

Sinteza CeO₂ dopiranog sa Zr metodom sagorijevanja

Bach-Rojecky, Helena

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:176790>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Bach-Rojecky

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Bach-Rojecky

SINTEZA CeO₂ DOPIRANOG SA Zr METODOM SAGORIJEVANJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Mužina

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

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

dr. sc. Marina Duplančić

Zamjena: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, rujan 2022.

Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici koji me zanimljivim predavanjima zainteresirao za nanomaterijale i nanotehnologiju. Hvala na izvrsnom mentorstvu, izboru vrlo zanimljive teme, stručnim savjetima i podršci te ukazanom povjerenju!

Hvala neposrednoj voditeljici rada dr. sc. Katarini Mužina na svojoj pomoći prilikom provođenja eksperimentalnog dijela rada i samog pisanja, na smijehu i suzama (od smijanja) te na pronalasku stručne riječi za „flafasto“!

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale stoga zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda na strpljenju i razumijevanju te ugodnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela!

Hvala dr. sc. Marini Duplančić na pomoći pri provođenju katalitičkih testova.

Hvala mojim bližnjima na bezuvjetnoj podršci, savjetima, razumijevanju i ljubavi. Bez vas ovo ne bi bilo moguće!

SAŽETAK

Cerijev (IV) oksid dopiran cirkonijem obećavajući je katalitički materijal opsežno istražen i korišten u katalitičkim konverterima s trostrukim djelovanjem, oksidaciji hlapivih organskih spojeva (VOCs), gorivnim člancima s čvrstim oksidom kao elektrolitom itd. Ovako širok interes ovaj materijal zahvaljuje svom visokom kapacitetu skladištenja i otpuštanja kisika, dobrim redukcijskim svojstvima i toplinskoj stabilnosti. U ovom radu su čiste i cirkonijem dopirane nanočestice ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, gdje je $x = 0, 0,1, 0,2$ i $0,3$) pripravljene metodom sagorijevanja koristeći glicin kao gorivo te cerijeve i cirkonijske nitratske soli kao oksidans. Dobiveni prašci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA-TGA) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Katalitička aktivnost pripremljenih nanokatalizatora ispitana je u procesu oksidacije VOC. Temperatura sagorijevanja se povećavala s povećanjem udjela cirkonija u uzorcima. Na difraktogramima svih uzoraka uočljivi samo difrakcijski pikovi za cerijev oksid. Veličine kristalita kreću se u rasponu 25,2 do 11,7 nm i ne mijenjaju se značajno nakon toplinske obrade na 500 °C u trajanju od 2 sata, što ukazuje na dobru toplinsku stabilnost pripremljenih uzoraka. SEM analiza je pokazala da su dobiveni uzorci vrlo porozni. Uzorak cerijevog oksida s 10 mol. % Zr pokazao je najbolju katalitičku aktivnost u procesu oksidacije VOC.

Ključne riječi: cerijev(IV) oksid, cirkonij, sinteza sagorijevanjem, kataliza

SUMMARY

Zirconium doped ceria is a promising catalytic material extensively researched and used in three way catalytic converters, oxidation of volatile organic compounds (VOCs), solid oxide fuel cells etc. Such wide interest this material owns to its high oxygen storage and release capacity, high reduction properties and thermal stability. In this work, pure and zirconium doped ceria nanoparticles ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$, where $x = 0, 0,1, 0,2$ and $0,3$) were prepared by combustion synthesis using glyceneas fuel and cerium and zirconium nitrates as oxidants. The obtained powders were characterized using X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TGA), as well as scanning electron microscope (SEM). The catalytic activity of the prepared nanocatalysts was tested in the VOCs oxidation process. The combustion temperature increased with the increase of zirconium content in the samples. XRD patterns show solely ceria diffraction peaks. The crystallite sizes are in range from 25,2 to 11,7 nm, and they do not change significantly after thermal treatment at 500 °C for 2 hours, indicating good thermal stability of the prepared samples. SEM analysis showed that the obtained samples are very porous. The ceria sample with 10 mol. % of zirconium exhibited the best catalytic activity in the VOCs oxidation process.

Keywords: ceria, zirconium, combustion synthesis, catalysts

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Cerijev (IV) oksid	2
2.2. Cirkonij	3
2.3. Dopiranje cerijevog (IV) oksida	4
2.4. Sinteza metodom sagorijevanja	5
3. EKSPERIMENTALNI DIO	7
3.1. Priprema uzoraka	7
3.2. Metode karakterizacije dobivenih uzoraka	8
3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu	8
3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	9
3.2.3. Simultana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza	10
3.2.4. Pretražni elektronski mikroskop	11
3.2.5. Katalitička oksidacija	12
4. REZULTATI	13
4.1. Temperaturni profil	13
4.2. Neobrađeni uzorci	14
4.2.1. XRD neobrađenih uzoraka	14
4.2.2. FTIR neobrađenih uzoraka	16
4.2.3. DTA/TGA analiza	17
4.2.4. SEM	18
4.3. Termički obrađeni uzorci	19
4.3.1. XRD obrađenih uzoraka	19
4.3.2. FTIR obrađenih uzoraka	21
4.3.3. Katalitička oksidacija	22

5. RASPRAVA	25
5.1. Temperaturni profil	25
5.2. XRD	25
5.3. FTIR	27
5.4. DTA-TGA	27
5.5. SEM	28
5.6. Katalitička oksidacija	28
6. ZAKLJUČAK	30
7. POPIS KRATICA I SIMBOLA	31
8. LITERATURA	33

1. UVOD

Nanomaterijali, u odnosu na ekvivalentne makromaterijale, imaju brojne prednosti te šire područje primjene. Kataliza se ističe kao područje u kojem su specifična površina (engl. *specific surface area*, SSA) i pojačana reaktivnost nanočestica od najveće važnosti. Problem je, međutim, što većina katalitičkih reakcija zahtijeva određenu količinu energije (posebno topline). Same nanočestice imaju tendenciju aglomeracije i agregiranja zbog visokog omjera broja atoma na površini i unutrašnjosti čestice te neostvarenih kemijskih veza atoma na površini, dok povišenje temperature potiče sinteriranje i rast zrna. Zbog toga dolazi do povećanja veličine nanočestica uz istovremeno smanjenje specifične površine i broja katalitički aktivnih mjesta, odnosno pogoršanja povoljnih katalitičkih svojstava nanočestica. Moderna katalitička istraživanja se usmjeravaju na pripremu nanokatalizatora koji su toplinski stabilni, aktivni na nižim temperaturama i pristupačni cijenom. [1]

