... 4

2.3 Hidrotermalna sinteza ... 4

2.4 Hlapljivi organski spojevi ... 6

2.5 Katalitička oksidacija i katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva ... 7

2.6 Specifična površina katalizatora i katalitičko djelovanje ... 7

3 Eksperimentalni dio ... 9

3.1 Popis kemikalija ... 9

3.2 Sinteza uzoraka CeO_2 ... 9

3.3 Metode karakterizacije dobivenih uzoraka ... 10

3.3.1 Rendgenska difrakcija (XRD) ... 10

3.3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) ... 11

3.3.3 Energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) ... 12

3.3.4 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) ... 12

3.3.5 Spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS) ... 13

3.3.6 Brunauer Emmett Teller (BET) N_2 adsorpcijske / desorpcijske izoterme ... 13

3.3.7 Aparatura za provedbu katalitičke oksidacije ... 14

4 Rezultati ... 15

4.1 Rendgenska difrakcija (XRD) ... 15

4.2 Energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) ... 18

4.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) ... 19

4.4 Transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM) ... 20

4.5 Spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS) ... 24

4.6 N_2 adsorpcijsko/desorpcijske izoterme ... 25

4.7 Testiranje katalitičke aktivnosti čistog i dopiranog CeO_2 ... 26

5 Rasprava ... 27

6 Zaključak ... 35

7 Popis simbola ... 36

8 Literatura ... 37

9 Životopis ... 42

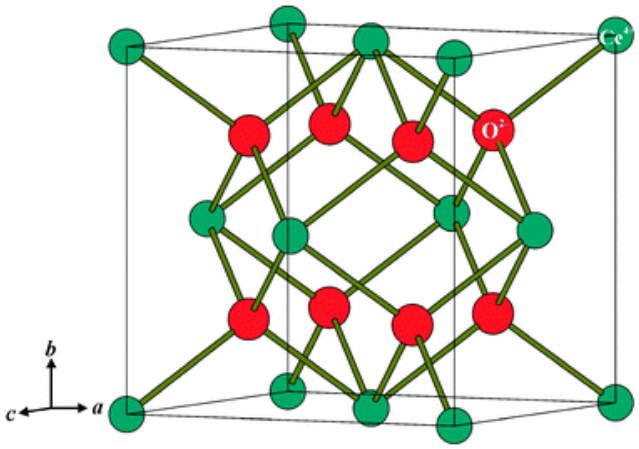
1 Uvod

Metalni oksidi koriste se kao katalizatori u procesima proizvodnje obnovljive energije, uklanjanja štetnih tvari u okolišu i kod različitih kemijskih sinteza. Posljednjih godina postignut je značajan napredak kod sinteze katalizatora različitih oblika i sastava prilagođenih za postizanje optimalne selektivnosti i aktivnosti u kemijskim reakcijama. Cerijev (IV) oksid, CeO_2, jedan je od najznačajnijih i najprimjenjivanijih oksida lantanoida u industrijskoj katalizi. CeO_2 je intenzivno istraživan u području heterogene katalize kao katalizator zbog svojih jedinstvenih redoks svojstava i visokog kapaciteta skladištenja kisika. Posebno su istaknuta sljedeća područja primjene: kod oksidnih gorivnih ćelija, kao katalizator s trostrukim djelovanjem (*engl. Three way catalyst, TWC*), tj. kod reakcija istovremene redukcije dušikovih oksida (NO_x) te oksidacije CO i raznih ugljikovodika, i kao katalizator za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (*engl. Volatile organic compounds, VOCs*) iz otpadnih plinova te ostalih atmosferskih zagađivala [1]. Jedno od značajnijih atmosferskih zagađivala u posljednje vrijeme je i toluen. Toluen je hlapljivo organsko otapalo čija je svjetska godišnja proizvodnja veća od 10 milijuna tona. Najveće emisije toluena u atmosferu rezultat su izgaranja benzina i procesa u kojima se toluen upotrebljava kao polazna sirovina. Budući da potrošnja goriva čini više od 90% proizvodnje toluena, to je i najveći izvor emisija aromatskih spojeva u koje se ubraja i toluen [2]. Smanjenje emisije aromatskih spojeva može se postići primjenom različitih tehnika, između ostalog i katalitičkom oksidacijom. Primjena odgovarajućeg postupka za smanjenje emisija VOC-a nužna je da bi se preveniralo nastajanje troposferskog ozona koji predstavlja sastavni dio smoga. Kod katalitičke oksidacije hlapljivih organskih spojeva nanočestice CeO_2 često se izučavaju kao potencijalni katalizatori. Osim velike katalitičke aktivnosti, CeO_2 je otporniji na trovanje i prihvatljivije je cijene od paladija i platine koji se često koriste u istu svrhu [3]. Promjenom fizičko-kemijskih značajki CeO_2, npr. dopiranjem nanočestica moguće je postići bolje katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost i stabilnost), a time i potencijalno bolji katalizator za smanjenje emisije toluena i drugih hlapljivih organskih spojeva u atmosferu.

2 Opći dio

2.1 Nanočestice cerijeva (IV) oksida

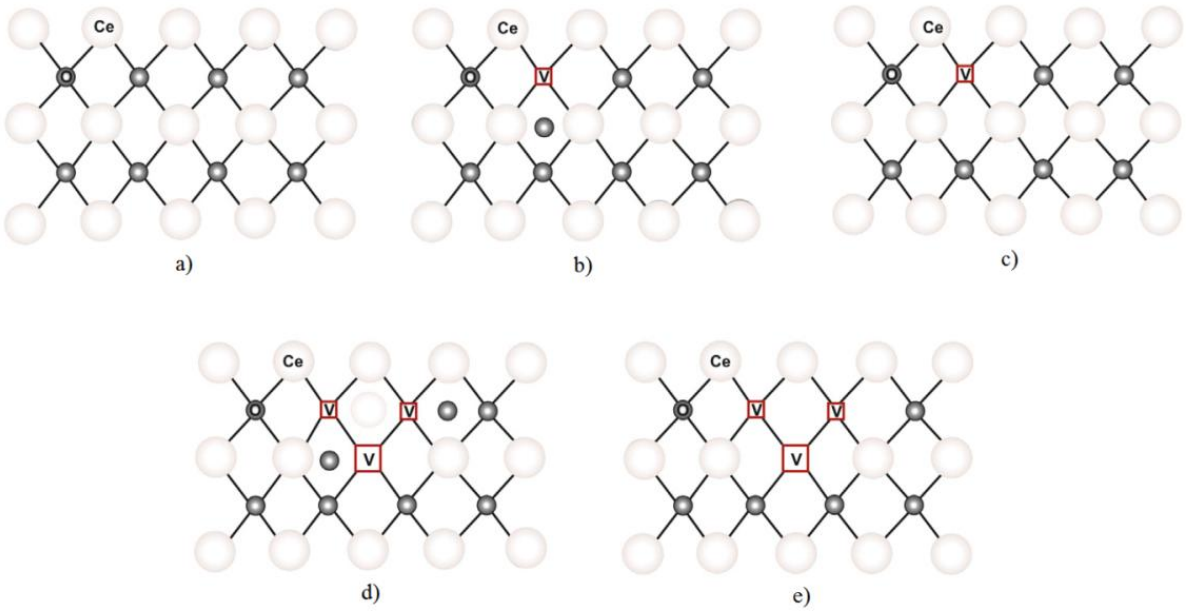
Cerijev (IV) oksid, CeO_2, često je istraživan kao nanomaterijal u različitim područjima, no u posljednje vrijeme osobito je ispitivan za upotrebu u gorivnim člancima s čvrstim oksidima kao elektrolitima (*engl. Solid oxide fuel cell, SOFC*) i kao katalizator s trostrukim djelovanjem (*eng. Three way catalyst, TWC*) za obradu ispušnih plinova u automobilskoj industriji [4]. Osim navedenih primjena, CeO_2 značajnu primjenu nalazi i u procesima uklanjanja atmosferskih zagađivala poput hlapljivih organskih tvari (*engl. Volatile organic compounds, VOCs*) [5]. U navedenim primjenama CeO_2 se ponaša kao katalizator u redoks katalitičkim procesima [6]. Posebna pažnja u istraživanjima posvećuje se nanostrukturiranom CeO_2 zbog poboljšanja omjera specifične površine u odnosu na volumen, te prijenosnih i redoks svojstava u odnosu na makroskopske materijale [4]. Nanokristali CeO_2 imaju kubičnu fluoritnu rešetku s parametrom jedinične ćelije 5.41 Å na sobnoj temperaturi [7]. U strukturi CeO_2 atomi cerija izgrađuju plošno centriranu kubičnu ćeliju (FCC) unutar koje kisikovi atomi zauzimaju tetraedarske intersticije [8]. Iz Slike 1 je vidljivo kako je svaki ion cerija okružen s osam atoma kisika, odnosno kako je svaki atom kisika okružen s četiri atoma cerija [9].



Slika 1. Plošno centrirana kubična ćelija (FCC) CeO_2 [9].

Upotreba nanočestica CeO_2 u različite svrhe, a osobito u katalitičke, moguća je prvenstveno zbog njegovih jedinstvenih redoks svojstava i visokog kapaciteta skladištenja kisika. Naime, prijelaz između Ce^{4+} i Ce^{3+} oksidacijskih stanja ne narušava stabilnost fluoritne strukture pa u

CeO_2 može doći do znatnih stehiometrijskih promjena (promjena udjela kisika) u ovisnosti o promjeni temperature, tlaka, električnog polja i prisutnosti dopanada bez promjene u fluoritnoj kristalnoj strukturi [10]. Transport kisika u kristalnoj rešetki CeO_2 rezultira stvaranjem intrinzičnih točkastih defekata. Točkasti defekti unutar kristalne rešetke mogu biti posljedica toplinskih poremećaja ili interakcije s okolnom atmosferom, a najdominantniji defekt primijećen kod CeO_2 je Frenkelov defekt pri čemu nastaje anionska vakancija i anionska intersticija [7]. Kod anionskog Frenkelovog defekta, ion kisika se premješta iz svoje pozicije u kristalnoj rešetci u intersticijsku poziciju, pri čemu stvara vakanciju na njegovoj početnoj poziciji i defekt na intersticijskoj poziciji [1]. Ostali defekti koji se mogu javiti u kristalnoj rešetci CeO_2 su nastanak vakancije kisika, Schottkyjev defekt i intersticijski defekt. Kod nastanka vakancije kisika ion kisika je uklonjen iz svoje pozicije u kristalnoj rešetci pri čemu je nastala vakancija. Kako bi se naboj u kristalnoj rešetci neutralizirao, dva Ce^{4+} iona se reduciraju u Ce^{3+} ione. Intersticijski defekt je premještanje jednog cerijevog iona i dva kisikova iona, a Schottkyjev defekt predstavlja nastanak vakancijskih mjesta uklanjanjem i kationa i aniona iz njihovih mjesta u kristalnoj rešetci. Mogući defekti prikazani su na Slici 2. Svijetlo sivi atomi predstavljaju cerij, dok tamno sivi atomi predstavljaju kisik. Oznaka „v“ predstavlja mjesto vakancije [7].



Slika 2. Prikaz kristalne rešetke CeO_2 bez defekata i s mogućim defektima: a) savršena fluoritna kristalna rešetka CeO_2, b) Frenkelov defekt, c) vakancija kisika, d) intersticijski defekt, e) Schottkyjev defekt [1].

Zbog jedinstvenog svojstva prijenosa kisika unutar kristalne rešetke i sposobnosti za smještanje velike koncentracije defekata, CeO_2 je atraktivan materijal za procese koji zahtijevaju konstantnu opskrbu kisikom u reduktivnom okolišu, tj. osigurava kisik za reakcije oksidacije [1].

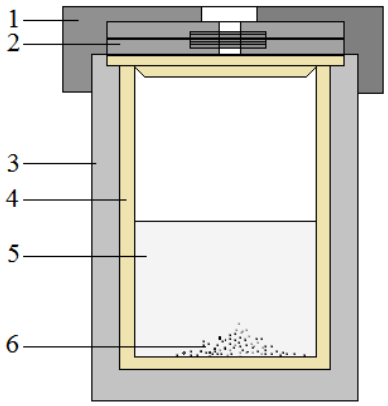
2.2 Nanočestice dopiranog cerijeva (IV) oksida

Iako je CeO_2 atraktivan materijal za katalitičke svrhe, primarni problem vezan uz njegovu primjenu kao katalizatora je neprihvatljiva termička stabilnost čistog CeO_2. Kako bi se poboljšala termička stabilnost i kapacitet skladištenja kisika, CeO_2 je moguće dopirati. Dodatkom prijelaznih metala npr. (M = Cu, Co, Ni...) u CeO_2 fluoritnu kristalnu rešetku dokazano je povećanje kapaciteta skladištenja kisika te su postignuta bolja katalitička svojstva od čistog CeO_2 [11]. Nanočestice čistog i dopiranog CeO_2 moguće je sintetizirati različitim metodama, a najčešće su mikroemulzijska sinteza, sol-gel sinteza i hidrotermalna sinteza [12]. U ovom radu, CeO_2 je sintetiziran hidrotermalnom metodom i dopiran dvovalentnim i trovalentnim kationima prijelaznih metala koji su po svom ionskom radijusu najpogodniji za smještanje u fluoritnu kristalnu rešetku na mjesto cerija (M = Co, Ni, Zn, Fe, Cu, Mn, Al, Cd). Dvovalentni i trovalentni dopandi mogu stvoriti kisikove vakancije koje utječu na pokretljivost kisika i ionsku vodljivost, kao i na kapacitet skladištenja kisika [13]. Također se javlja sinergijski učinak između MO_X i CeO_2 koji olakšava razmjenu elektrona između M^{n+}/M^{n+1} i Ce^{3+}/Ce^{4+}. Komponente kombinirane na taj način lakše se oksidiraju ili reduciraju od odgovarajućih jednostrukih [11]. Naposljetku, dopandi mogu mijenjati veličinu kristalita te specifičnu površinu CeO_2, odnosno mogu navedene parametre stabilizirati. Zbog svega navedenog, dopirani CeO_2 često pokazuje veću katalitičku aktivnost u odnosu na čisti CeO_2 [13].

2.3 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza vrlo je značajna metoda priprave različitih nanomaterijala, a osobito metalnih oksida. Nanomaterijali pripravljeni ovom metodom upotrebljavani su u područjima katalize, optoelektronike, biomedicine, keramike itd., a sama sinteza omogućuje pripravu produkata visoke monodisperznosti i homogenosti. Hidrotermalna sinteza definira se kao heterogena reakcija u prisutnosti vodenog otapala ili mineralizatora u zatvorenom sustavu pri kojoj dolazi do kemijskih i fizikalnih procesa pri visokim temperaturama (100-1000 ºC) i

povišenim tlakovima ($1 \cdot 10^5$-$1 \cdot 10^9$ Pa). Voda ili vodena otopina pri povišenoj temperaturi i tlaku izaziva raspad gotovo svih anorganskih tvari nakon čega u otopini ponovno dolazi do kristalizacije novih faza [14]. Kinetiku procesa i svojstva dobivenih produkata definiraju različiti parametri poput koncentracije prekursora, početnog pH medija, trajanja i temperature sinteze te tlaka u sustavu. Hidrotermalna sinteza se provodi u hermetički zatvorenoj posudi, autoklavu, koji je napravljen od nehrđajućeg čelika, a može podnijeti visoke temperature i tlakove dulje vrijeme. Shema autoklava prikazana je na Slici 3. Idealni autoklav za hidrotermalnu sintezu trebao bi imati inertnost prema bazama, kiselinama i oksidacijskim sredstvima. Autoklav bi trebao biti izdržljiv za ciljanu temperaturu te bi se trebao lagano sastaviti i rastaviti. Veoma je bitno da bude nepropustan pri radnom tlaku i temperaturi, te dovoljno robustan da ih podnosi tijekom duljeg vremena bez oštećenja.