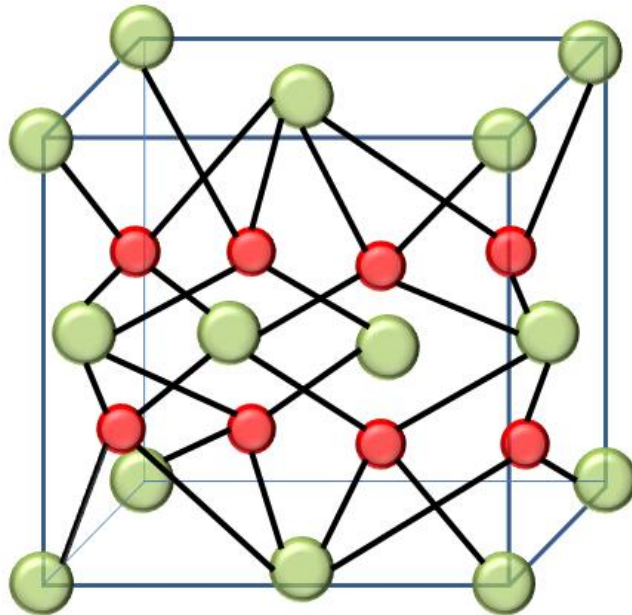
Cerijev(IV) oksid (CeO_2) se tijekom godina istaknuo kao dobar katalitički materijal zbog odličnih karakteristika, od kojih je najbitniji visoki kapacitet skladištenja i oslobađanja kisika zbog brze reverzibilne redoks reakcije između Ce^{4+} i Ce^{3+} iona unutar kristalne rešetke. Kada se Ce^{4+} reducira u Ce^{3+} , kisik se oslobađa iz kristalne strukture CeO_2 kao kompenzacijski učinak i dolazi do stvaranja vakancija kisika, dok sama struktura fluorita ostaje netaknuta. Vakancije kisika mogu se tada slobodno kretati kroz kristalnu rešetku ili se popuniti molekulama kisika iz zraka, pri čemu dolazi do oksidacije Ce^{3+} u Ce^{4+} . Primjena CeO_2 se uglavnom temelji na spomenutom svojstvu te ovaj materijal djeluje kao stabilizator, promotor i kokatalizator, a primjeri su: gorivni članci sa čvrstim oksidima, pseudokondenzatori, kemijski senzori, reakcija pretvorbe vodenog plina, oksidacija hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOCs), oksidacija čađe te katalitički konverteri s trostrukim djelovanjem (engl. *three-way catalyst*, TWC) za uklanjanje toksičnih tvari iz ispušnih plinova automobila. [1, 2]

Kako bi se svojstva CeO_2 poboljšala, a primjena proširila, moguće je u rešetku uvesti druge elemente, odnosno dopirati je. Dopiranje cirkonija (Zr) u rešetku cerijeva oksida ima može uzrokovati promjene kristalne rešetke, povećanu koncentraciju slobodnog kisika u unutrašnjosti i/ili na površini te poboljšati mobilnost kisika. Također, dopiranje Zr može dovesti do smanjenja energije formiranja (E_f) vakancija kisika, čak i uz vrlo malu količinu dopanta. Sukladno tome, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ se široko koristi u katalizi, u reakcijama kao što su organska razgradnja, oksidacija CO i redukcija NO_x . [3]

2. OPĆI DIO

2.1. Cerijev (IV) oksid

Cerijev (IV) oksid (CeO_2) jedan je od najvažnijih oksida rijetkih zemalja. Tipično kristalizira u fluoritnoj strukturi s plošno centriranom kubičnom rešetkom (slika 1). Parametar rešetke raste linearno s povećanjem koncentracije Ce^{3+} zbog njegovog većeg ionskog radijusa (1,143 Å) od ionskog radijusa Ce^{4+} (0,97 Å). Zadržava svoju kristalnu strukturu u širokom rasponu nestehiometrije kisika, odnosno stupnja redukcije. Doseg nestehiometrije ovisi i o parcijalnom tlaku kisika i o temperaturi. Veći stupanj redukcije rezultira većim udjelom kisikovih vakancija u strukturi nestehiometrijskog oksida, a zbog nestehiometrije dolazi do izobličenja fluoritne strukture. Zabilježene su faze s uređenim rasporedom kisikovih vakancija, kao što su Ce_6O_{11} , $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ i Ce_7O_{12} . [4]



Slika 1. Plošno centrirana kubična rešetka cerijevog (IV) oksida, gdje zelene kuglice predstavljaju Ce^{4+} , a crvene O^{2-}

CeO_2 nalazi primjenu u raznim područjima: gorivni članci s čvrstim oksidom kao elektrolitom, izolatori, materijali s visokim indeksom loma, UV filteri, materijali za poliranje, senzori plina, itd. Najvažniju primjenu nalazi u katalizi kao katalizator, promotor katalizatora ili nosač katalizatora, a najčešće se nalazi u automobilskim katalizatorima. [5]

Cerijev (IV) oksid koristan je zbog izvrsnog svojstva puferiranja kisika uzrokovanog visokom tolerancijom na reverzibilne cikluse oksidacije/redukcije bez narušavanja strukture fluoritne rešetke. Brojna se svojstva CeO_2 mijenjaju kada se sintetizira u obliku nanočestica, primjerice parametri jedinične ćelije, zabranjena zona (dolazi do plavog pomaka) i elektronska vodljivost. Dobivanje velike površine povećanjem poroznosti ili smanjenjem veličine čestica od primarne je važnosti u heterogenoj katalizi. Za dobivanje CeO_2 s velikom specifičnom površinom koriste se različite metode sinteze, kao što su: hidrotermalna metoda, piroliza, termodekompozicija, sagorijevanje, mehanokemijske metode, sol-gel metode, sonokemijske metode i druge. [5]

Kako bi se povećala temperaturna stabilnost i sposobnost pohranjivanja i oslobađanja kisika tijekom rada, u kubičnu strukturu cerijevog oksida uvode se drugi ioni kao što su Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} i Zr^{4+} . Redoks i katalitička svojstva CeO_2 i njegovih kompozitnih oksida uglavnom ovise o: veličini čestica, modificiranju faze, strukturnim defektima i kemijskoj nestehiometriji. Općenito, smanjenje veličine čestica katalizatora rezultira povećanjem površine i promjenom njegove morfologije, čime se osigurava veći broj reaktivnijih rubnih mjesta. [6]

2.2. Cirkonij

Cirkonij (Zr) je prijelazni metal 4. skupine, a odlikuju ga šesterokutna kristalna struktura i sivkasta boja. Čini 0,025 % Zemljine kore, a u prirodi ga nije moguće pronaći u čistom stanju već kao rude: cirkon, ZrSiO_4 i badeleit, ZrO_2 . [7, 8]

Cirkonijev (IV) oksid (ZrO_2) je polimorfan materijal i javlja se u tri oblika: monoklinskom, tetragonalnskom i kubičnom. Monoklinska faza je stabilna na sobnoj temperaturi do 1170 °C, tetragonska na temperaturama 1170-2370 °C, a kubična na preko 2370 °C. [8]

Neke od karakteristika cirkonijevog oksida su: visoka otpornost na lom, toplinsko širenje slično kao kod lijevanog željeza, izuzetno visoka čvrstoća na savijanje i vlačna čvrstoća, visoka otpornost na habanje i koroziju, niska toplinska vodljivost, vodljivost iona kisika i vrlo dobra tribološka svojstva. Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, kemijske inertnosti, stabilnosti pri visokim temperaturama, otpornosti na koroziju i visoke kvalitete, ZrO_2 ima brojne primjene. Nalazi se kao sastavni dio pigmenata, premaza, keramike, elektronike, pa do različitih vatrostalnih i medicinskih proizvoda. [9, 10] Neke od tipičnih primjena ZrO_2 uključuju kalupe za ekstruziju vrućeg metala, senzore kisika, membrane u gorivnim člancima i brtve brodskih pumpi. [9, 10]

2.3. Dopiranje cerijevog (IV) oksida

Brojni elementi ugrađeni su kao dodaci u CeO_2 kako bi se poboljšala svojstva, a istražena je djelomična supstitucija cerija aliovalentnim ili izovalentnim elementima. Meng i sur. [11] istaknuli su da je mali ionski radijus za dvovalentne, trovalentne i četverovalentne dopante koristan za promicanje oslobođene količine kisika. Nadalje, dopanti visoke valencije također povećavaju stupanj redukcije. Dopant s visokom valentnošću i malim ionskim radijusom pogoduje smanjenju veličine čestica dopiranog CeO_2 . Ce-O veze nastale oko dopanta s malim ionskim radijusom i visokom valentnošću moguće je lakše prekinuti. To je uzrokovano Coulombovim silama koje izazivaju privlačenje između kisikovih iona i kationa dopanta, što je proporcionalno nabojima i obrnuto od kationskog ionskog radijusa. Korištenje tetravalentnih kationa s ionskim radijusom manjim od Ce^{4+} kao dopanata, može povećati termokemijske performanse CeO_2 . Njihov mali ionski radijus omogućava smanjenje barijere za difuziju kisika i olakšava stvaranje vakancija, čime se povećava nastajanje O_2 . Temperatura početka redukcije CeO_2 dopirane tetravalentnim kationom niža je u odnosu na čistu ceriju. Ugradnja tetravalentnih kationa u cerijev oksid pogoduje stvaranju vakancija aktivnog kisika. [4]

Čvrsta otopina $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ima kubičnu strukturu fluorita, pri velikom udjelu CeO_2 ($x \leq 0,15$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ne pojavljuju se druge faze. Stupanj redukcije CeO_2 dopiranog sa Zr se povećava s povećanjem koncentracije Zr. Poboljšanje stupnja redukcije posljedica je poboljšane pokretljivosti kisika uzrokovane distorzijom rešetke i kisikovih vakancija zbog ugradnje Zr dopanta. Zr-O veze su napregnute zbog istežanja i na taj način pohranjuju energiju koja se oslobađa sa stvaranjem vakancija kisika tijekom redukcije. Anioni kisika uz dopantni centar pokazuju znatno niže energije redukcije (za 0,6 eV) i veća odstupanja od ravnotežnih položaja u kristalnoj strukturi. Vakancije se lakše stvaraju u blizini Zr centara, stoga oni mogu poslužiti kao nukleacijski centri za njihovo grupiranje. Elektroni preostali nakon otpuštanja kisika lokalizirani su na dva Ce^{4+} kationa koji se nalaze u susjedstvu vakancije, što rezultira njihovom redukcijom. [4] Kisikova vakancija nalazi se u blizini dva povezana Ce^{3+} što je dokazano pretražnom tunelirajućom mikroskopijom. [12]

Vakancije kisika mogu biti jednostruke, dvostruke i višestruke, smještene na bilo kojoj površini. S termodinamičkog stajališta, ugradnja Zr u CeO_2 dovodi do smanjenja parcijalne molarne entalpije u usporedbi s čistim CeO_2 . [4]

Cerijev oksid dopiran s 10 % Zr ima veću brzinu otpuštanja kisika zbog niže energije aktivacije ovog procesa (162 kJ/mol) u usporedbi s čistim CeO₂ (235 kJ/mol). [13] Jiang i sur. [14] dokazali su da CeO₂ dopiran s Zr⁴⁺ pokazuje najveću brzinu otpuštanja O₂ u usporedbi s CeO₂ dopiranim drugim četverovalentnim ionima (Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Hf⁴⁺). Suprotno tome, ugradnja Zr može imati negativan učinak na brzinu oksidacije. Temperatura potrebna za oksidaciju općenito se snižava, što dovodi do veće temperaturne razlike procesa oksidacije i redukcije, dok se oksidacijski plin mora dovoditi u suvišku. Spora oksidacija CeO₂ dopiranog s Zr objašnjava se termodinamički nepovoljnijom reakcijom nego za CeO₂ zbog smanjenja koncentracije Ce³⁺ iona na površini. [4]

2.4. Sinteza metodom sagorijevanja

Sinteza sagorijevanjem (engl. *combustion synthesis*, CS) ili samopropagirajuća visokotemperaturna sinteza (engl. *self-propagating high temperature synthesis*, SHS) učinkovita je, jeftina metoda za sintezu različitih oksidnih materijala. CS je postala vrlo popularan pristup za pripremu nanomaterijala. Klasifikacija CS procesa općenito se temelji na fizičkoj prirodi početnog reakcijskog medija (prekursora): (i) konvencionalni CS s prekursorima u čvrstom stanju te (ii) SCS (engl. *solution combustion synthesis*) u kojoj je početni reakcijski medij vodena otopina. Općenito, SCS je jednostavan i brz proces, koji uključuje samoodrživu reakciju u homogenoj otopini različitih oksidansa (npr. metalni nitrati) i goriva (npr. urea, glicin, hidrazidi, limunska kiselina). Ovaj proces, uz sintezu oksidnih materijala nanovelikine, omogućuje jednoliku ugradnju malih količina dopantnih iona. Na reakciju utječu priroda organskog kompleksirajućeg agensa, stehiometrija otopine, stabilnost kompleksa metalnih iona i temperatura plamena reakcije sagorijevanja. Ovisno o vrsti prekursora i uvjetima koji se koriste za organizaciju procesa, SCS se može pojaviti ili kao sinteza izgaranjem cjelokupnog volumena (engl. *volume combustion synthesis*, VCS) ili kao način sinteza izgaranjem sloj-po-sloj (engl. *layer per layer*, LPL). U VCS se cijeli reaktivni medij jednoliko zagrijava nekim vanjskim izvorom do temperature sagorijevanja, a reakcija počinje u svakoj točki medija jednoliko, što dovodi do sinteze produkata. [15, 16]

U LPL se reaktivna smjesa lokalno prethodno zagrijava vanjskim izvorom do temperature sagorijevanja te reakcija započinje u zagrijanom sloju. Zatim, "vrući" sloj u kojem je došlo do reakcije predgrijava i pali sljedeći "hladni" sloj i tako se fronta izgaranja širi duž reaktivne smjese, što rezultira stvaranjem željenog krutog produkta. [15, 16]

Gorivo je važna komponenta za pripremu oksida korištenjem SCS. Urea i glicin su najpopularnija i najatraktivnija goriva za proizvodnju visoko ujednačenih kompleksnih oksidnih prahova s precizno kontroliranom stehiometrijom. Proces između glicina i nitrata (engl. *glycene nitrate process*, GNP) se najviše koristi jer je ekološki prihvatljiv. [15]

Maksimalna temperatura sinteze ograničena je termodinamikom razmatranih sustava i kreće se u rasponu od 1500 K do 4000 K. Važno je da nakon sagorijevanja nisu potrebni vanjski izvori topline kako bi se postigla kristalizacija. Stoga CS predstavlja energetski učinkovitu metodu. Brzina promjene temperature u fazi samozapaljenja je vrlo visoka (103-106 K/s), što stvara neobične ekstremno neravnotežne uvjete za sintezu materijala. [16]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

U sintezi CeO₂ dopiranog sa Zr metodom sagorijevanja, kao oksidansi korišteni su cerijev nitrat heksahidrat, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Acros organics, Belgija) i cirkonijev oksinitrat n-hidrat ZrO(NO₃)₂·xH₂O (Reachim, Rusija), dok je glicin, C₂H₅NO₂ (Lach-ner, Češka) korišten kao gorivo.