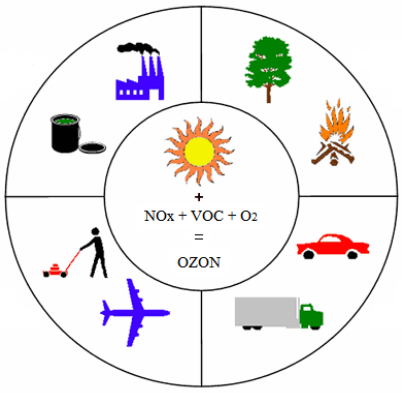
Slika 3. Shematski prikaz autoklava. Dijelovi: 1 - poklopac od nehrđajućeg čelika, 2 - potisni disk, 3 - posuda od nehrđajućeg čelika, 4 - teflonska posuda s poklopcem, 5 - voda ili drugo otapalo, 6 - reagens u krutom stanju [15].

Kontrolom koncentracije reagensa i kinetike reakcije hidrotermalnom sintezom moguće je pripraviti nanoobjekte različitih dimenzija (1D, 2D ili 3D). Produkti mogu biti različite veličine, oblika, monodisperznosti čestica te je moguće postići jako visoku čistoću. Podešavanjem svih parametara koji utječu na sintezu, moguće je proizvesti produkte s poželjnim svojstvima bitnim za njihovu daljnju upotrebu kao funkcionalnih materijala. Prednost metode je mogućnost sinteze kristala koji su u blizini temperature taljenja nestabilni, a također je moguće sintetizirati i velike kristale visoke kvalitete. Nedostatak je nemogućnost praćenja rasta kristala tijekom sinteze. Za poboljšanje svojstava konačnih produkata, ovisno o svrsi, moguće je upotrijebiti različite pristupe poput hidrotermalne ultrazvučne sinteze, hidrotermalne mikrovalne sinteze ili hidrotermalne elektrokemijske sinteze. Kako je u

posljednje vrijeme hidrotermalna metoda usmjerena na razvoj novih nanomaterijala s jedinstvenim svojstvima, samu metodu je moguće prilagoditi ovisno o željenom produktu i njegovoj upotrebi. Metodi svakako ide u prilog i ekološka prihvatljivost zbog smanjene uporabe za okoliš štetnih kemikalija [14].

2.4 Hlapljivi organski spojevi

Hlapljivi organski spojevi, (*engl. Volatile organic compounds*, VOCs) grupa su organskih spojeva koji lako isparavaju kod normalnih atmosferskih uvjeta tlaka i temperature, a njihovo ispuštanje u zrak šteti uvelike ljudskom zdravlju i okolišu. Do lakog isparavanja dolazi zbog njihove strukture, a precizniju definiciju takvih spojeva daje Svjetska zdravstvena organizacija (*engl. World health organisation, WHO*) koja svaku organsku komponentu čije je vrelište od 50 - 100 ºC pa do 240 - 260 ºC i čiji je tlak zasićenja kod 25 ºC veći od 100 kPa opisuje kao organski hlapljivi spoj [16]. VOC podrazumijeva različite spojeve uključujući alkane, aromatske spojeve, alkohole, aldehide, ketone, estere, itd. Hlapljivi organski spojevi se mogu podijeliti prema izvoru emisije na antropogene i biogene hlapljive organske spojeve. U antropogene izvore hlapljivih organskih spojeva spadaju ispušni plinovi automobila, isparavanje otapala, industrijski procesi, dok u biogene spadaju spojevi koji sadrže ugljik te su emitirani prirodno sa Zemljine površine u atmosferu. Većina emisija hlapljivih organskih spojeva uzrokovana je ljudskim aktivnostima i daje najveći doprinos reakcijama pri kojima nastaje troposferski ozon koji je sastavni dio smoga [3]. Primjeri aktivnosti koji uzrokuju nastanak troposferskog ozona prikazani su na Slici 4. Za sada su razvijene mnoge tehnologije za kontrolu njegove emisije, a mnoge su tek u razvoju [19].



Slika 4. Grafički prikaz aktivnosti koje predstavljaju uzroke nastanka troposferskog ozona [18].

2.5 Katalitička oksidacija i katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva

U ovom radu ispitivana je katalitička aktivnost CeO_2 kao potencijalnog katalizatora za razgradnju toluena. Postoje dva tipa oksidacije koje se provode za razgradnju VOC: toplinska oksidacija pri visokim temperaturama i katalitička oksidacija. Željeni produkti nakon razgradnje hlapljivih organskih spojeva su ugljikov dioksid i voda, a oni nastaju tek nakon potpune oksidacije. Da bi se postigla potpuna oksidacija, kod toplinske oksidacije molekule hlapljivog organskog otapala moraju posjedovati energiju aktivacije za što je potrebna određena količina topline koja se dovodi sagorjevanjem pomoćnog goriva. Iz tog razloga struja otpadnih plinova mora biti dovoljno zagrijana pri čemu temperature mogu dosegnuti i 1000 ºC, a to stvara visoke radne troškove. U slučaju da reakcija oksidacije nije potpuna, moguće je nastajanje opasnih sporednih produkata poput ugljikovodika, CO, NO_x i dioksina. Iz tog razloga se javlja potreba za istraživanjem ekonomski isplativijih tehnologija koje mogu učinkovito razgraditi VOC uz manju potrošnju energije [3]. Katalitička oksidacija je poznata kao najefektivnija metoda za smanjenje emisije VOC. Kod nje se zbog prisutnosti katalizatora energijska barijera smanjuje pa je zbog toga i reakcijska temperatura mnogo niža nego kod toplinske oksidacije. U reaktoru u kojem se provodi katalitička oksidacija nalazi se sloj katalizatora na kojem dolazi do oksidacije adsorpcijom reaktanta na katalitički aktivne centre na površini katalizatora. Točnije, na površini katalizatora dolazi do reakcije između kisika iz zraka (oksidans) i odgovarajućeg organskog spoja. Za katalitičku oksidaciju obično se primjenjuju katalizatori poput platine i paladija, no kako imaju vrlo visoku cijenu i lošu otpornost prema trovanju, s vremenom su zamijenjeni s jeftinijim katalizatorima u čijem se kemijskom sastavu nalaze prijelazni metali kao što su Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Ce, itd. koji su dostupniji i otporniji na trovanje [19].

2.6 Specifična površina katalizatora i katalitičko djelovanje

U današnjoj kemijskoj industriji važnost katalize je vrlo velika, a u većini modernih kemijskih procesa primjenjuju se čvrsti katalizatori (heterogena kataliza) zbog izbjegavanja problema vezanih uz separaciju katalizatora od reakcijskih produkta (homogena kataliza). Zbog toga je potrebno razviti dobre heterogene katalizatore te ispitati njihova fizička svojstva poput specifične površine, poroznosti i dr. [20]. Većina heterogenih katalizatora su porozne krutine, a tekstura pora ovisi o metodi pripreme odgovarajućeg katalitičkog materijala. Hidrotermalnom kristalizacijom dobivaju se zeoliti i drugi kristalični mikroporozni i

mezoporozni produkti kod kojih specifičan raspored gradivnih jedinica stvara intrakristalične šupljine molekulskih dimenzija. U tim slučajevima uobičajeni katalizatori sadrže jedan ili više tipova pora koje se s obzirom na veličinu mogu klasificirati na: ultramikropore veličine manje od 0.7 nm, mikropore veličine manje od 2 nm, mezopore 2 – 50 nm i makropore čija je veličina veća od 50 nm. Pore mogu biti i različitih oblika, a najčešće dolaze u obliku cilindra, proreza i šupljina koje nastaju između povezanih krutih sferičnih čestica. Porozne krutine imaju ukupnu specifičnu površinu mnogo veću od odgovarajuće vanjske (geometrijske) površine. Katalitički procesi se uglavnom odvijaju na površini katalizatora stoga veličina te površine značajno utječe na katalitičku aktivnost. U većini slučajeva, katalitička aktivnost je proporcionalna veličini specifične površine, a da bi molekule reagensa došle do nje moraju proći kroz porozni sustav. U slučaju kada se katalitički aktivni centri nalaze u unutrašnjosti složenog poroznog sustava katalizatora oni su nepristupačni za adsorpciju reaktanta/reaktanata, a to rezultira smanjenjem katalitičke aktivnosti zbog otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom [21].

3 Eksperimentalni dio

3.1 Popis kemikalija

Tablica 1 prikazuje popis kemikalija koje su korištene prilikom sinteze čistih i dopiranih nanočestica CeO_2.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija prilikom sinteze nanočestica CeO_2.

Cerijev (IV) sulfat tetrahitrat	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	p.a.	Mr=404.12
Kobaltov sulfat heptahidrat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=281.10
Željezo (II) sulfat heptahidrat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=278.02
Cinkov sulfat heptahidrat	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=287.54
Manganov (II) sulfat monohidrat	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Merck	p.a.	Mr=169.02
Niklov sulfat heptahidrat	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=280.87
Bakrov (II) sulfat pentahidrat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=249.68
Aluminijev sulfat 18-hidrat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=611.9
Kadmijev sulfat oktahidrat	3 $CdSO_4 \cdot 8H_2O$	Kemika	p.a.	Mr=769.51
Natrijev hidroksid	NaOH	Kemika	p.a.	Mr=40.00

3.2 Sinteza uzoraka CeO_2

Sintetizirano je osam uzoraka dopiranog CeO_2 i jedan uzorak čistog CeO_2. Svi uzorci sintetizirani su hidrotermalnom sintezom. Uvjeti hidrotermalne sinteze definirani su ranije pomoću Taguchi eksperimentalnog dizajn čiji je glavni cilj dobivanje produkta s najvećim uspjehom i minimalnim varijacijama. Utvrđeno je kako najveći utjecaj na svojstva produkta imaju koncentracija prekursora (NaOH i $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), temperatura i trajanje sinteze [15]. Hidrotermalna sinteza za sve uzorke provođena je 16 h na temperaturi 120 ºC. Tablica 2 prikazuje količine prekursora koje su korištene prilikom sinteze uzoraka čistog i dopiranog CeO_2.

Tablica 2. Količine prekursora korištene pri hidrotermalnoj sintezi uzoraka CeO_2.

Uzorak	$n(Ce(SO_4)_2{\cdot}4H_2O)$/mmol	n(metalni sulfat)/mmol
CeO_2 (čisti)	0.8	0
CeO_2 (dopirani)	0.72	0.08

Uobičajena hidrotermalna sinteza uzoraka sastojala se od otapanja odgovarajuće odvage $Ce(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$ ili $Ce(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$ i metalnog sulfata u 56 mL prethodno pripravljene 8 M otopine NaOH u teflonskoj posudi. Teflonska posuda volumena 70 mL stavi se u autoklav od nehrđajućeg čelika. Nakon što se autoklav čvrsto zatvori, stavi se u sušionik na 16 h pri temperaturi od 120 ºC. Svi uzorci pripravljeni su pri istoj temperaturi te imaju isto vrijeme sinteze. Poslije hlađenja autoklava, dobiveni produkt se centrifugira pri brzini 3500 okretaja/minuti i zatim se ispire tri puta demineraliziranom vodom. Između centrifugiranja uzorka, ispiranje se potpomaže agitacijom u ultrazvučnoj kupelji. Dobiveni talog se potom suši 24 h na temperaturi od 60 ºC.

3.3 Metode karakterizacije dobivenih uzoraka

3.3.1 Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija praha je analitička nedestruktivna metoda za analizu strukture materijala. Zraka karakterističnog rendgenskog zračenja se usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala koji je smješten u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije, a dobiveni podaci pružaju informacije o strukturi materijala. Iz dobivenih difraktograma moguće je napraviti kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Moguće je odrediti parametre elementarne ćelije kristala, veličinu kristalita, stupanj kristaličnosti uzorka, detektirati naprezanja u strukturi itd. [22]. Kristalne faze u uzorcima identificirane su rendgenskom difrakcijom praha pomoću Shimatzu XRD 6000 difraktometra prikazanog na Slici 5 s CuKα zračenjem valne duljine λ = 1.54059 Å , uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni između 5 i 105 ° 2θ s korakom 0.02 ° i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.

Veličina kristalita izračunata je iz difrakcijskih maksimuma korištenjem Scherrerove jednadžbe (1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{1}$$

gdje je D veličina kristalita, k je konstanta koja za sferične kristalite kubične simetrije iznosi k = 0.94, λ je valna duljina CuKα zračenja, β je puna širina difrakcijskog maksimuma na polovici njegove visine korigirana za instrumentalno proširenje, a θ je Braggov kut [23]. Širina difrakcijskog maksimuma prije korekcije za instrumentalno proširenje određuje se na pola visine difrakcijskog maksimuma, a dobivena je računalnim utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju. Pri tome je potrebno što točnije odrediti gdje maksimum počinje i završava [24]. Parametar jedinične ćelije, a, za kubičnu strukturu CeO_2 izračunat je pomoću programa *Unitcell* [25].

Slika 5. Rendgenski difraktometar Shimatzu XRD 6000.

3.3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala je metoda pomoću koje je moguće odrediti kemijsku prirodu i molekulsku građu ispitivanog materijala. Iz dobivenih rezultata, položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpci, moguće je odrediti vrstu veze i funkcionalnu grupu koja vibrira zbog međudjelovanja infracrvenog zračenja i molekula u uzorku. Za kvalitativnu analizu sintetiziranih uzoraka korišten je infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) Bruker Vertex 70 koji je prikazan na Slici 6. Za navedenu analizu nije potrebno pripravljati KBr pastile, već se uzorak direktno analizira u praškastom obliku.

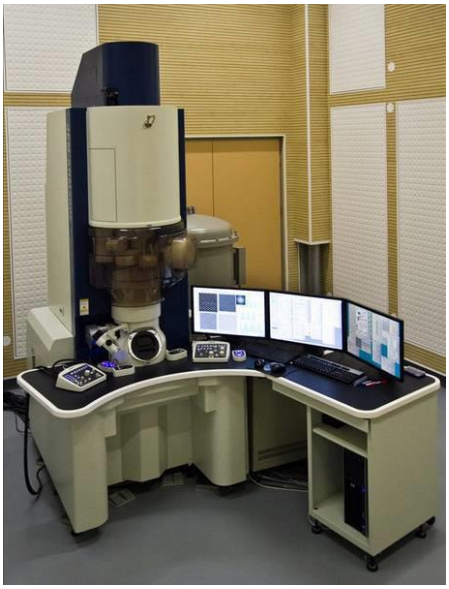
Slika 6. Infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) Bruker Vertex 70.

3.3.3 Energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (*engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS ili EDX*) je kemijska mikroanalitička tehnika koja se koristi u kombinaciji s elektronskim mikroskopom. EDS tehnika detektira rendgenske zrake emitirane iz uzorka tijekom bombardiranja uzorka elektronskim snopom. Kada se uzorak bombardira s elektronskim snopom dolazi do izbijanja elektrona iz atoma koji se nalaze na površini uzorka. Nastale elektronske vakancije ispune se elektronima iz viših orbitala te dolazi do emisije rendgenskih zraka kako bi se ujednačila razlika energije između dva elektronska stanja. Emitirana energija rendgenskog zračenja karakteristična je za svaki pojedini element [26].

3.3.4 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Morfologija pripravljenih uzoraka ispitivana je transmisijskim elektronskim mikroskopom atomske rezolucije, model ARM 200 CF, JEOL koji je prikazan na Slici 7. Uzorci su direktno naneseni na mrežicu od nikla bez prethodnog dispergiranja u tekućem mediju. Nakon toga, uzorci su dodatno stavljeni prije same analize u vakuum sušionik s pripadajućim nosačem za ARM. Napon pri kojem su uzorci snimljeni iznosio je 80 kV. Za analizu mikrografija korišten je *ImageJ* program [27].



Slika 7. Transmisijski elektronski mikroskop atomske rezolucije, model ARM 200 CF, JEOL.