Pripremljene su smjese koje su sadržavale 0, 10, 20 i 30 mol. % Zr, a ekvivalentni omjer goriva i oksidansa definiran je formulom:

$$\varphi = \frac{n_{\text{glicin}} \sum \text{stehiometrijski koeficijent} \cdot \text{valencija}}{-n_{\text{oksidans}} \sum \text{stehiometrijski koeficijent} \cdot \text{valencija}} \quad (1)$$

Za postizanje stehiometrijske mješavine, potrebno je da je $\varphi=1$ jer se tada oslobađa maksimalna energija.

Tablica 1. Prikaz korištenih masa oksidansa i goriva

	$m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) / \text{g}$
CeO₂	5,4275	0	1,5575
Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂	4,8851	0,3340	1,5202
Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	4,3423	0,6682	1,4597
Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂	3,7995	1,0022	1,4076

Određena količina soli prekursora (Ce(NO₃)₃·6H₂O i ZrO(NO₃)₂·xH₂O) i goriva (C₂H₅NO₂) (tablica 1) stavljena je u porculansku posudu s 10 ml deionizirane vode. Smjesa je miješana na 60 °C pri 200-300 rpm na magnetskoj miješalici s vrućom pločom, sve dok voda nije isparila i smjesa postala tako viskozna da se magnet više nije mogao okretati. Magnet je izvađen, a porculanska posuda sa smjesom je stavljena u pješčanu kupelj u digestoru, temperatura pješčane kupelji postavljena je na temperaturu od 700 °C. Kada je temperatura u smjesi dosegla 100 °C, započelo je praćenje promjene temperature s vremenom pomoću IR pirometra. Dobiveni produkt, krhki porozni materijal, ostavljen je da se hladi, a zatim samljeven u fini prah i pohranjen u zatvorenoj posudi. Provedena je karakterizacija tek pripremljenih uzoraka i uzoraka nakon termičke obrade pri 500 °C u trajanju od 2 sata.



Slika 2. Reakcija sagorijevanja (*lijevo*) i nastali produkt CeO₂ dopiran s 30 mol. % Zr (*desno*)

3.2. Metode karakterizacije dobivenih uzoraka

3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu

Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD) je nedestruktivna tehnika koja daje detaljne informacije o kristalografskoj strukturi, kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima materijala. Moguće ju je koristiti i za precizan izračun napetosti i parametara rešetke te veličine kristalita. Difrakcija i struktura povezani su Braggovim zakonom:

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

Braggova jednačba pokazuje da je kut difrakcije (θ) obrnuto proporcionalan međuplošnoj udaljenosti (d), n je cijeli broj koji predstavlja red difrakcijskog pika, a λ je valna duljina rendgenskog zračenja. [17]

Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (engl. *X-Ray powder diffraction*, XRPD) najčešće je korištena tehnika za dobivanje kristalografske strukture, veličine kristalita preferirane orijentacije u polikristalnim ili praškastim čvrstim uzorcima. [18]

Ovisnost širine difrakcijskog maksimuma o veličini kristalita definirana je Scherrerovom jednadžbom:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (3)$$

gdje je L veličina kristalita u nm, θ je Braggov kut pri kojem se pojavio difrakcijski maksimum u $^\circ$, λ je valna dužina rendgenskog zračenja u nm, K je konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu te poprima vrijednost između 0,88 i 0,99, a B je širina na pola visine difrakcijskog maksimuma nakon korekcije zbog instrumentalnog proširenja u radijanima. Ukoliko je širina difrakcijskog maksimuma utvrđena utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju, B je definiran jednadžbom:

$$B = B_0 - B_i \quad (4)$$

gdje je B_0 opažena širina na pola visine, a B_i proširenje zbog karakteristike instrumenta. [19]

Struktura dobivenih uzoraka nakon sinteze identificirana je rendgenskom difrakcijom praha koristeći Shimadzu XRD 6000 difraktometar (Shimadzu, Japan). Prilikom mjerenja korištena je bakrena katoda, odnosno $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$), napon cijevi od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u rasponu kutova između $10 - 105^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 0,6 s. Parametar jedinične ćelije (a) za uzorke nakon termičke obrade određen je pomoću *UnitCell* programa.

3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) koristi se za identifikaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala korištenjem infracrvene svjetlosti za skeniranje uzoraka. Promjene u karakterističnom uzorku apsorpcijskih vrpca jasno ukazuju na promjenu sastava materijala. FTIR je koristan u identificiranju i karakterizaciji nepoznatih materijala, otkrivanju onečišćenja u materijalu, pronalaženju aditiva i identificiranju razgradnje i oksidacije. Infracrveno zračenje od oko $10\,000\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ šalje se kroz uzorak pri čemu se dio zračenja apsorbira, a dio zračenja prolazi kroz uzorak. Apsorbirano zračenje uzorak pretvara u vibracijsku ili rotacijsku energiju. Rezultirajući signal dobiven na detektoru je spektar, najčešće od ~ 4000 do $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, koji predstavlja jedinstveni molekularni „otisak prsta“ uzorka. [20]

Za analizu sintetiziranih uzoraka korišten je ATR (engl. *attenuated total reflectance*) FTIR Bruker Vertex 70 (Bruker, Njemačka). Uzorci su pritisnuti na dijamantnu prizmu i analizirani u području $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ uz spektralnu rezoluciju od 1 cm^{-1} i 32 prijelaza.

3.2.3. Simultana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) je metoda toplinske analize u kojoj se promjene mase materijala mjeri kao funkcija povećanja temperature (s konstantnom brzinom zagrijavanja) ili kao funkcija vremena (s konstantnom temperaturom i/ili stalnim gubitkom mase). [21]

TGA može pružiti informacije o fizikalnim i kemijskim pojavama, kao što su fazni prijelazi drugog reda, uključujući isparavanje, sublimaciju, apsorpciju i desorpciju ili kemisorpciju, desolvataciju (osobito dehidraciju) i razgradnju. TGA se obično koristi za određivanje odabranih karakteristika materijala koji pokazuju gubitak ili povećanje mase zbog razgradnje, oksidacije ili gubitka hlapljivih tvari (kao što je vlaga). Uobičajene primjene TGA su: (i) karakterizacija materijala analizom karakterističnog tijeka razgradnje; (ii) istraživanja mehanizama razgradnje i kinetike reakcije; (iii) određivanje organskog sadržaja u uzorku; i (iv) određivanje anorganskog sadržaja u uzorku, što može biti korisno za potvrđivanje predviđenih struktura materijala. [21]

Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se sve više koristi u kombinaciji s metodama diferencijalne toplinske analize (engl. *differential thermal analysis*, DTA).

DTA predstavlja tehniku toplinske analize kod koje se kontinuirano prati razlika temperatura uzorka i referentnog materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Promjenom temperature uzorka može doći do endotermnih ili egzotermnih reakcija, a temperaturne promjene koje pritom nastaju bilježe se diferencijalnom metodom. [22]

Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi pozitivan otklon signala, s obzirom da uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije i time njegova temperatura pada u usporedbi s referentnim uzorkom. Obrnuto vrijedi u slučaju egzotermnih promjena s obzirom da uzorak oslobađa toplinu. [23]

DTA-TGA toplinska analiza provedena je korištenjem uređaja Netzsch STA 409C (Netzsch, Njemačka). Za toplinsku je analizu odvagano je ~ 10 mg uzorka koji je zagrijavan uz brzinu zagrijavanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u području od sobne temperature do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz protok zraka od $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ i protok dušika od $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Korund je korišten kao inertni standard.

3.2.4. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscope*, SEM) je jedna od najpopularnijih i široko korištenih tehnika za karakterizaciju nanomaterijala i nanostrukture. SEM je moguće koristiti za karakterizaciju uzoraka rezolucije do nekoliko nanometara, s uvećanjem slike u rasponu od 10 do 300 000 puta. Pomoću SEM-a moguće je odrediti topografiju uzorka, morfologiju uzorka i kristalografske podatke. [24]

SEM stvara sliku detektiranjem niskoenergijskih sekundarnih elektrona koji se emitiraju s površine uzorka zbog ekscitacije primarnom elektronskom zrakom. Kako se snop elektrona pomiče po uzorku, zbog različitosti unutar uzorka, mijenja se broj emitiranih sekundarnih elektrona, odnosno jačina signala, a što je signal jači to će slika biti svjetlija. [25]

Za analizu uzorka korišten je SEM TescanVega III Easyprobe (Tescan, Češka), s volframskim elektronskim topom pri radnom naponu od 10 kV. Uzorci su pričvršćeni na aluminijske nosače uzoraka pomoću dvostrane ugljične vodljive trake te obloženi slojem zlata i paladija uz pomoć Quorum SC 7620 neparivača.

3.2.5. Katalitička oksidacija

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 s plemenitim metalima poput platine i paladija, no kako imaju vrlo visoku cijenu i lošu otpornost prema trovanju, teži se njihovoj 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 imaju manji rizik od trovanja. [26]

Katalitička oksidacija benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (engl. benzene, toluene, ethylbenzene and *o*-xylene, BTEX) 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 korišteni su benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen. 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 (Messer, Njemačka) sadržavala je 51,1 ppm benzena, 51,2 ppm toluena, 48,8 ppm etilbenzena i 51,7 ppm *o*-ksilena u dušiku dok je kao oksidans korišten zrak (SOL Group, Monza, Italija).

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 International, SAD).

Katalitička oksidacija BTEX provedena je pri ukupnom protoku reakcijske smjese od 92 mL min⁻¹ (volumni protok smjese BTEX u dušiku: 80 mL min⁻¹, volumni protok zraka: 12 mL min⁻¹) i rasponu temperatura od 100 do 400 °C. Analiza efluenta provedena je primjenom *on-line* plinske kromatografije s plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *flame ionization detector*, FID) i kolonom RTX-WAX (1 μm).

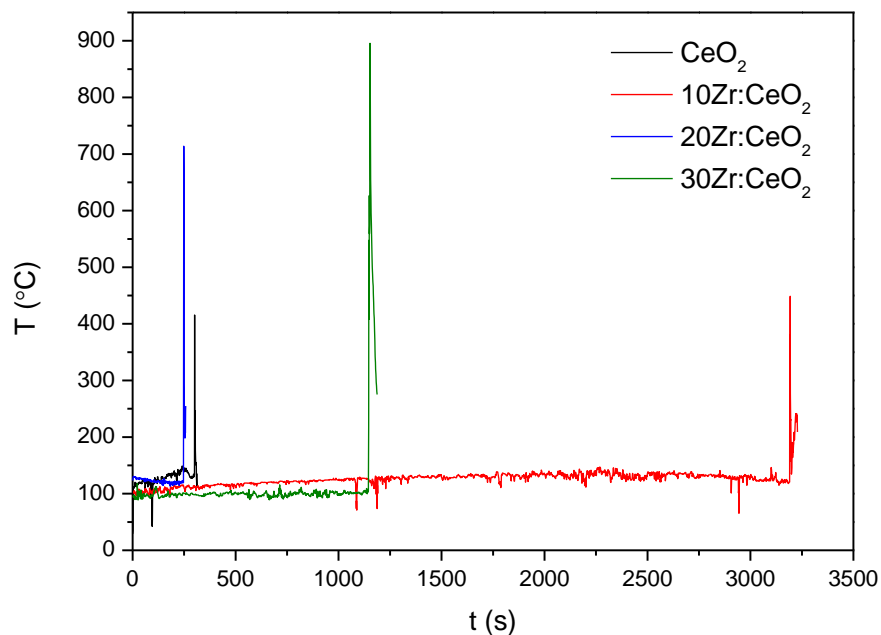
4. REZULTATI

Dobiveni uzorci CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ i $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ analizirani su prije i nakon termičke obrade (žarenja) na $500\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 h.

- Uzorci označeni kao 10Zr: CeO_2 predstavljaju uzorak CeO_2 dopiran s 10 mol. % Zr ($\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$).
- Uzorci označeni kao 20Zr: CeO_2 predstavljaju uzorak CeO_2 dopiran s 20 mol. % Zr ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$).
- Uzorci označeni kao 30Zr: CeO_2 predstavljaju uzorak CeO_2 dopiran s 30 mol. % Zr ($\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$).

4.1. Temperaturni profil

Tijekom sinteze sagorijevanjem praćena je temperatura te su prikazani temperaturni profili (slika 3) kako bi se vidjela maksimalna temperatura pri kojoj dolazi do reakcije (tablica 2).