3.3.5 Spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS)

Spektroskopija gubitka energije elektrona (*engl. Electron energy loss spectroscopy, EELS*) je analitička metoda kod koje elektroni prolaze kroz tanki uzorak te se njihova distribucija energije koristi za identifikaciju elemenata, odnosno za analizu kemijskog sastava uzorka. Kod EELS analize detektiraju se upadni elektroni koji nakon prolaza kroz uzorak gube energiju u raznim procesima. Nakon toga se smanjenje energije izlaznih elektrona uspoređuje s energijom upadnih elektrona. Instrumentacija za EELS analizu ugrađena je u transmisijski elektronski mikroskop atomske rezolucije, model ARM 200 CF, JEOL na kojemu je i provedena sama analiza [28].

3.3.6 Brunauer Emmett Teller (BET) N_2 adsorpcijske / desorpcijske izoterme

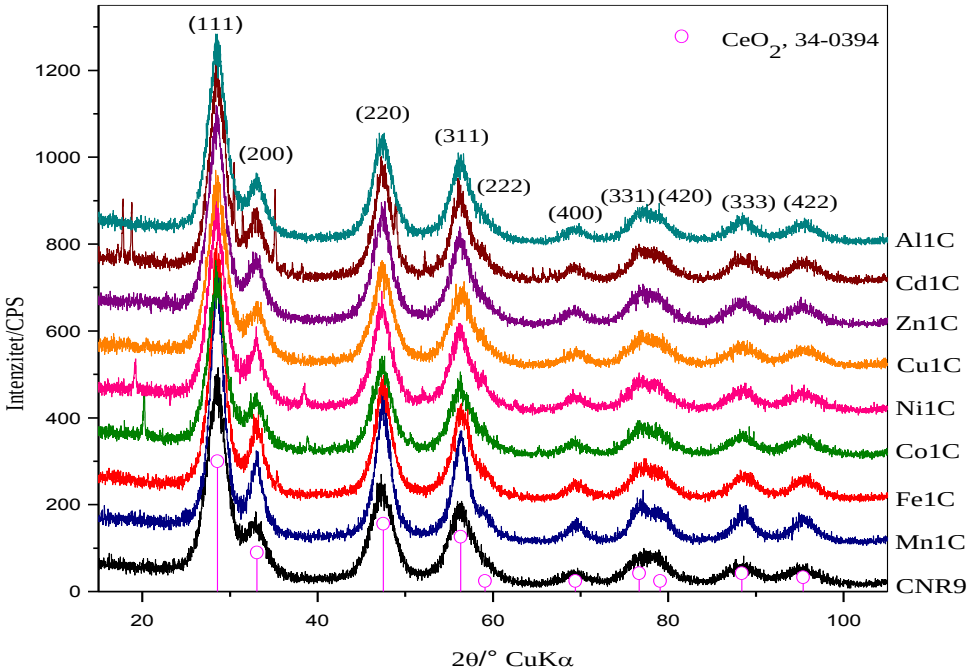
Površinska svojstva uzoraka ispitivana su Brunauer Emmet Teller (BET) N_2 adsorpcijskim/desorpcijskim izotermama na uređaju Micromeritics ASAP-2000 pri 77 K. Iz uzoraka je prethodno uklonjen plin pri 100 °C pod dinamičkim vakuumom od 13 mPa kako bi se uklonile površinski adsorbirane nečistoće. Specifične površine su dobivene iz podataka za desorpciju, a veličina i volumen pora su izračunati Barrett - Joyner - Halenda (BJH) metodom [22].

3.3.7 Aparatura za provedbu katalitičke oksidacije

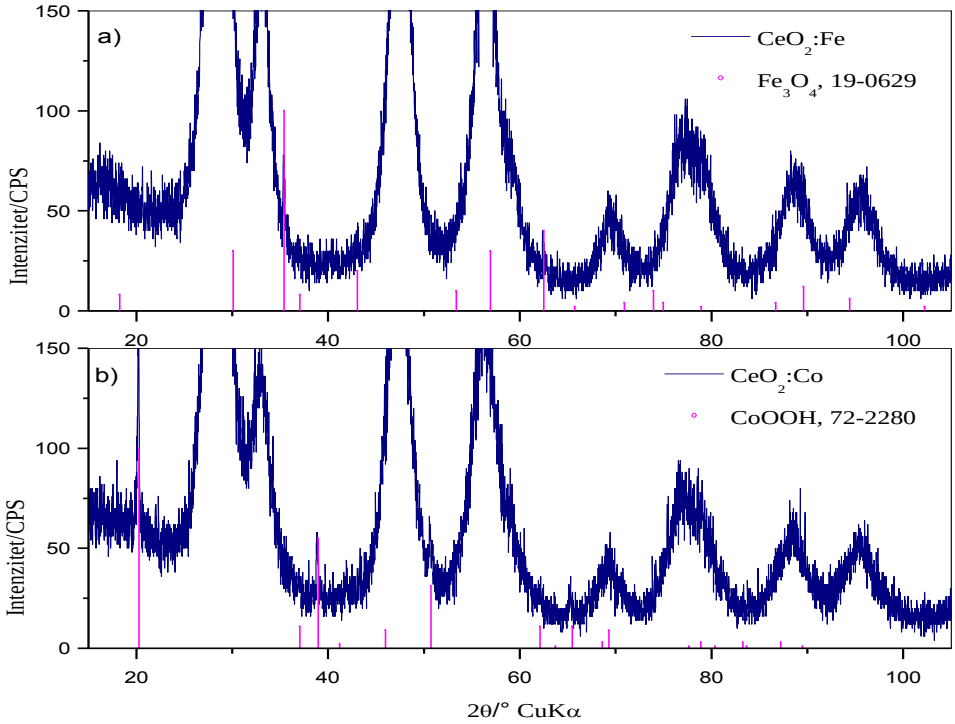
Katalitička oksidacija toluena provedena je u laboratorijskom cijevnom reaktoru (I.D. 8 mm) s nepokretnim slojem katalizatora, pri uvjetima atmosferskog tlaka i konstantne mase katalizatora. Kao model hlapljivog organskog otapala za katalitičku oksidaciju korišten je toluen. Masa katalizatora (0,05 g) stavljena je između dva sloja kvarcne vune unutar cijevnog reaktora. Na oba kraja katalizatora (ispod i iznad kvarcne vune) stavljeni su inertni metalni umetci da bi se smanjila mogućnost nastanka neželjenih reakcija u plinovitom stanju na visokim reakcijskim temperaturama. Smjesa plinova sadržavala je toluen (242 ppm) u dušiku (The Linde Group) i zrak kao oksidans (Messer). Temperatura u reaktoru održavana je pomoću toplinskog regulatora (TC208 Serija) koji je povezan s termoparom smještenim unutar reaktora i grijačima smještenim s vanjske strane reaktora. Protok plina reguliran je pomoću masenog mjerila protoka (Brooks). Katalitička oksidacija toluena provedena je pri sljedećim uvjetima: ulazna koncentracija toluena - 210.43 ppm, ukupan protok reakcijske smjese - 92 mL min^{-1} i raspon temperatura od 100 do 500 ºC. Analiza plinske smjese provedena je *on-line* primjenom plinske kromatografije s plameno-ionizacijskim detektorom (FID) i kolonom Carbowax 20M (250/177 μm).

4 Rezultati

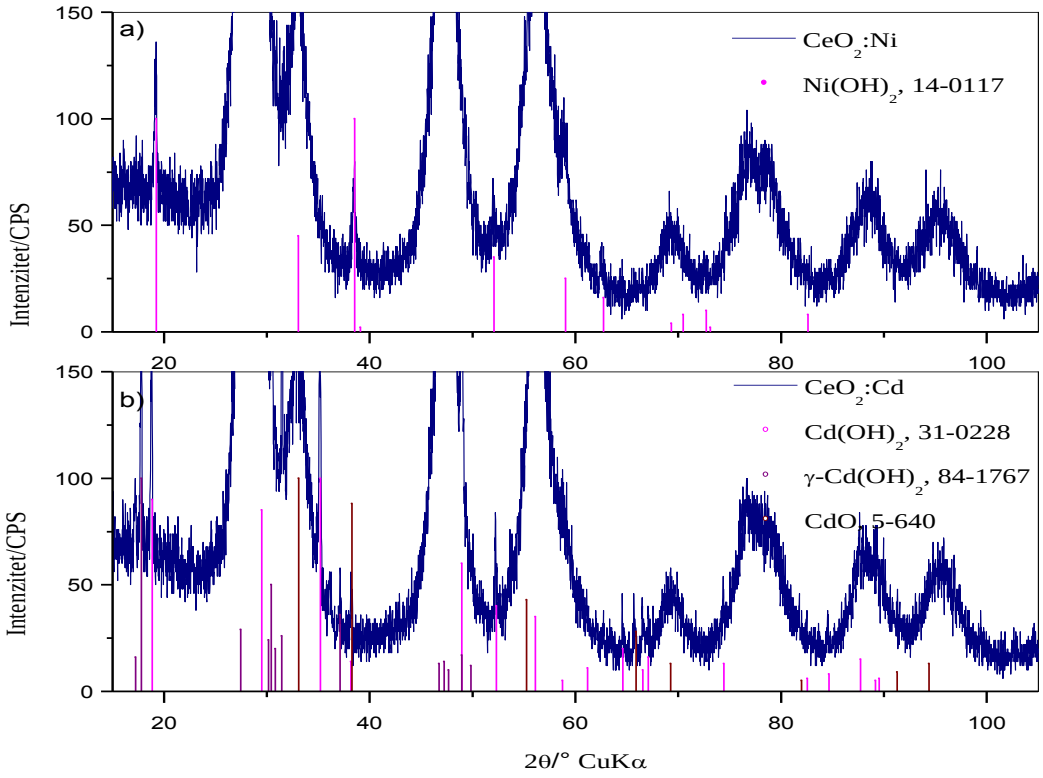
4.1 Rendgenska difrakcija (XRD)



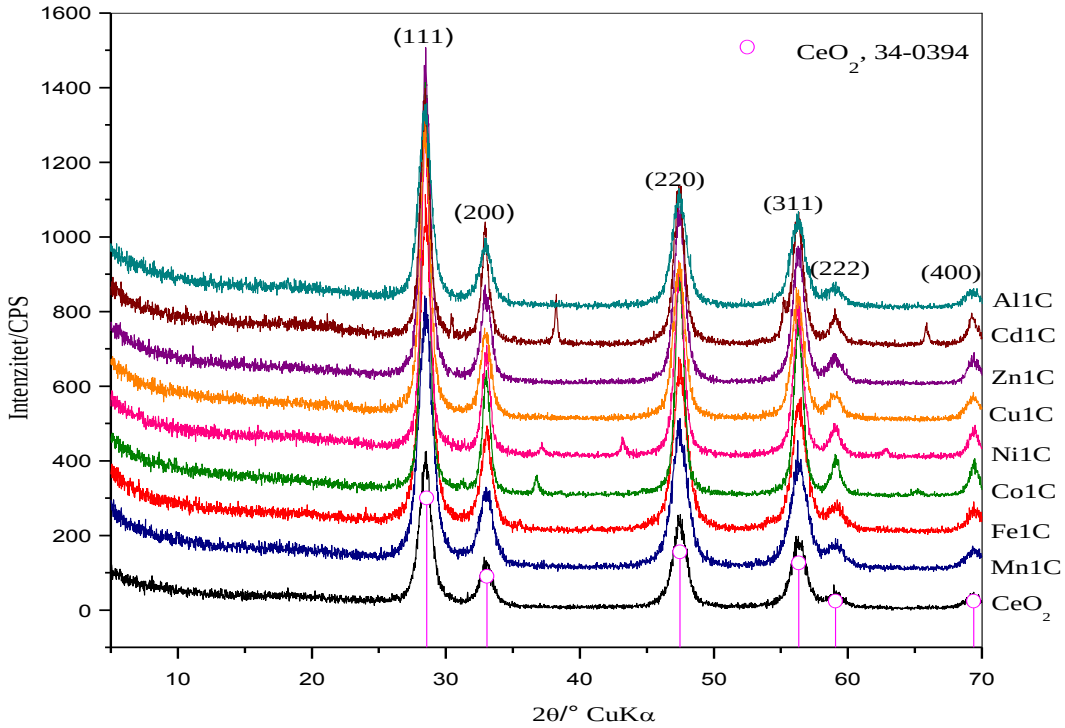
Slika 8. Difraktogrami svih uzoraka prije termičke obrade.



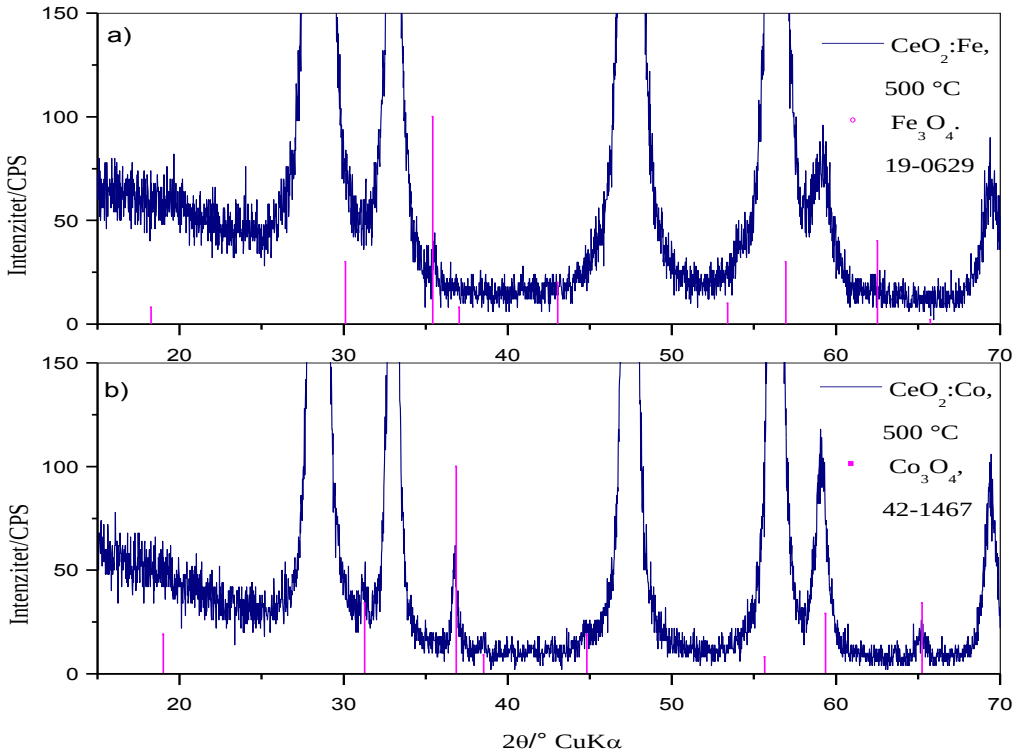
Slika 9. Difraktogrami uzoraka dopiranih sa željezom i kobaltom prije termičke obrade.



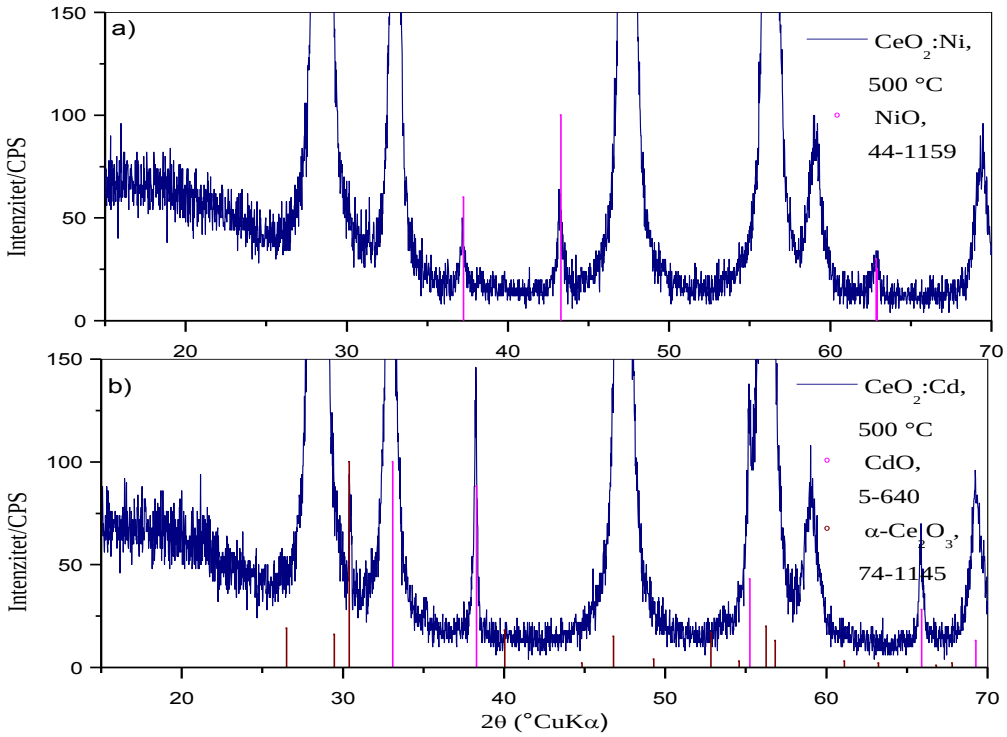
Slika 10. Difraktogrami uzoraka dopiranih s niklom i kadmijem prije termičke obrade.