Slika 3. Temperaturni profili pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO_2

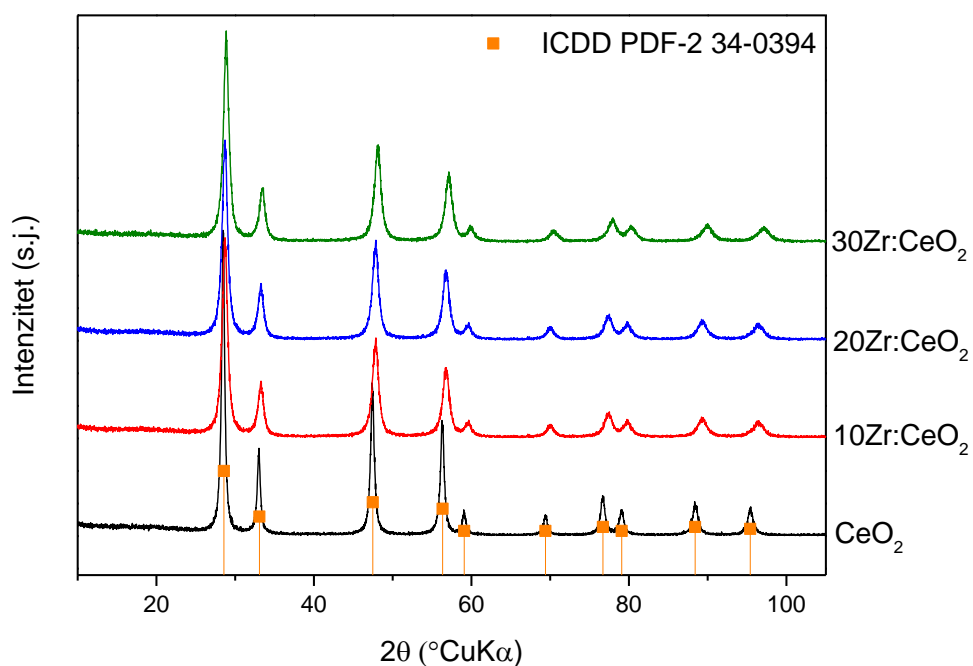
Tablica 2. Prikaz maksimalnih postignutih temperatura prilikom reakcije sagorijevanja

	$T_{\max} [^{\circ}\text{C}]$
CeO₂	416
10Zr:CeO₂	449
20Zr:CeO₂	714
30Zr:CeO₂	896

4.2. Neobrađeni uzorci

4.2.1. XRD neobrađenih uzoraka

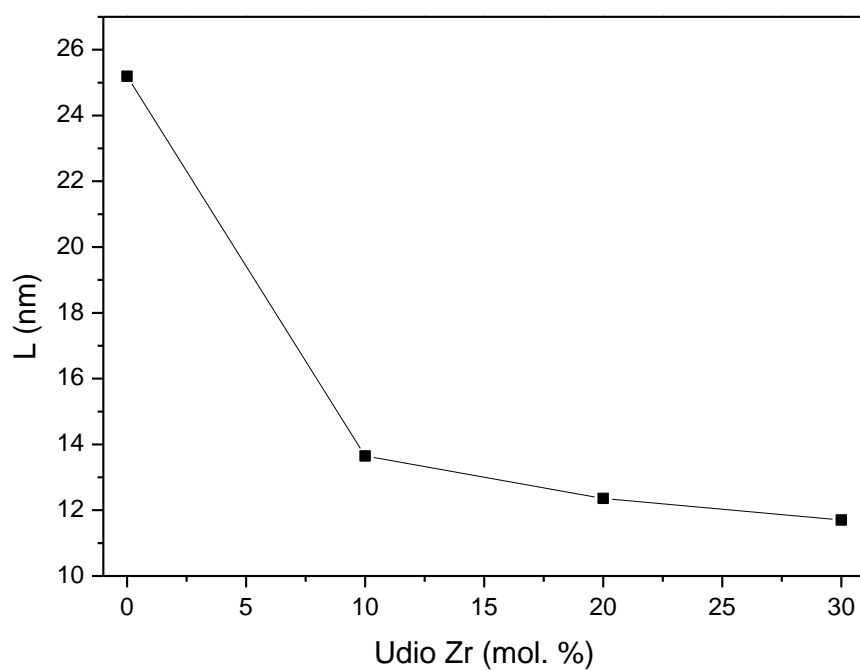
Dobiveni produkti karakterizirani su pomoću XRD-a u području 10-105 °2θ, a dobiveni difraktogrami prikazani su na slici 4. Pomoću Scherrerove jednadžbe (3) iz širine na pola visine difrakcijskog maksimuma (220) izračunata je veličina kristalita (tablica 3, slika 5).



Slika 4. Difraktogrami pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO₂

Tablica 3. Prikaz veličina kristalita izračunatih pomoću Scherrerove jednadžbe

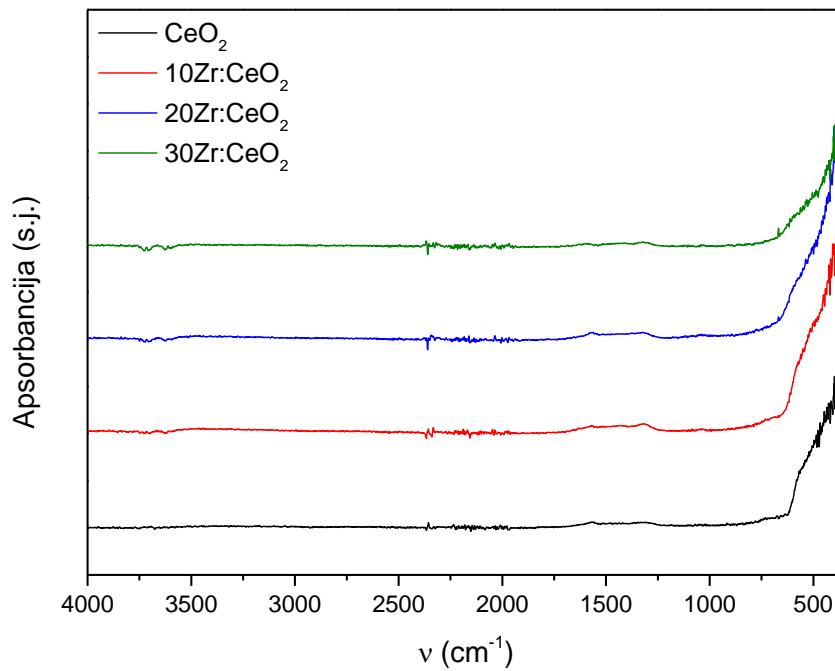
	L [nm]	Pogreška
CeO₂	25,2	0,9
10Zr:CeO₂	13,7	0,3
20Zr:CeO₂	12,4	0,3
30Zr:CeO₂	11,7	0,3



Slika 5. Ovisnost izračunate veličine kristalita, L o udjelu Zr

4.2.2. FTIR neobrađenih uzoraka

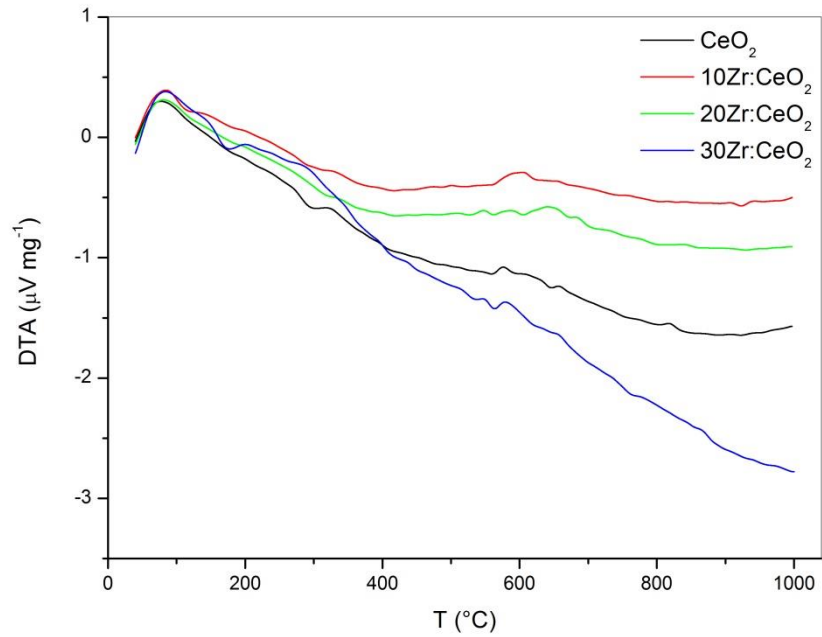
Dobiveni produkti karakterizirani su pomoću FTIR-a, u području $4000\text{-}375\text{ cm}^{-1}$ i prikazani na slici 6.



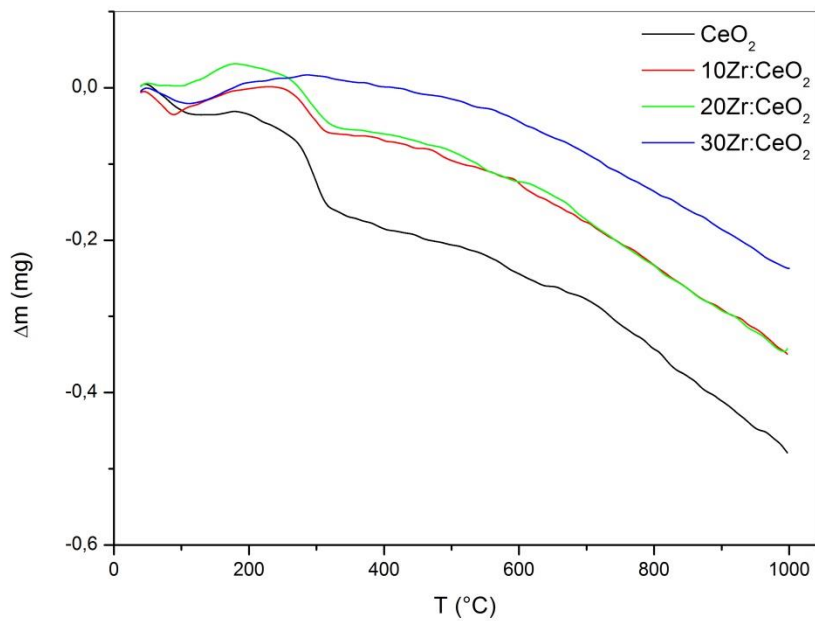
Slika 6. FTIR spektri pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO_2

4.2.3. DTA/TGA analiza

Simultana DTA-TGA analiza je provedena na dobivenim uzorcima, a dobivene vrijednosti prikazane su slikama 7 i 8.



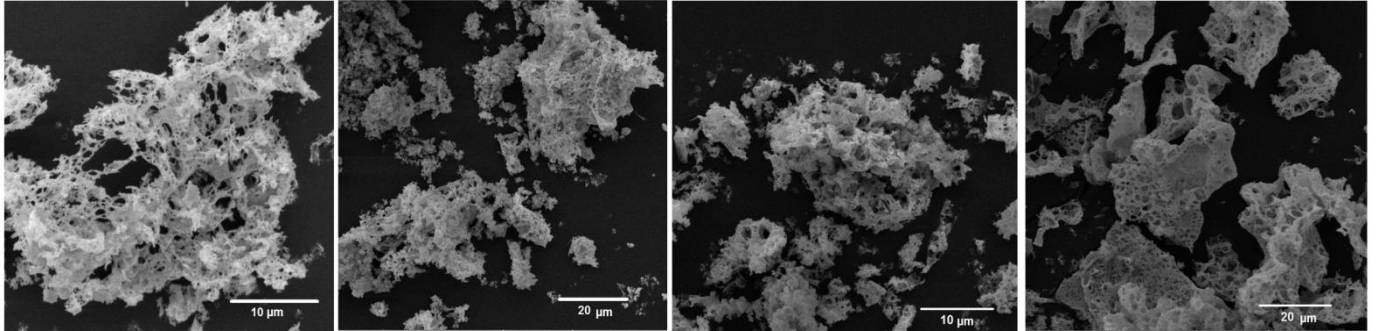
Slika 7. DTA krivulje pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO₂



Slika 8. TGA krivulje pripremljenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO₂

4.2.4. SEM

SEM analiza uzoraka (slika 9) provedena je pri različitim povećanjima, uglavnom pri povećanjima između 2000 i 5000 puta.

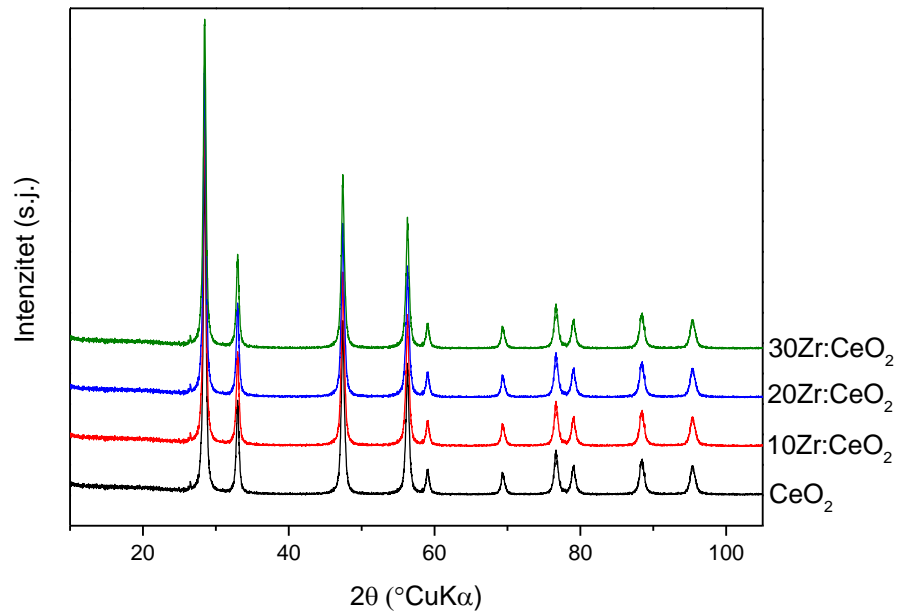


Slika 9. SEM mikrografi uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO_2 , s lijeva na desno: CeO_2 , $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$, $20\text{Zr}:\text{CeO}_2$, $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$