Slika 11. Difraktogrami svih uzoraka nakon termičke obrade 2 h na 500°C.



Slika 12. Difraktogrami uzoraka dopiranih sa željezom i kobaltom nakon termičke obrade 2 h na 500 °C.

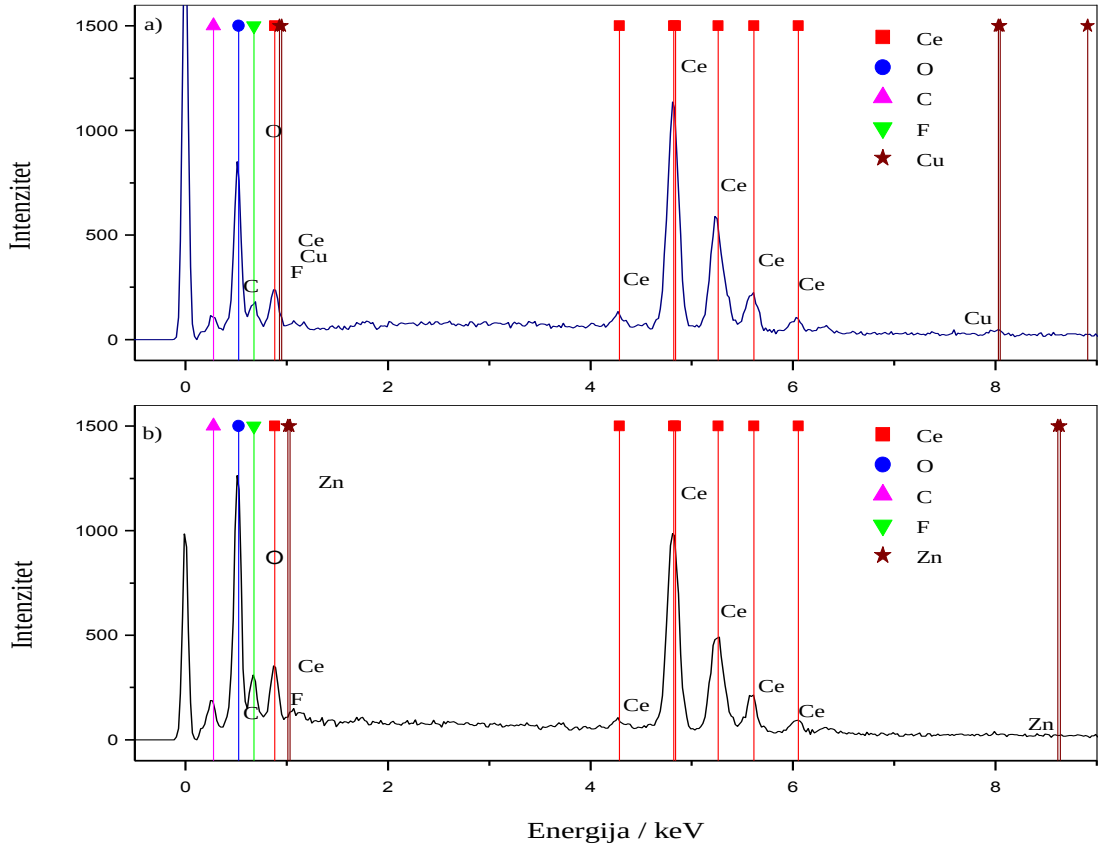


Slika 13. Difraktogrami uzoraka dopiranih s niklom i kadmijem nakon termičke obrade 2 h na 500 °C.

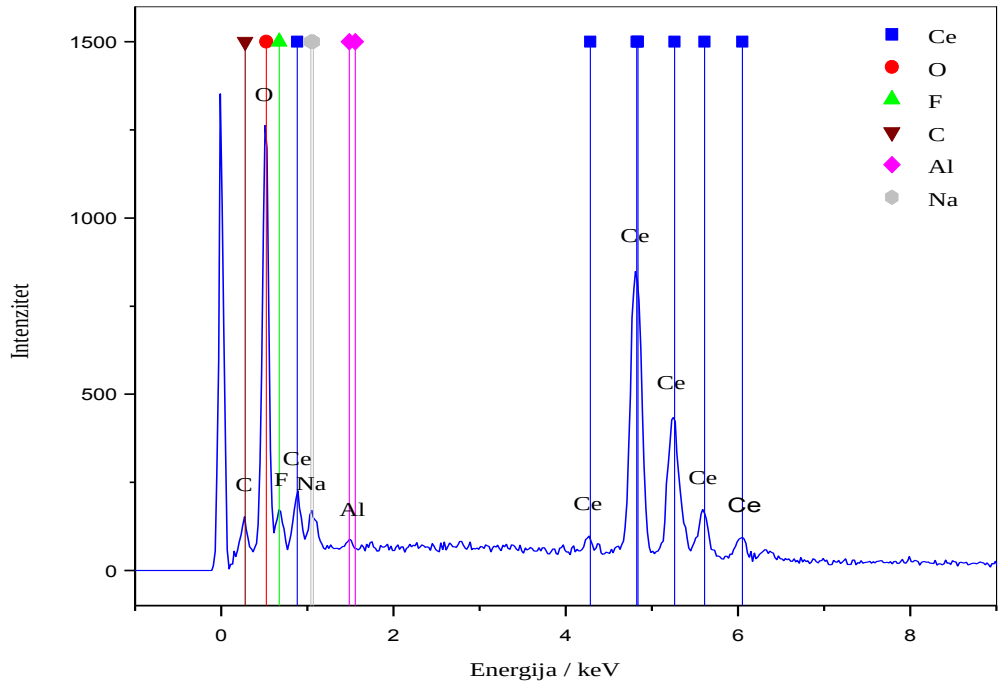
Tablica 3. Izračunate veličine kristalita prije i nakon termičke obrade te parametar jedinične ćelije.

Uzorak	$d_{120\,°C}$(nm)	$d_{500\,°C}$ (nm)	a(Å)
CeO_2	2.9±0.1	8.9±0.1	5.4013±0.0009
Mn1C	4.8±0.1	7.6±0.1	5.3960±0.0009
Fe1C	4.2±0.1	8.6±0.1	5.3978±0.0009
Co1C	3.5±0.1	16.6±0.2	5.4037±0.0009
Ni1C	3.6±0.1	14.8±0.1	5.4039±0.0009
Cu1C	3.3±0.1	11.1±0.1	5.4055±0.0009
Zn1C	3.6±0.1	11.8±0.1	5.4021±0.0009
Cd1C	3.7±0.1	12.7±0.1	5.4025±0.0009
Al1C	3.5±0.2	8.8±0.2	5.4031±0.0009

4.2 Energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

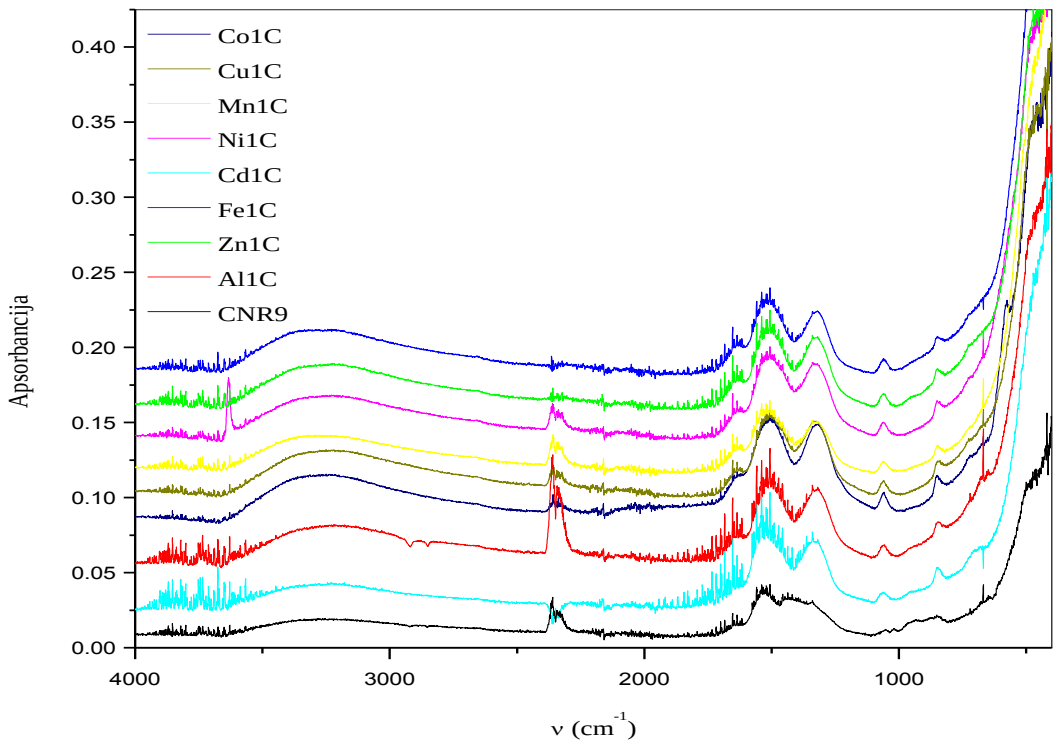


Slika 14. Energijski razlučujući rendgenski spektar uzoraka dopiranih s bakrom i cinkom.



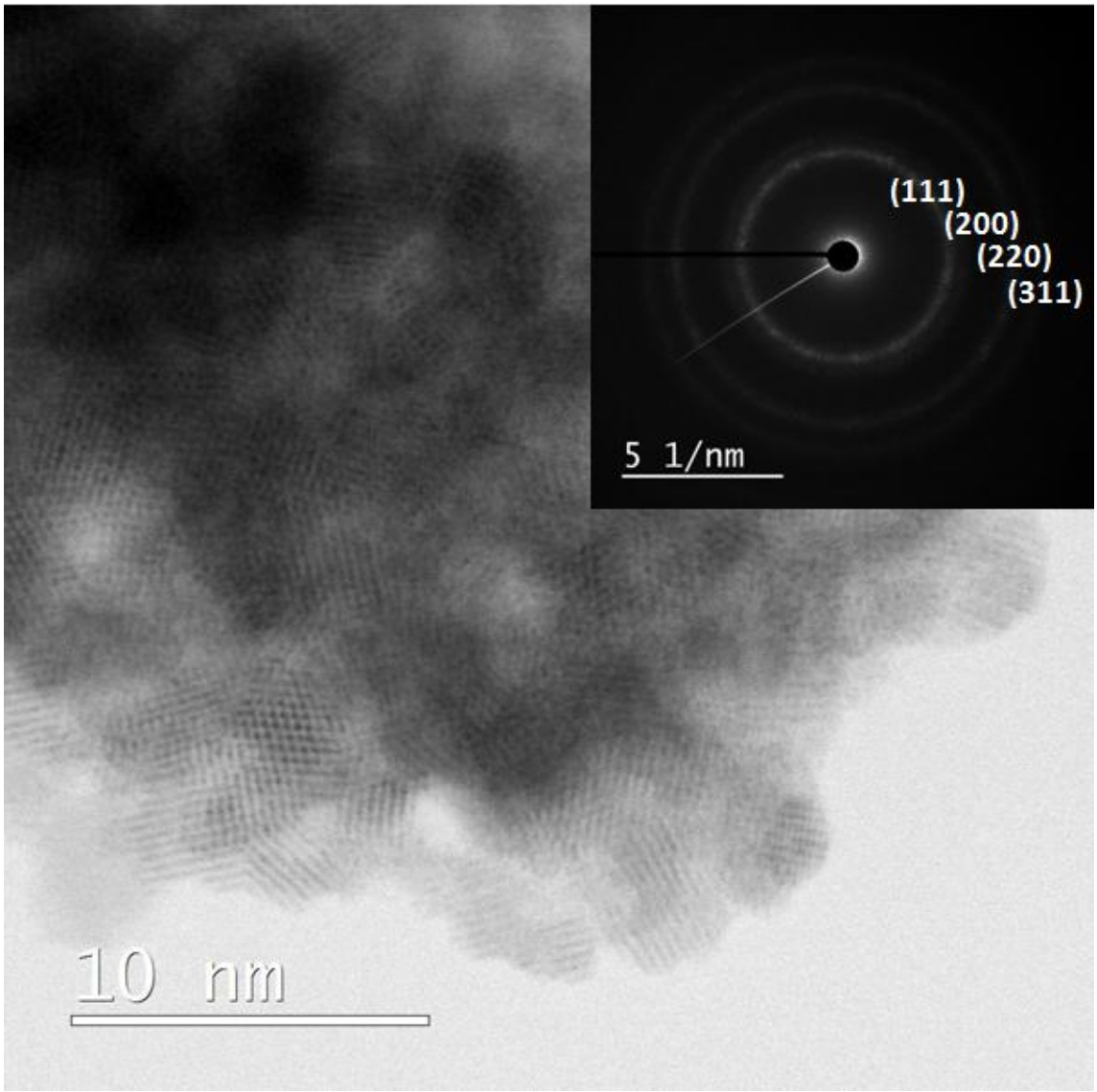
Slika 15. Energijski razlučujući rendgenski spektar uzorka dopiranog s aluminijem.

4.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

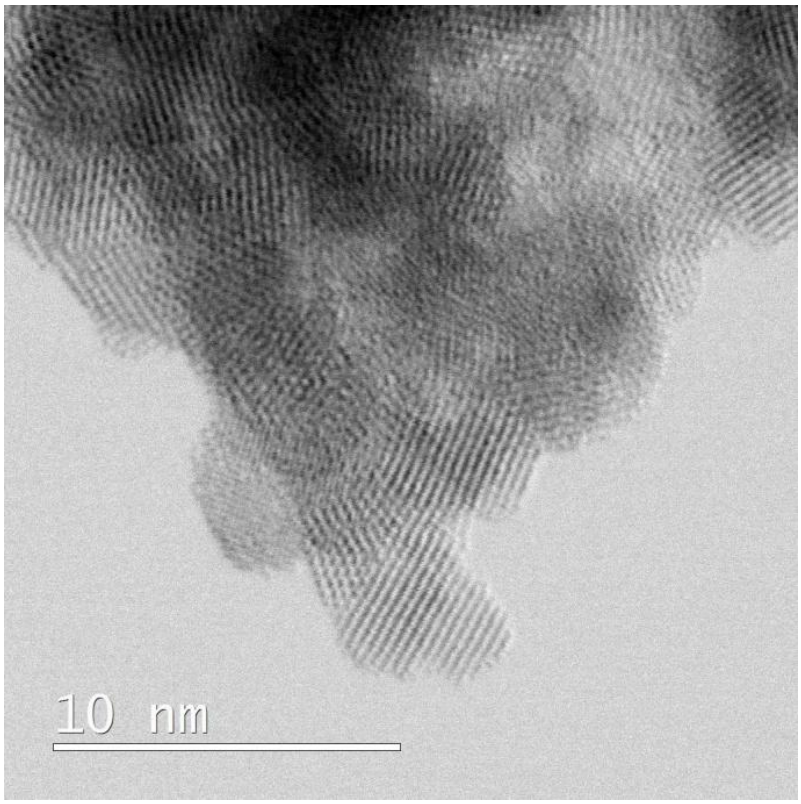


Slika 16. FTIR spektri svih pripravljenih uzoraka.

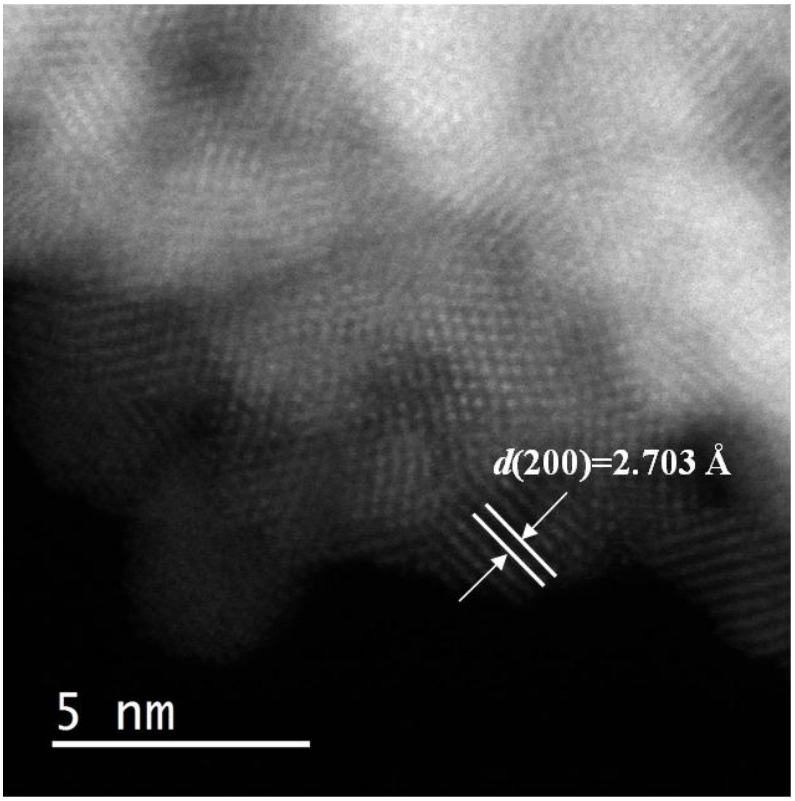
4.4 Transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM)



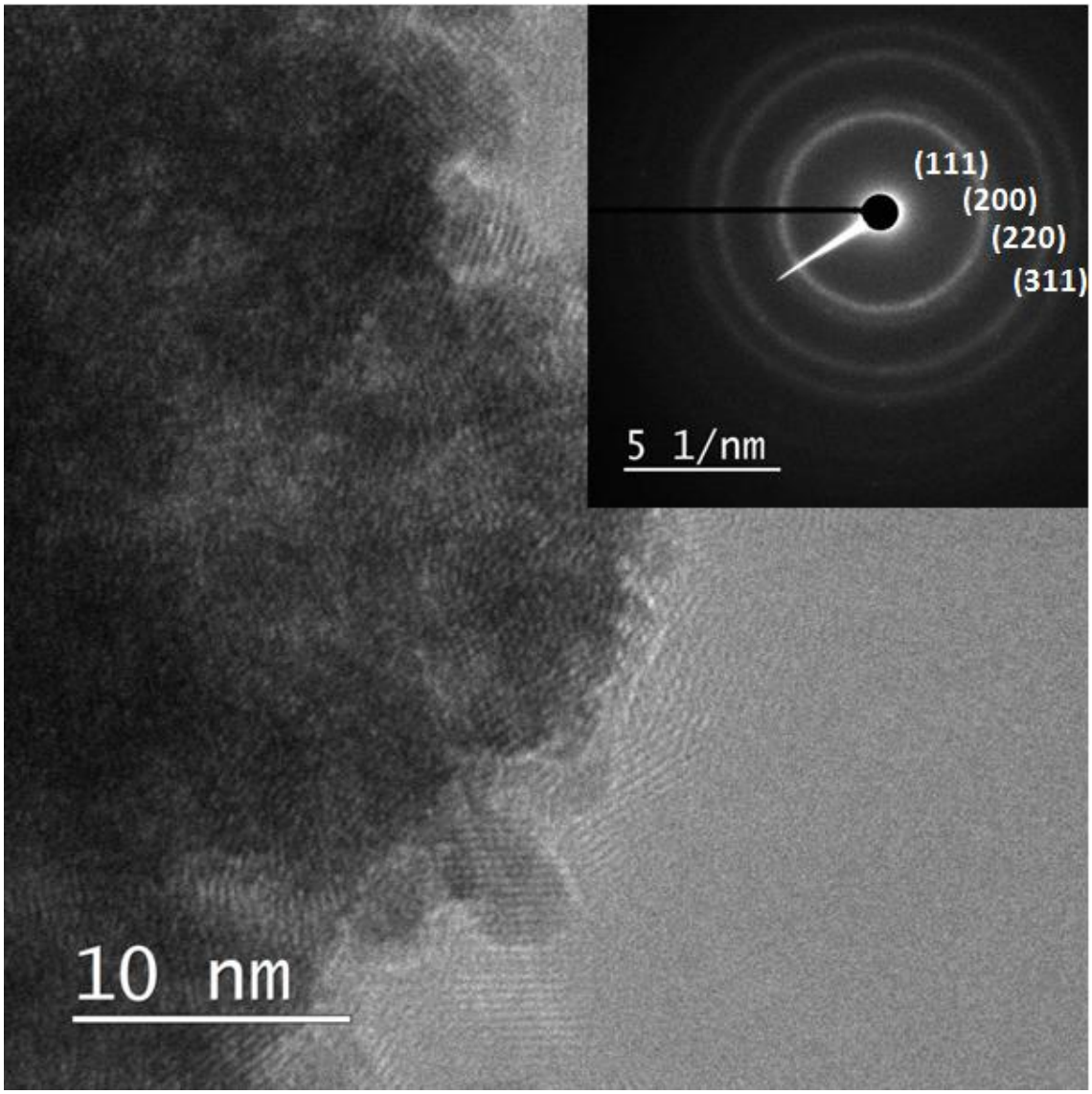
Slika 17. TEM mikrografija uzorka čistog CeO_2 sa pripadajućim SAED spektrom.



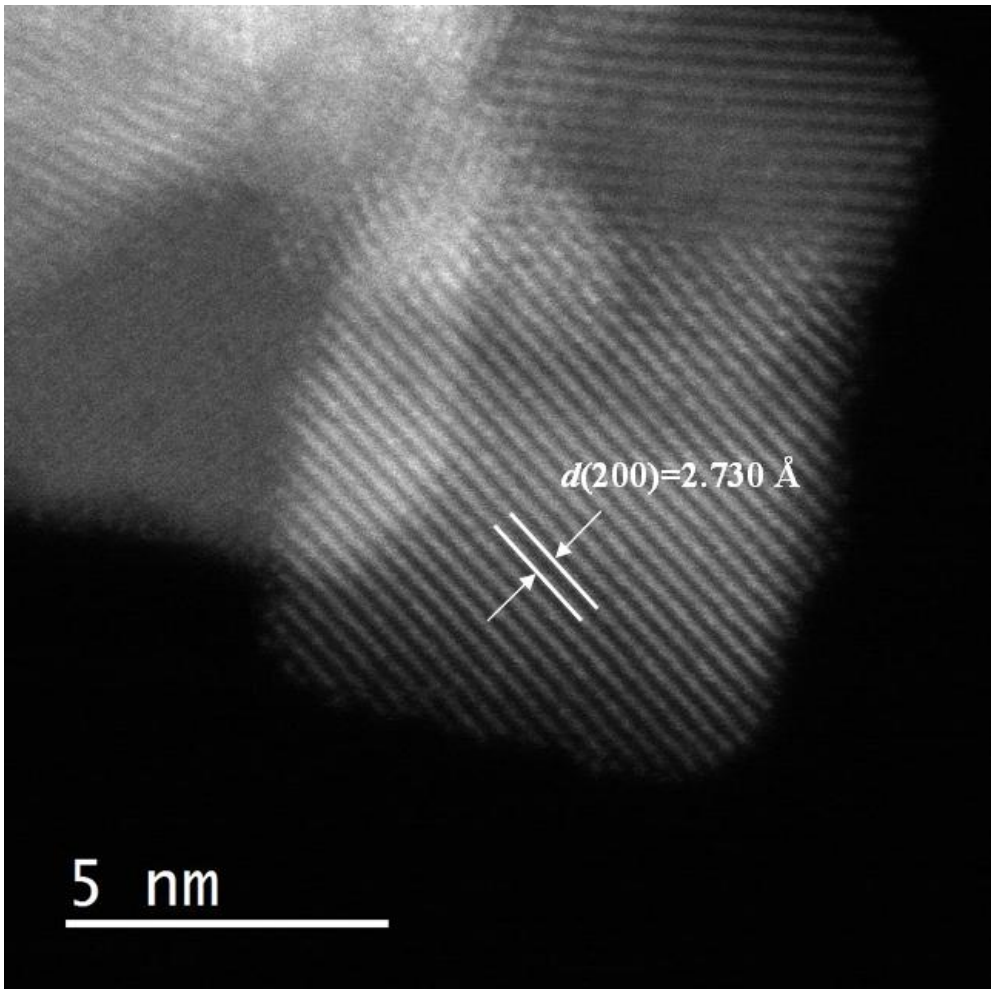
Slika 18. TEM mikrografija uzorka čistog CeO_2.



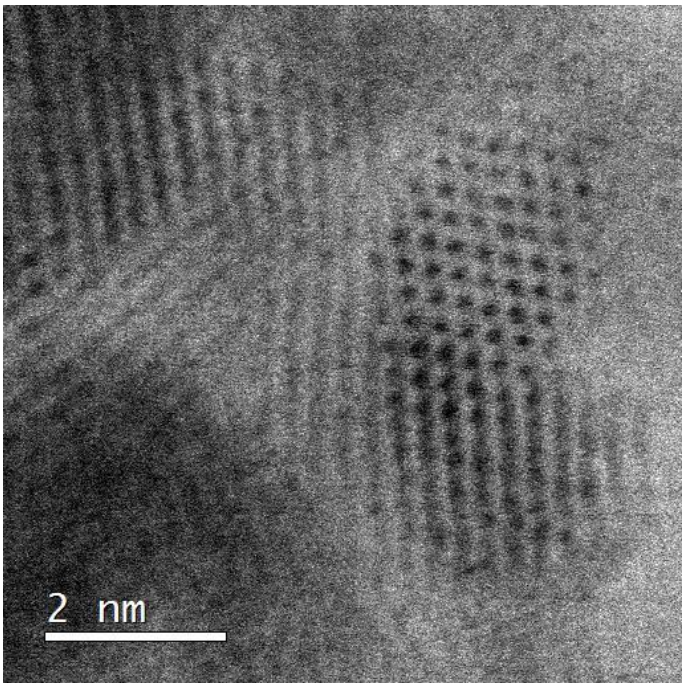
Slika 19. TEM mikrografija uzorka čistog CeO_2.



Slika 20. TEM mikrografija uzorka CeO_2 dopiranog s bakrom sa pripadajućim SAED spektrom.

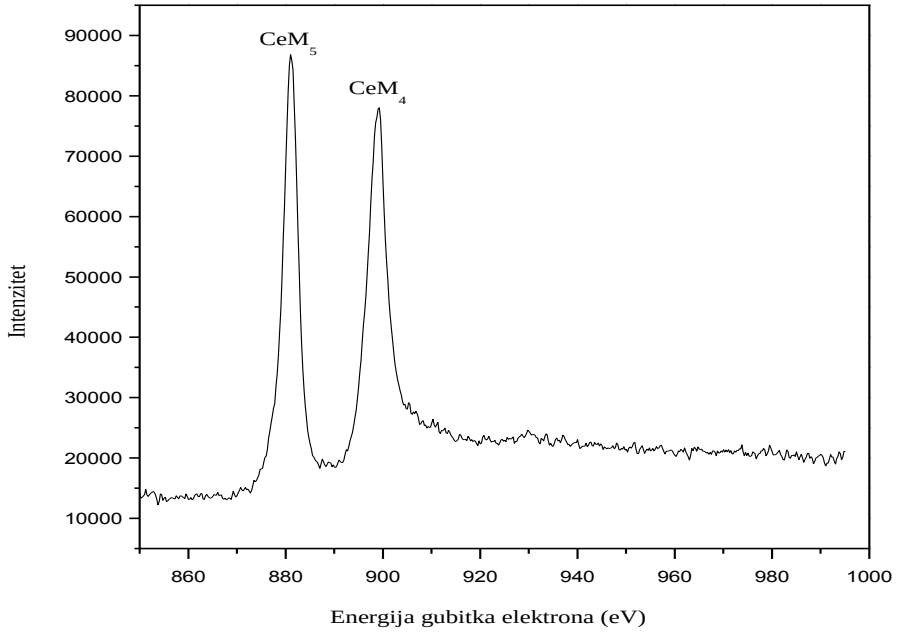


Slika 21. TEM mikrografija uzorka CeO_2 dopiranog s bakrom.

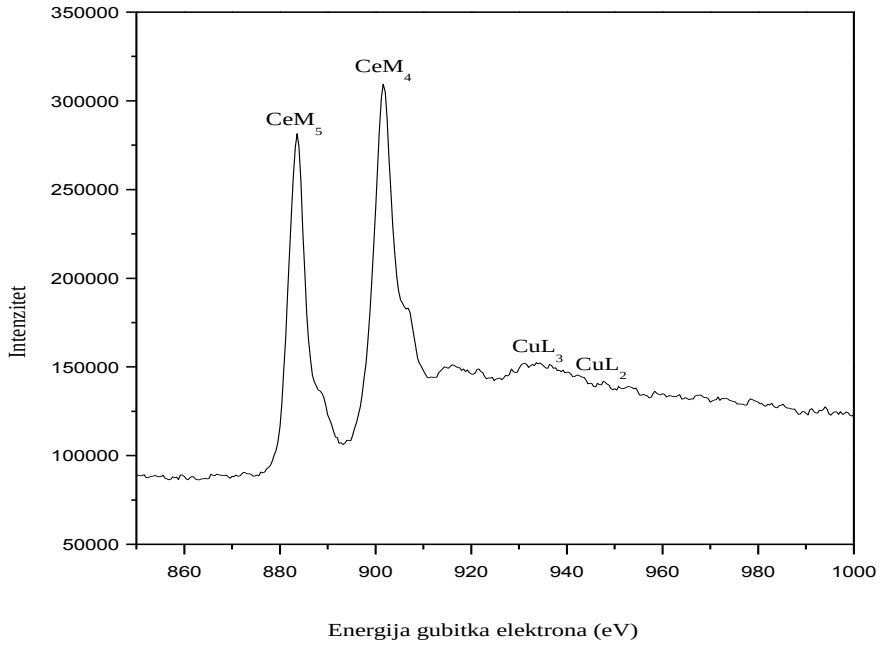


Slika 22. TEM mikrografija uzorka CeO_2 dopiranog s bakrom.

4.5 Spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS)

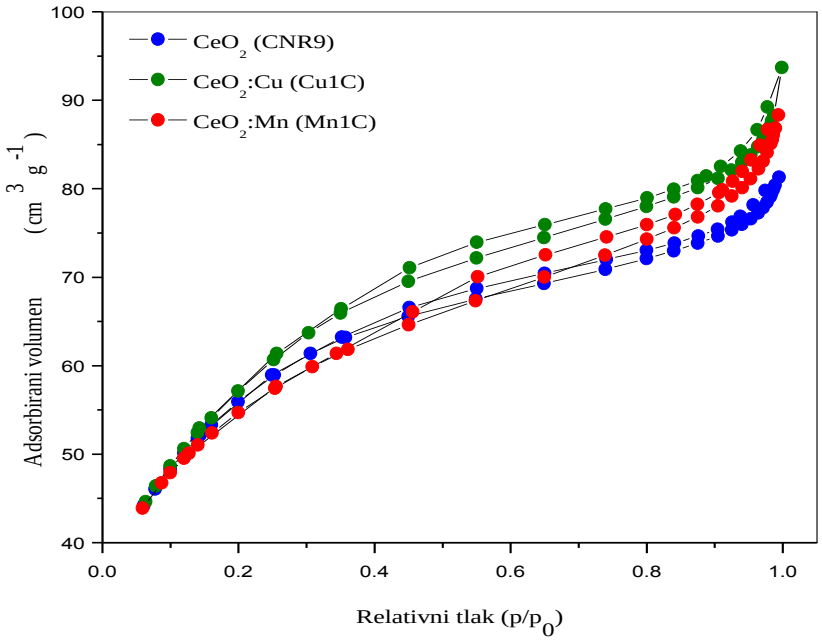


Slika 23. EELS spektar čistog uzorka CeO_2.

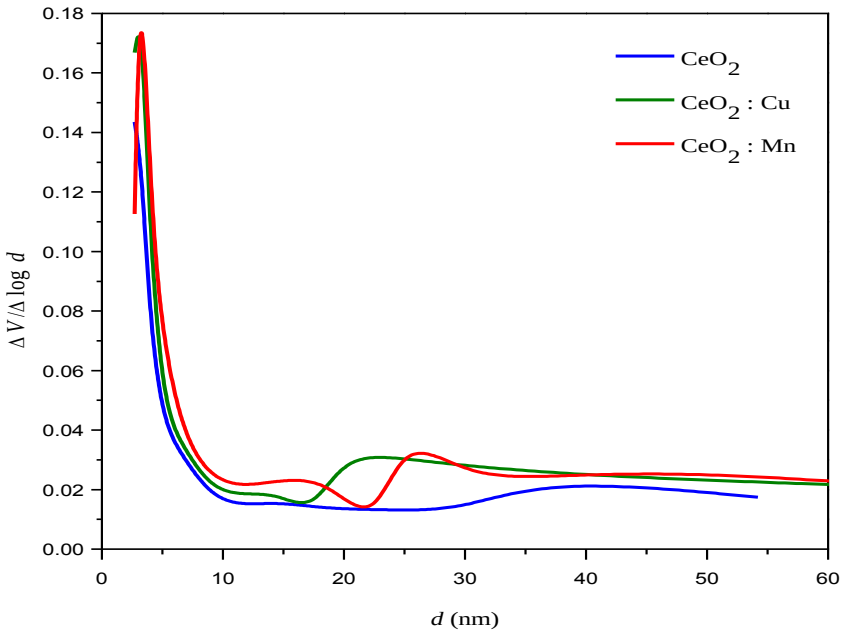


Slika 24. EELS spektar uzorka CeO_2 dopiranog s bakrom.

4.6 N_2 adsorpcijsko/desorpcijske izoterme

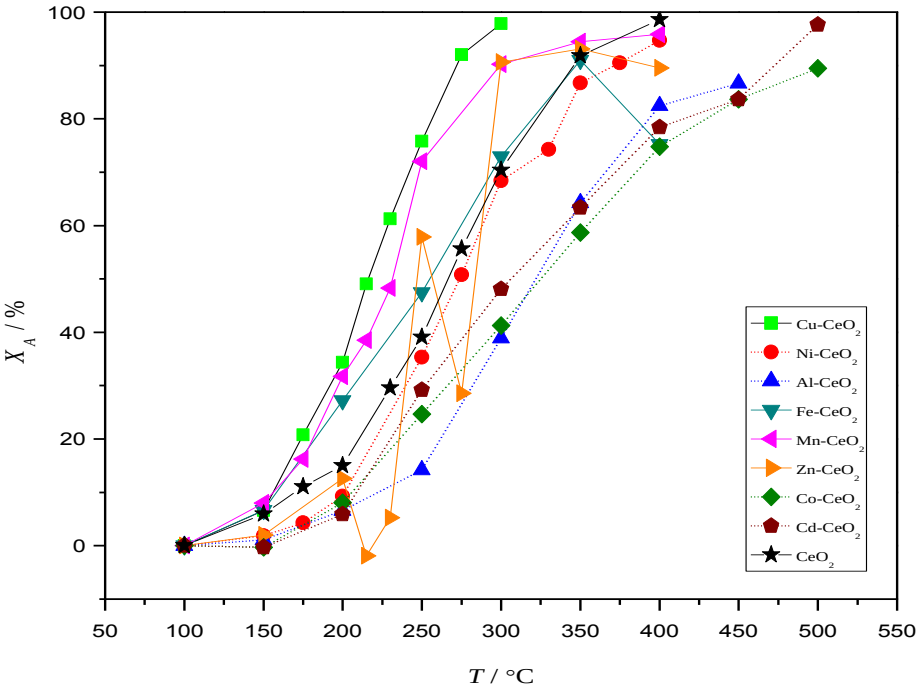


Slika 25. N_2 adsorpcijsko/desorpcijske izoterme uzoraka čistog CeO_2 i CeO_2 dopiranog bakrom i manganom.



Slika 26. Krivulje raspodjele veličina pora dobivene iz desorpcijske izoterme korištenjem BJH metode.

4.7 Testiranje katalitičke aktivnosti čistog i dopiranog CeO_2



Slika 27. Utjecaj temperature na konverziju toluena na uzorcima čistog i dopiranog CeO_2.

5 Rasprava

Difraktogrami čistog uzorka i dopiranih uzoraka CeO_2 prikazani su na Slici 8. Na svim difraktogramima prisutni su difrakcijski maksimumi CeO_2 (ICDD kartice broj 34-0394). Prošireni difrakcijski maksimumi ukazuju na prisutnost vrlo malih kristalita. Veličina kristalita određena je pomoću Sherrerove formule. Za izračun veličine nanokristalita korišten je (200) difrakcijski maksimum, jer je difrakcijski maksimum (111) djelomično preklopljen. Prosječne veličine kristalita prije i nakon termičke obrade prikazane su u Tablici 3. Iz dobivenih rezultata slijedi da hidrotermalna sinteza omogućava dobivanje vrlo malih veličina kristalita. Najmanji kristaliti dobiveni su kod čistog CeO_2 kod kojeg veličina kristalita iznosi 2.9 nm. Kod uzoraka koji su dopirani veličina kristalita kreće se između 3.3 - 4.8 nm. Uočeno je vrlo malo povećanje prosječne veličine kristalita za većinu dopiranih uzoraka, što je razumljivo imajući u vidu ograničenja Scherrerove metode, no nije beznačajno. Takvi rezultati su iznenađujući s obzirom da se u većini radova, poput Dziembaja i suradnika [29], Arande i suradnika [5], Sija i suradnika [6] za CeO_2 dopiran bakrom, Sabarija i suradnika [30] te Quija i suradnika [31] za CeO_2 dopiran kobaltom, Phokhae i suradnika [32] za CeO_2 dopiran željezom, Govindarajana i suradnika [33] za CeO_2 dopiran cinkom te Dikmena i suradnika [34] za CeO_2 dopiran lantanom izvještava o smanjenju veličine kristalita nakon dopiranja. S druge strane, Ramsamy i suradnici [35]. za CeO_2 dopiran kadmijem i Deus i suradnici [36] za CeO_2 dopiran lantanom izvještavaju o povećanju veličine kristalita. U svakom slučaju, jasno je da prisutnost dopanada utječe na nukleaciju CeO_2 i na proces rasta kristala, no mehanizam tog utjecaja još nije objašnjen.

Dok difraktogrami uzoraka čistog CeO_2 i CeO_2 dopiranog manganom, bakrom, cinkom i aluminijem pokazuju samo difrakcijske maksimume specifične za CeO_2 (ICDD kartica broj 34-0394), difraktogrami ostalih uzoraka dopiranih sa željezom, kobaltom, niklom i kadmijem pokazuju dodatne slabije difrakcijske maksimume sekundarnih faza. Povećani difraktogrami tih uzoraka prikazani su na Slikama 9 (a i b) i 10 (a i b). Kod uzorka dopiranog sa željezom prikazanog na Slici 9 (a) vidljiv je difrakcijski maksimum magnetita, Fe_3O_4, identificiran na temelju ICDD kartice broj 19-0629. Na difraktogramu uzorka dopiranog s kobaltom, Slika 9 (b), identificiran je kobaltov oksihidroksid, COOH (ICDD kartica broj 72-2280), a kod uzorka dopiranog s niklom, Slika 10 (a), javlja se maksimum specifičan za niklov hidroksid, $Ni(OH)_2$ (ICDD kartica broj 14-0117). U uzorku dopiranom s kadmijem čiji je difraktogram prikazan na Slici 10 (b) vidljiva je prisutnost tri dodatne faze. Javljaju se difrakcijski maksimumi

polimorfa kadmijevog hidroksida, $Cd(OH)_2$ (ICDD kartica broj 31-0228) i γ-$Cd(OH)_2$ (ICDD kartica broj 84-1767). Kao treća faza, identificiran je kadmijev oksid, CdO, (ICDD kartica broj 5-640). Prisutnost sekundarnih faza jasno ukazuje na to da se dio ili cjelokupna količina metala dopanada nije ugradila u kristalnu rešetku CeO_2. Osim oksida, koji su najčešće cilj hidrotermalne sinteze, nastanak hidroksida i oksihidroksida može se objasniti korištenjem jake baze, NaOH tijekom sinteze. Tijekom procesa hidrotermalne sinteze metalni ioni su najprije hidrolizirani u odgovarajuće hidrokside, a potom dolazi do dehidratacije i precipitacije, odnosno taloženja oksida [37].

Područje stabilnosti hidroksida je prošireno prisutnošću vode u suvišku čime je izbjegnuta transformacija u oksid [38]. Ravnoteža između oksida i hidroksida, kao i topivost hidroksida specifična je za svaki metal. Pojava metalnih oksida i hidroksida ne isključuje nužno mogućnost da odgovarajući ioni metala uđu u kristalnu rešetku, no u manjoj količini od početne. Nažalost, široki difrakcijski maksimumi CeO_2 nisu prikladni za precizno određivanje njihove pozicije i samim time za izračun parametra jedinične ćelije.

Difraktogrami uzoraka dopiranih s manganom, bakrom, cinkom i aluminijem nisu pokazali dodatne difrakcijske maksimume, odnosno sekundarne faze. U najboljem slučaju, to može ukazivati na ugrađivanje metalnih iona u CeO_2 kristalnu rešetku. Međutim, metalni oksidi u uzorcima s manganom, bakrom i cinkom mogu postojati kao visoko dispergirani fini klasteri na površini CeO_2 ili mogu biti u amorfnom obliku kao što je naveo Avgouropoulos za slučaj CeO_2 dopiranog s bakrom [39]. Osim toga, moguće je da su ti metali bili prisutni u bazičnoj otopini kao topiva vrsta, te su uklonjeni naknadno postupkom separacije i ispiranjem.

Kako bi se ispitala prisutnost metala dopanada u uzorcima, provedena je energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (*engl. Energy dispersive spectroscopy, EDS*) uzoraka dopiranih s bakrom, cinkom i aluminijem. U slučaju aluminija, čiji je EDS spektar prikazan na Slici 15, EDS analiza je pokazala kako aluminij nije prisutan u uzorku ili je prisutan u vrlo maloj količini. Ispitivanje uzorka dopiranog manganom činilo se nepotrebnim zbog dobivene intenzivne smeđe boje nakon provedene hidrotermalne sinteze, što ukazuje na prisutnost mangana. EDS spektri uzoraka dopiranih bakrom i cinkom prikazani su na Slici 14. Primijećeni su jaki maksimumi cerija i kisika, te znatno slabiji maksimumi bakra i cinka. $CuL\alpha_1$ i $CuL\alpha_2$ maksimumi na 0.9297 eV, i $CuL\beta_1$ maksimum na 0.9498 eV su djelomično preklopljeni s $CeM\alpha_1$ na 0.883 eV. U svakom slučaju, $CuK\alpha_1$ i $CuK\alpha_2$ maksimumi mogu se jasno očitati na 8.04778 i 8.02783 eV. Kod cinka $ZnK\alpha_1$ i $ZnK\alpha_2$ maksimumi na 8.63886 i

8.61578 eV ne odstupaju mnogo, a prisutni su i maksimumi $ZnL\alpha_1$ i $ZnL\alpha_2$ na 1.0117 eV i $ZnK\beta_1$ na 1.0347 eV. Iako je količina tih elemenata u uzorku, sudeći prema intenzitetima, čini se mala, njihova je prisutnost potvrđena. Stoga se, na temelju rezultata rendgenske difrakcije i energijske razlučujuće rendgenske spektroskopije te boje uzoraka, može zaključiti kako je nastala ili čvrsta otopina mangana, bakra i cinka u CeO_2, ili fino dispergirani metalni oksid na površini CeO_2, a moguća je prisutnost i obje pojave.

Slika 11 prikazuje difraktograme čistog CeO_2 i dopiranih uzoraka CeO_2 koji su termički obrađeni 2 h na 500 ºC. Difrakcijski maksimumi su još vrlo široki, no uži u usporedbi s maksimumima uzoraka pripremljenih bez dodatne termičke obrade. Uži difrakcijski maksimumi ukazuju na poboljšanu kristaliničnost, odnosno na veće kristalite, što je i očekivano nakon termičke obrade. Prosječne veličine kristalita izračunate su i prikazane u Tablici 3. Veličina kristalita uzoraka dopiranih s manganom i željezom nešto je manja od veličine kristalita čistog uzorka CeO_2 što upućuje da ulazak mangana i željeza u kristalnu rešetku CeO_2 utječe na veličinu kristalita, odnosno povećava otpornost sinteriranju. Ova pojava nije toliko izražena i moglo bi se reći kako nije značajna. S druge strane, veličina kristalita uzoraka dopiranih s kobaltom i niklom značajno je veća od veličine kristalita čistog CeO_2. Nije sasvim jasno je li ovaj fenomen prouzročen pukom prisutnošću kobaltova i niklova oksida koje eventualno na neki način olakšavaju rast kristalita ili ipak indicira ulazak kobalta i nikla u kristalnu rešetku CeO_2.

Termičkom obradom dobiven je nešto bolje kristaliničan produkt koji omogućuje određivanje položaja difrakcijskih maksimuma i izračunavanje parametra jedinične ćelije. Parametar jedinične ćelije kubičnog CeO_2 izračunat je iz (111), (200), (220) i (330) difrakcijskih maksimuma korištenjem programa *Unitcell* [25], a dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 3. Cerijev (IV) oksid u makroskopskom obliku ima parametar jedinične ćelije a = 0.5411 Å (ICDD broj 34-394). Izračunati parametri jedinične ćelije svih analiziranih uzoraka imaju nešto manje vrijednosti od literaturne. Dok se parametri jediničnih ćelija metalnih nanočestica smanjuju s veličinom nanočestica, jedinične ćelije nanočestica metalnih oksida obično se povećavaju sa smanjenjem njihove veličine [40] i taj je efekt pripisan površinskom naprezanju [41]. Kod nekih višekomponentnih metalnih oksida primijećeno je kako u kalciniranim uzorcima smanjenje veličine čestica dovodi do kontrakcije, odnosno smanjenja kristalne rešetke što se događa zbog smanjenja površinskog naprezanja uslijed kalciniranja [42]. Kako su parametri jediničnih ćelija prezentirani u Tablici 3 izračunati iz difraktograma kalciniranih uzoraka, može se zaista potvrditi eliminacija utjecaja površinskog naprezanja na

parametar *a*. U slučaju dopiranih uzoraka postoji dodatni razlog za smanjenje jedinične ćelije, a to je zamjena većeg Ce^{4+} iona (97pm, KB = 8) [6] sa manjim ionima prijelaznih metala poput Fe^{2+} (78 pm, KB = 8) [32], Mn^{2+} (83 pm, KB = 6) [11], Cu^{2+} ionom (73 pm, KB = 6) [6], Zn^{2+} (74 pm, KB = 6) [43], itd. Uzorci dopirani sa željezom i manganom zaista pokazuju smanjenje jedinične ćelije i isto smanjenje jedinične ćelije dopirane s navedenim prijelaznim metalima objavljeno je u literaturi, gdje je objašnjeno razlikama u ionskim radijusima između iona dopanda i Ce^{4+} iona [11], [32], [44] i [45]. Međutim, osim CeO_2 dopiranog s manganom i željezom, svi drugi dopirani uzorci imaju veću konstantu jedinične ćelije nego čisti uzorak. Dziembaj i ostali [29] uočili su isti fenomen za CeO_2 dopiran s bakrom i objasnili to strukturnim distorzijama i pojavom vakancija kisika. Naime, kada ioni bakra ulaze na mjesta cerija u kristalnoj rešetci CeO_2, oni poprimaju koordinacijski broj 8, što je za njih vrlo neuobičajeno i uzrokuje strukturne defekte. S druge strane, zbog kompenzacije neuravnoteženog naboja uzrokovanog aliovalentim dopiranjem nastaju vakancije kisika [6]. U oba slučaja, kod distorzija i kod vakancija, dolazi do promjene u duljini Ce - O veze što dovodi do povećanja parametra jedinične ćelije [6]. Redukcija Ce^{4+} u Ce^{3+} poslije dopiranja je također jedno od mogućih objašnjenja za širenje jedinične ćelije CeO_2 [46], s obzirom da Ce^{3+} ion ima veći ionski radijus (103 pm) u odnosu na Ce^{4+} (97 pm) [32]. Istraživanje utjecaja dopiranja na parametar jedinične ćelije dosta su česta, primjerice za CeO_2 dopiran bakrom [29] i CeO_2 dopiran niklom [44], [46], [47]. Kellici i suradnici proučavali su promjene parametra jedinične ćelije kod CeO_2 dopiranog sa cinkom, ali bez jasnog trenda između uzoraka sa različitim količinama cinka [43]. Si i suradnici su utvrdili kako je kod CeO_2 dopiranog s bakrom parametar jedinične ćelije ostao nepromijenjen s porastom količinskog udjela bakra kao dopanda [6]. Očito je kako na parametar jedinične ćelije utječu različiti efekti, pa dolazi do smanjenja, povećanja ili se jedinična ćelija mijenja bez nekog zamjetnog trenda.

Isto kao i kod difraktograma za uzorke bez termičke obrade, difraktogrami termički obrađenih uzoraka dopiranih sa željezom, kobaltom, niklom i kadmijem pokazuju dodatne difrakcijske maksimume malih intenziteta. Povećani difraktogrami tih uzoraka prikazani su na Slikama 12 (a i b) i 13 (a i b). Isto kao i kod termički neobrađenih uzoraka, uzorak dopiran sa željezom i zagrijavan 2 h na 500 °C pokazuje dodatni maksimum koji je identificiran kao Fe_3O_4 (ICDD broj 19-0629). Kod uzoraka dopiranih s kobaltom i niklom, zbog termičke obrade dolazi do transformacije kobaltovog oksihidroksida, niklovog hidroksida i kobaltovog hidroksida koji su identificirani u nekalciniranim uzorcima u Co_3O_4 (ICDD broj 42-1467), NiO (ICDD broj

44-1159) i CdO (ICDD broj 5-640).Uzorci dopirani s manganom, bakrom i cinkom ne pokazuju dodatne difrakcijske maksimume, osim onih specifičnih za CeO_2. U slučaju da su prije termičke obrade navedeni metalni oksidi bili prisutni kao amorfna ili visoko dispergirana faza, termička obrada bi zasigurno izazvala njihovu kristalizaciju i/ili rast zrna što bi bilo vidljivo na difraktogramima. Nakon što se uzmu u obzir sve provedene analize, može se reći sa sigurnošću kako su se mangan, bakar i cink ugradili u kristalnu rešetku CeO_2 formirajući pritom čvrstu otopinu. U svim uzorcima zapažena je promjena parametra jedinične ćelije CeO_2, što dovodi do zaključka kako je moguće da je došlo do ulaska i drugih dopanada u kristalnu rešetku CeO_2. Međutim, ugradnja tih metalnih iona može biti samo djelomična budući da se u tim uzorcima javljaju i sekundarne faze. Na temelju provedenih analiza nije moguće zaključiti je li u navedenim uzorcima doista došlo do stvaranja čvrste otopine.

FTIR spektri prikazani na Slici 16 pokazuju osim vrpci specifičnih za CeO_2 i adsorbirane vrste. Kako se radi o velikoj specifičnoj površini, materijal ima veliki kapacitet adsorpcije. Vrpce koje se nalaze na oko 1630 cm^{-1} i 3300 cm^{-1} pripadaju H-O-H savijanjima i ukazuju na prisutnost molekula vode u uzorku. OH - skupina se vrlo često detektira kod CeO_2, neovisno o metodi priprave. Vrpce ispod 700 cm^{-1} mogu se pripisati Ce–O–C savijanjima [48], dok se šira vrpca na oko 1380 cm^{-1} pripisuje Ce-O-Ce vibracijama karakterističnim za fluoritnu kubičnu strukturu CeO_2. Kod čistog CeO_2 vrpca na oko 1380 cm^{-1} je šira nego kod dopiranih uzoraka kod kojih postaje izraženija i uža. Osim promjene širine na FTIR spektrima istraživanih dopiranih uzoraka uočljiva je i promjena intenziteta navedene vrpce. Ove promjene mogu biti posljedica distorzije kristalne rešetke CeO_2, odnosno ukazivati na ugradnju stranih iona u rešetke [49]. U neposrednoj blizini opisane vrpce, na oko 1320 cm^{-1} je i vrpca karakteristična za karbonate, pa šira vrpca može biti posljedica preklapanja s njom. Na adsorpciju karbonata ukazuju vrpce na 850, 1060, 1320 i 1415, 1540 cm^{-1} [50], [51]. Leofanti i suradnici spominju kako na fenomen deaktivacije CeO_2 kao katalizatora značajno utječe veličina pora. Depozicija karbonata blokira ulaz u mikropore i mezopore čime se one zatvaraju i smanjuje se broj katalitički aktivnih mjesta [21]. Uzorci CeO_2 dopirani sa aluminijem, kobaltom i kadmijem zaista imaju istaknutije vrpce specifične za karbonate na oko 1540 cm^{-1} od ostalih, stoga bi to mogao biti jedan od razloga njihove lošije katalitičke aktivnosti. CeO_2 velike specifične površine spominje se kao potencijalni adsorbens za ugljikov dioksid i njegova adsorpcija primijećena je u nekoliko radova [52]. Do adsorpcije CO_2 došlo je na svim uzorcima što je vidljivo iz vrpci na 2358 i 2340 cm^{-1} [51]. Kao najbolji adsorbens za CO_2 na temelju dobivenih rezultata pokazao se uzorak CeO_2 dopiran s

aluminijem. Kod njega je primijećen najveći intenzitet navedenih vrpci koji je značajno veći od ostalih.

Za čisti uzorak CeO_2 i uzorak CeO_2 dopiran s bakrom dodatno su provedene analize visokorezolucijske transmisijske elektronske mikroskopije (HR TEM) i elektronske difrakcije u odabranom području (*engl. Selected area electron diffraction, SAED*). Mikrografije prikazane na Slikama 17 i 20 pokazuju kako se kod oba uzorka javljaju aglomerati finih nanokristalita. Veličine kristalita odgovaraju veličinama dobivenim Scherrerovom formulom (Tablica 3) i kreću se između 3 - 4 nm. Na nanočesticama oba uzorka vidljive su međuplošne ravnine (Slike 18, 19, 21 i 22). Kod uzorka čistog CeO_2 međuplošne udaljenosti iznose 2.703 Å (Slika 19), a kod uzorka dopiranog s bakrom 2.730 Å (Slika 21), što ukazuje da se radi o ravnini (200). Budući da se ne radi o suviše preciznoj metodi, na temelju ovih rezultata nije uputno pretpostavljati o ulasku iona Cu u kristalnu rešetku. Oba SAED spektra prikazana na Slikama 17 i 20 pokazuju samo difrakcijske prstenove koji odgovaraju FCC kristalnoj rešetki cerijeva (IV) oksida indeksiranog na temelju ICDD kartice broj 34-0394, a odgovaraju ravninama (111), (200), (220) i (311). Izgled difrakcijskih prstenova ukazuje na vrlo male kristalite CeO_2. Činjenica da se na difrakcijskim prstenovima uzorka dopiranog s bakrom ne vidi sekundarna faza, odnosno prisutni su samo difrakcijski prstenovi CeO_2, još je jedan dokaz o nastanku čvrste otopina bakra u CeO_2 kristalnoj rešetki.

SAED analiza je također poslužila za izračun parametra jedinične ćelije. Izračunato je kako parametar jedinične ćelije za čisti uzorak iznosi 5.478Å, a za uzorak dopiran sa bakrom 5.540 Å. Iako rezultati nisu usporedivi s onim izračunatim na temelju rendgenske difrakcije, budući da se u tom slučaju radilo o termički obrađenim uzorcima, parametar jedinične ćelije dopiranog uzorka je i u ovom je slučaju veći od parametra jedinične ćelije čistog uzorka. Radi se o još jednom dokazu ulaska bakra u kristalnu rešetku CeO_2.

Uzorak dopiran bakrom analiziran je i metodom spektroskopije gubitka energije elektrona. Za usporedbu napravljen je i EELS spektar čistog uzorka. EELS spektri oba uzorka prikazani na Slikama 23 i 24 pokazuju jasno izražene Ce M_{45} linije na 883 eV i 901 eV koje su specifične za cerij u CeO_2. Kod uzorka dopiranog bakrom prisutne su dodatno Cu L_{23} linije koje su široke i slabog intenziteta na 931 eV i 951 eV. Navedene Cu L_{23} linije potječu od Cu^{2+}, i ukazuju na to da se radi o vrlo sitnim česticama ili o visokom stupnju interakcije s katalizatorom, odnosno inkorporaciji bakra u CeO_2 rešetku. Relativno slab intenzitet Cu L_{23}

linija mogao bi biti posljedica vakancija kisika nastalih zbog kompenzacije naboja nakon supstitucije [53].

N_2 adsorpcijske/desorpcijske izoterme za tri izabrana uzorka prikazane su na Slici 25. Analiza je napravljena za čisti uzorak CeO_2 i uzorke s najmanjom i najvećom veličinom kristalita, odnosno uzorke dopirane s bakrom i manganom. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, sva tri uzorka pokazuju slične adsorpcijske/desorpcijske izoterme tipa IV, dok je petlja histereze tipa H3. Takve izoterme povezuju se s mezoporoznim materijalima čije su pore u obliku proreza i ukazuju na stvaranje čestičnih agregata [54]. BET specifične površine za navedene uzorke iznosile su za čisti CeO_2 201cm^2 g^{-1}, za uzorak dopiran s bakrom 206 cm^2 g^{-1} i za uzorak dopiran s manganom 194 cm^2 g^{-1}. Specifične površine su u skladu s veličinama kristalita, no tako male razlike između njih pokazuju kako dopiranje nema značajan utjecaj na specifičnu površinu. Ipak, dobivene su prilično velike specifične površine što bi trebalo biti korisno za površinsku adsorpciju tijekom katalitičke reakcije. Kao i kod specifične površine, kod raspodjele veličina pora, koja je prikazana na Slici 26, nije primijećeno značajno odstupanje. Prosječne veličine pora za čisti uzorak CeO_2 i uzorke dopirane bakrom i manganom iznose redom 2.5, 2.6 i 2.7 nm.

Poznato je da cerijev (IV) oksid katalizira reakciju oksidacije toluena [55], stoga je toluen uzet kao model hlapljivog organskog spoja, a pripravljeni uzorci su testirani kao katalizatori za njegovu oksidaciju. Slika 27 prikazuje katalitičku aktivnost CeO_2 dopiranog s različitim prijelaznim metalima u ovisnosti o reakcijskoj temperaturi. Za usporedbu je uzeta aktivnost čistog CeO_2. Vidljivo je kako su uzorci dopirani s bakrom i manganom najaktivniji te pokazuju povećane konverzije toluene s temperaturom u odnosu na čisti CeO_2. Uzorak s cinkom pokazao je smanjenje aktivnosti u procesu katalize na određenim temperaturama. Konverzija toluena u prisutnosti uzoraka dopiranih sa željezom i niklom nije pokazala značajno odstupanje od čistog CeO_2, dok je aktivnost uzoraka dopiranih s kadmijem, kobaltom i aluminijem bila manja od čistog CeO_2. Katalitička aktivnost povezana je s brojnim faktorima poput sastava, specifične površine, površinskih vakancija kisika te s izloženosti reaktivnom okruženju [11].

Kao što je već spomenuto, uzorci dopirani s bakrom i manganom nisu pokazali značajnu razliku u specifičnim površinama u usporedbi s čistim cerijevim (IV) oksidom. Uzorak dopiran s manganom ima nešto nižu prosječnu veličinu kristalita, dok uzorak dopiran s bakrom ima malo veću prosječnu veličinu kristalita u usporedbi s čistim CeO_2 nakon kalciniranja na 500 °C. Iz tog razloga, moglo bi se reći kako utjecaj broja katalitičkih mjesta na katalitičku aktivnost nije značajan ili ga uopće nema. Nadalje, oba uzorka koja pokazuju povećanu katalitičku aktivnost u odnosu na čisti CeO_2 ne pokazuju dodatne faze metalnog

oksida, dok je treći uzorak s cinkom bez identificiranih dodatnih faza pokazao također povećanu katalitičku aktivnost, no samo na određenim temperaturama. Kao što je spomenuto ranije, tvrdnja o finim oksidima na površini čestica CeO_2 je isključena, jer bi navedene čestice vjerojatno bile detektirane rendgenskom difrakcijom nakon 2 h termičke obrade na 500 °C. Jedina tvrdnja koja se čini vjerojatna jest ugrađivanje bakra, mangana i cinka u kristalnu rešetku CeO_2, pri čemu dolazi do nastanka vakancija kisika. Ugradnja navedenih prijelaznih metala s valencijom manjom od 4 u kristalnu rešetku CeO_2 stvara, uz već postojeće intrinzične, i ekstrinzične vakancije kisika [29]. Defekti poput vakancija kisika nastaju kroz cijelu kristalnu rešetku, no za katalitičku aktivnost najvažniji su površinski defekti. Iz tog razloga, poboljšana katalitička aktivnost uzoraka dopiranih s manganom, bakrom i cinkom može se pripisati kisikovim vakancijama koje djeluju kao katalitički aktivna mjesta [56]. Brojni autori izvještavaju o vrlo jakom pozitivnom utjecaju dopiranja cerijeva (IV) oksida s bakrom i manganom na katalitičku učinkovitost za različite procese [8], [11], [45], [56].

S druge strane, uzorci dopirani s kadmijem i kobaltom koji su pokazali su vrlo slabu katalitičku aktivnost, imali su najveću prosječnu veličinu kristalita. Uzorak dopiran niklom treći je po redu po prosječnoj veličini kristalita u skupini dopiranih uzoraka. I ovaj je uzorak pokazao smanjenu katalitičku aktivnost u odnosu na čisti CeO_2, no ne toliko značajno poput uzoraka dopiranih s kadmijem, kobaltom i aluminijem. Iz dobivenih rezultata se može reći kako smanjenje specifične površine s porastom veličine kristalita uistinu utječe na smanjenu katalitičku aktivnost. Dodatni faktor za koji se može reći da utječe na smanjenu katalitičku aktivnost je pojava neaktivnih oksida prijelaznih metala. Osim što pukom prisutnošću "razrjeđuju" uzorak CeO_2, također smanjuju i ukupnu specifičnu površinu.

6 Zaključak

Uzorci čistog cerijevog (IV) oksida i dopiranog CeO_2 s manganom, željezom, kobaltom, niklom, bakrom, cinkom, aluminijem i kadmijem pripravljeni su hidrotermalnom sintezom i potom ispitivani različitim metodama analize. Utvrđeno je kako su se tijekom hidrotermalne sinteze mangan, bakar i cink u potpunosti ugradili u kristalnu rešetku CeO_2 formirajući pritom čvrstu otopinu, dok se za ostale prijelazne metale javljaju sekundarne kristalne faze. Pojava sekundarnih faza jasno ukazuje na to kako se dio ili cjelokupna količina metala dopanda nije ugradila u kristalnu rešetku CeO_2. Dok hidrotermalna sinteza omogućava pripravu vrlo malih kristalita veličine 3 - 5 nm, prisutnost stranog iona izaziva povećanje veličine kristalita CeO_2. Primijećen je negativan utjecaj kobalta i nikla na otpornost sinteriranju. Smanjenje kristalne rešetke u odnosu na makrokristalni CeO_2 za sve termički obrađene uzorke pripisano je uklanjanju površinskog naprezanja uslijed kalciniranja. Za uzorke dopirane željezom i manganom, čiji je parametar jedinične ćelije manji nego kod čistog CeO_2, smanjenje kristalne rešetke se objašnjava razlikom u ionskim radijusima između iona dopanda i Ce^{4+} iona. U ostalim dopiranim uzorcima povećanje parametra jedinične ćelije u usporedbi s čistim CeO_2 događa se zbog vakancija kisika koje su nastale uslijed kompenzacije neuravnoteženog naboja zbog aliovalentnog dopiranja. Veličine kristalita dobivene preko Scherrerove formule odgovaraju veličinama kritalita dobivenim korištenjem transmisijske elektronske mikroskopije. Nanočestice čistog CeO_2 i CeO_2 dopiranog s bakrom pokazuju međuplošne udaljenosti karakteristične za (200) ravnine kubičnog CeO_2. Čisti CeO_2 i uzorci CeO_2 dopirani s bakrom i manganom pokazuju slične adsorpcijske desorpcijske izoterme tipa IV s petljom histereze tipa H3. Specifična površina za sva tri uzorka također je sličnih vrijednosti i kreće se između 194 i 206 $m^2\ g^{-1}$. Katalitička aktivnost dobivenih uzoraka ispitana je na procesu oksidacije toluena, a rezultati pokazuju kako dopiranje s bakrom i manganom i nešto manje s cinkom poboljšava katalitičku aktivnost cerijeva (IV) oksida. Poboljšanje katalitičke aktivnosti CeO_2 dopiranog s bakrom, manganom i cinkom pripisano je vakancijama kisika koje poprimaju ulogu katalitičkih aktivnih mjesta.

7 Popis simbola

λ – valna duljina, nm

θ – Braggov kut, °

$\beta_{1/2}$ – puna širina na polovici difrakcijskog maksimuma, °

d – prosječna veličina nanokristalita, nm

k – konstanta koja ovisi o obliku kristalita

a – parametar jedinične ćelije, Å

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (*engl. Fourier transmission infrared spectroscopy*)

EDX / EDS – energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija (*engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

HR TEM – visokorezolucijska transmisijska elektronska mikroskopija (*engl. High resolution - transmission electron microscopy*)

EELS – spektroskopija gubitka energije elektrona (engl. *Electron energy loss spectroscopy*)

XRD – rendgenska difrakcija (*engl. X-ray diffraction*)

TWC – katalizator s trostrukim djelovanjem (*engl. Three way catalyst*)

VOC – hlapljivi organski spojevi (*engl. Volatile organic compounds*)

SOFC – gorivni članci s čvrstim oksidima kao elektrolitima (*engl. Solid oxide fuel cell*)

FCC – plošno centrirana kubična ćelija (*engl. Face centred cubic cell*)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (*engl. World health organisation)*

BET – Brunauer Emmet Teller metoda određivanja specifične površine

BJH – Barrett – Joyner – Halenda metoda određivanja raspodjele veličina pora

ICDD – internacionalna baza difrakcijskih podataka (*engl. International Center for Diffraction Data*)

8 Literatura

1. Wu, Z. and Overbury, S.H. eds., Catalysis by materials with well-defined structures, Academic Press, 2015.
2. World Health Organization, and UNAIDS, Air quality guidelines: global update 2005. World Health Organization, 2006.
3. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Vjezba_1-_Kataliticka_oksidacija_toluena_2016-v3 (pristup 10. srpnja 2017.)
4. Yao, X., Yang, X., Yu, R., Xu, P., Chen, J. and Xing, X., Controlled synthesis and properties of porous Cu/CeO 2 microspheres, Materials Research Bulletin, 61 (2015) 22-25.
5. Aranda, A., Agouram, S., López, J.M., Mastral, A.M., Sellick, D.R., Solsona, B., Taylor, S.H. and García, T., Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene, Applied Catalysis B: Environmental,127 (2012) 77-88.
6. Si, R., Raitano, J., Yi, N., Zhang, L., Chan, S.W. and Flytzani-Stephanopoulos, M., Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu–CeO_2 catalysts, Catalysis today, 180 (2012) 68-80.
7. Trovarelli, A., Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO_2, In Catalysis by Ceria and Related Materials, World Scientific , (2002) 15-50.
8. Zhang, D., Qian, Y., Shi, L., Mai, H., Gao, R., Zhang, J., Yu, W. and Cao, W., Cu-doped CeO_2 spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, Catalysis Communications, 26 (2012) 164-168.
9. Singh, K., Nowotny, J. and Thangadurai, V., Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, Chemical Society Reviews,42 (2013) 1961-1972.
10. Gao, P., Kang, Z., Fu, W., Wang, W., Bai, X. and Wang, E., Electrically driven redox process in cerium oxides, Journal of the American Chemical Society,132 (2010) 4197-4201.
11. Liu, L., Shi, J., Zhang, X. and Liu, J., Flower-Like Mn-Doped CeO_2 Microstructures: Synthesis, Characterizations, and Catalytic Properties. Journal of Chemistry, 2015.

12. Gernhart, Z.C., Marin, C.M., Burke, J.J., Sonnenfeld, K.O. and Cheung, C.L., Additive - Free Synthesis of Cerium Oxide Nanorods with Reaction Temperature - Tunable Aspect Ratios, Journal of the American Ceramic Society, 98 (2015) 39-43.
13. Kundakovic, L. and Flytzani-Stephanopoulos, M., Cu-and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation, Journal of Catalysis, 179 (1998) 203-221.
14. Byrappa, K., Adschiri, T., Hydrothermal technology for nanotechnology, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53 (2007) 117-166.
15. Guliš, M., Hidrotermalna sinteza i karakterizacija nanočestica cerijeva (IV) oksida, 2016.
16. https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds (pristup 19. kolovoza 2017.)
17. Lamonier, J.F., Catalytic removal of volatile organic compounds, 2016.
18. http://atoc.colorado.edu/~toohey/monitor.pdf (pristup 19. kolovoza 2017.)
19. Balzer, R., Probst, L.F.D., Drago, V., Schreiner, W.H. and Fajardo, H.V., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on γ-Al_2O_3-CeO_2, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (2014) 757-769.
20. Zrnčević, S. Catalysis and catalysts, Hinus, Zagreb, 2005.
21. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today, 41 (1998) 207-219.
22. Tomašić, V., Rogošić, M., Kurajica, S., Matijaščić, M., Equipment catalogue, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, 2007.
23. Klug, H.P. and Alexander, L.E., X-ray diffraction procedures (Vol. 2), New York: Wiley, 1954.
24. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/RDIM08Kvalitativna%5B10%5D.pdf (pristup 20. kolovoza 2017.)
25. Holland, T.J.B. and Redfern, S.A.T., Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics, Mineralogical Magazine, 61 (1997) 65-77.
26. http://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds (pristup 11. kolovoza 2017.)
27. Schneider, C.A., Rasband, W.S. and Eliceiri, K.W., NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nature methods, 9 (2012) 671-675.
28. http://www.eels.info/about/overview (pristup 20. kolovoza 2017.)

29. Dziembaj, R., Molenda, M., Chmielarz, L., Zaitz, M.M., Piwowarska, Z. and Rafalska-Łasocha, A., Optimization of Cu doped ceria nanoparticles as catalysts for low-temperature methanol and ethylene total oxidation, Catalysis today, 169 (2011) 112-117.
30. Arul, N.S., Mangalaraj, D., Chen, P.C., Ponpandian, N., Meena, P. and Masuda, Y., Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped CeO_2 nanorods, Journal of sol-gel science and technology, 64 (2012) 515-523.
31. Qiu, N., Zhang, J. and Wu, Z., Peculiar surface–interface properties of nanocrystalline ceria–cobalt oxides with enhanced oxygen storage capacity, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) 22659-22664.
32. Phokha, S., Pinitsoontorn, S. and Maensiri, S., Structure and magnetic properties of monodisperse Fe^{3+}-doped CeO_2 nanospheres, Nano-Micro Letters, 5 (2013) 223-233.
33. Govindarajan, D., Nithya, C. K., Zinc doped cerium oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, International Journal of Current Research, 7 (2015) 13922-13926.
34. Dikmen, S., Shuk, P., Greenblatt, M.,Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ solid solutions, Solid State Ionics 126 (1999) 89–95.
35. Ramasamy, V., Vijayalakshmi, G., Synthesis, characterization and tuning of visible region absorption ability of cadmium doped ceria quantum dots, J Mater Sci: Mater Electron 27 (2016) 4723–4735.
36. Deus, R.C., Cortés, J.A., Ramirez, M.A., Ponce, M.A., Andres, J., Rocha, L.S.R., Longo, E. and Simoes, A.Z., Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content, Materials Research Bulletin, 70 (2015) 416-423.
37. Hayashi, H., Hakuta,Y., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, Materials, 3 (2010) 3794-3817.
38. Byrappa, K. and Yoshimura, M., Handbook of hydrothermal technology. William Andrew, 2012.
39. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H., Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO_2 catalysts for the selective oxidation of CO, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 87–93.
40. Ghosh, M., Karmakar, D, Gadkari, S. C., Gupta, S. K., Basu, S., Jha, S. N., Bhattacharyya, D., Effect of size and aspect ratio on structural parameters and

evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75 (2014) 543-549.

41. Diehm, P. M., Agoston, P., Albe, K., Size-dependent lattice expansion in nanoparticles: reality or anomaly?, Chemphyschem, 13 (2012) 2443-2454.
42. Yang, L., Li, L., Zhao, M., Fu, C., Li, G., Is there lattice contraction in multicomponent metal oxides? Case study for $GdVO_4:Eu^{3+}$ nanoparticles, Nanotechnology, 24 (2013) 305701.
43. Kellici, S., Gong, K., Lin, T., Brown, S., Clark, R.J., Vickers, M., Cockcroft, J.K., Middelkoop, V., Barnes, P., Perkins, J.M. and Tighe, C.J., High-throughput continuous hydrothermal flow synthesis of Zn–Ce oxides: unprecedented solubility of Zn in the nanoparticle fluorite lattice, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368 (2010) 4331-4349.
44. Tan, J., Zhang, W., Lv, Y.-H., Xia, A.-L., Facile Preparation of Mn-doped CeO_2 Submicrorods by Composite-Hydroxide-Salt-Mediated Approach and Their Magnetic Property, Materials Research, 16 (2013) 689-694.
45. Zhang, P., Lu, H., Zhou, Y., Zhang, L., Wu, Z., Yang, S., Shi, H., Zhu, Q., Chen, Y. and Dai, S., Mesoporous MnCeOx solid solutions for low temperature and selective oxidation of hydrocarbons, Nature communications, 6 (2015).
46. Xian, C., Wang, S., Sun, C., Li, H., Chan, S. and Chen, L., Effect of Ni doping on the catalytic properties of nanostructured peony-like CeO_2, Chinese Journal of Catalysis, 2 (2015) 305-312.
47. Tan, Q., Du, C., Sun, Y., Du, L., Yin, G. and Gao, Y., Nickel-doped ceria nanoparticles for promoting catalytic activity of Pt/C for ethanol electrooxidation, Journal of Power Sources, 263 (2014) 310-314.
48. Dos Santos, M.L., Lima, R.C., Riccardi, C.S., Tranquilin, R.L., Bueno, P.R., Varela, J.A. and Longo, E., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. Materials Letters, 62 (2008) 4509-4511.
49. Rodríguez-Reinoso, F., McEnaney, B., Rouquerol, J. and Unger, K.K., Characterization of Porous Solids VI: Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI), Allicante, Spain, 2002..
50. Liu, Y.H., Zuo, J.C., Ren, X.F. and Yong, L., Synthesis and character of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles by the precipitation method, Metalurgija, 53 (2014) 463-465.

51. Chen, L., Wang, S., Zhou, J., Shen, Y., Zhao, Y. and Ma, X., Dimethyl synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO_2 versus over ZrO_2: comparison of mechanisms, RSC Advances, 4 (2014) 30968-30975.
52. Kamimura, Y., Shimomura, M., Endo, A., Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture, J. Colloid Interface Sci., 436 (2014) 52-62.
53. Menon, U., Poelman, H., Bliznuk, V., Galvita, V.V., Poelman, D. and Marin, G.B., Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO CeO_2/Al_2O_3, Journal of catalysis, 295 (2012) 91-103.
54. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K.S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
55. Duplančić, M., Kurajica, S., Tomašić, V., Minga, I., Catalytic oxydation of toluene on hydrothermally prepared ceria nanocrystals, Chemical and Biochemical Engineering Quaterly, in press
56. Yang, F., Wei, J., Liu, W., Guo, J., Yang, Y., Copper doped ceria nanospheres: surface defects promoted catalytic activity and a versatile approach, J. Mater. Chem.A., 2 (2014) 5662-5667.

9 Životopis

[redacted] Pohađala sam osnovnu školu “Rude” u Rudama te gimnaziju “Antun Gustav Matoš” u Samoboru gdje sam i maturirala. Preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisala sam 2011. godine, a 2015. godine obranila sam završni rad „Sinteza nanočestica zlata mikroemulzijskom tehnikom“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice i neposrednim vodstvom dr. sc. Marijana Gotića. Stručnu praksu i završni rad radila sam u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sintezu novih materijala na Institutu “Ruđer Bošković” u Zagrebu. Suradnja s dr. sc. Marijanom Gotićem i dr. sc. Tanjom Jurkin na Institutu „Ruđer Bošković“ rezultirala je koautorstvom članka „Synthesis of gold nanoparticles under highly oxidizing conditions“ koji je objavljen u časopisu Gold Bulletin te koautorstvom postera koji je prezentiran na međunarodnoj konferenciji 13th Symposium on Radiation Chemistry - Balatonalmadi. Akademske godine 2015./2016. upisala sam prvu godinu diplomskog studija Primijenjene kemije, modul specifični materijali i napredne tehnologije. Iste akademske godine, dobila sam Rektorovu nagradu za individualni znanstveni rad pod nazivom Hidrotermalna sinteza i karakterizacija nanočestica cerijeva (IV) oksida. Rad je izrađen pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Stanislava Kurajice na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, a također sam ga predstavljala na 3. Simpoziju studenata kemičara koji organizira Kemijski odsjek Prirodoslovno - matematičkog fakulteta u Zagrebu. Nastavak rada na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale rezultirao je koautorstvom članka „High Surface Area Ceria Nanoparticles via Hydrothermal Synthesis Experiment Design“ koji je objavljen u časopisu Journal of Nanomaterials. Istraživanje je bilo prezentirano posterom na MATRIB 2016 – Materials, Tribology, Recycling konferenciji s međunarodnom recenzijom. Stručnu praksu preko Erasmus + programa na diplomskom studiju odradila sam na Institutu „Jožef Stefan“ u Ljubljani na Zavodu za elektronsku keramiku pod vodstvom asst. prof. dr. Andreje Benčan Golob u razdoblju od tri mjeseca. Godine 2016. dobitnica sam stipendije grada Samobora prema kriteriju izvrsnosti.

Osim bavljenja znanstvenim radom, od 2010. godine pjevam u vokalno-umjetničkom ansamblu „Singrlice“ čiji je rad nagrađen prestižnom hrvatskom glazbenom nagradom Porin; 2011. i 2017. godine u kategoriji za najbolji etno album godine.