4.3. Termički obrađeni uzorci

4.3.1. XRD obrađenih uzoraka

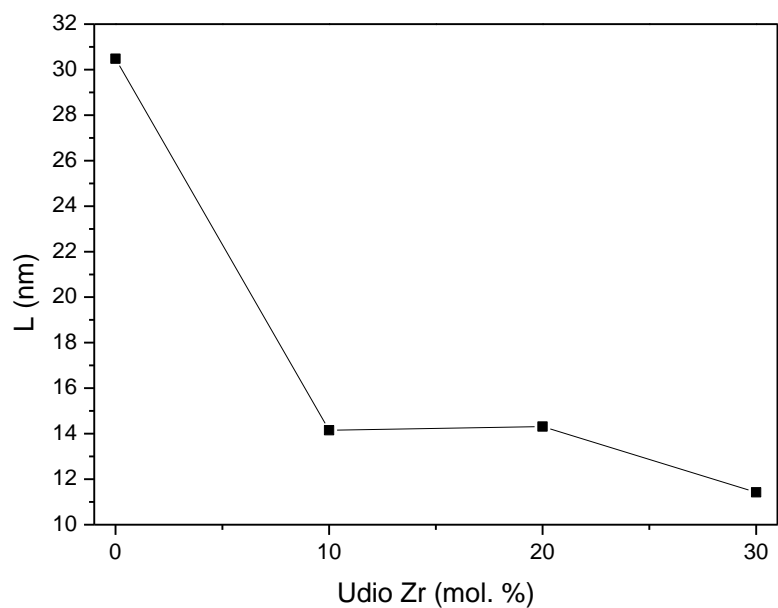
Uzorci su termički obrađeni pri 500 °C tijekom 2 h. Analizirani su pomoću XRD-a u području 10-105 °2θ, a dobiveni difraktogrami prikazani su na slici 10. Izračunate veličine kristalita prikazane su u tablici 4.



Slika 10. Difraktogrami termički obrađenih uzoraka čistog i Zr dopiranog CeO₂

Tablica 4. Prikaz veličina kristalita izračunatih pomoću Scherrerove jednadžbe

	L [nm]	Pogreška
CeO₂	30,5	1,2
10Zr:CeO₂	14,2	0,4
20Zr:CeO₂	14,3	0,4
30Zr:CeO₂	11,4	0,3

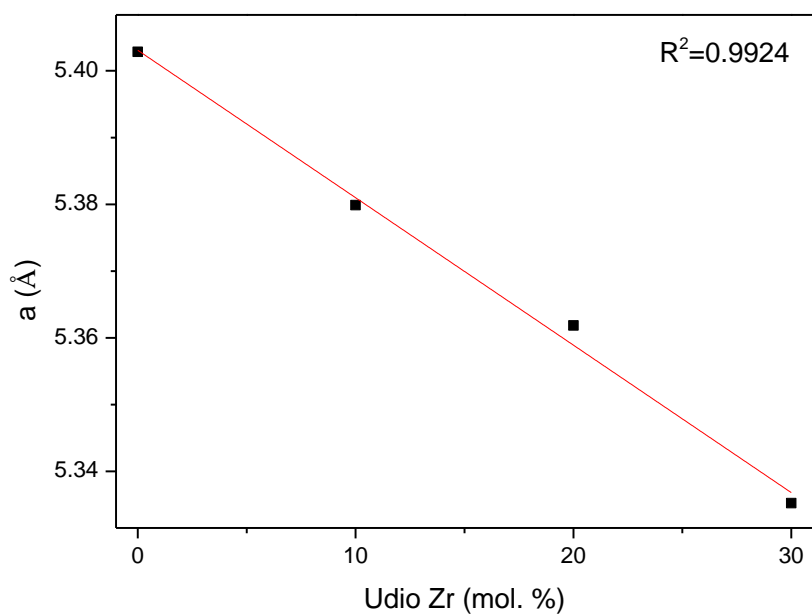


Slika 11. Ovisnost izračunate veličine kristalita, L o udjelu Zr za termički obrađene uzorke

Parametri jedinične (kubične) ćelije (a) određeni su pomoću pikova dobivenih na rendgenskim difraktogramima koji predstavljaju plove: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) i (511).

Tablica 5. Prikaz izračunatih parametara jedinične ćelije

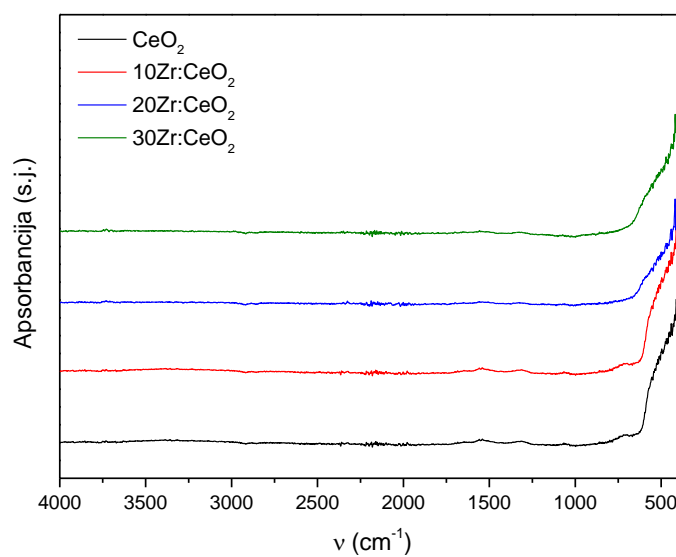
	a [Å]	Pogreška
CeO₂	5,4028	0,00011
10Zr:CeO₂	5,3799	0,00010
20Zr:CeO₂	5,3619	0,00010
30Zr:CeO₂	5,3352	0,00010



Slika 12. Ovisnost parametra jedinične ćelije a o udjelu Zr

4.3.2. FTIR obrađenih uzoraka

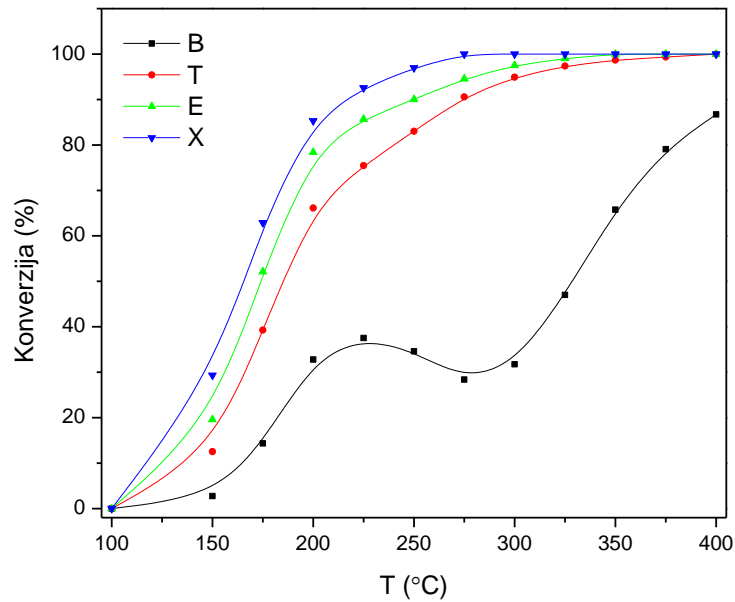
Dobiveni produkti karakterizirani su pomoću FTIR-a, u području $4000\text{--}375\text{ cm}^{-1}$ i prikazani na slici 13.



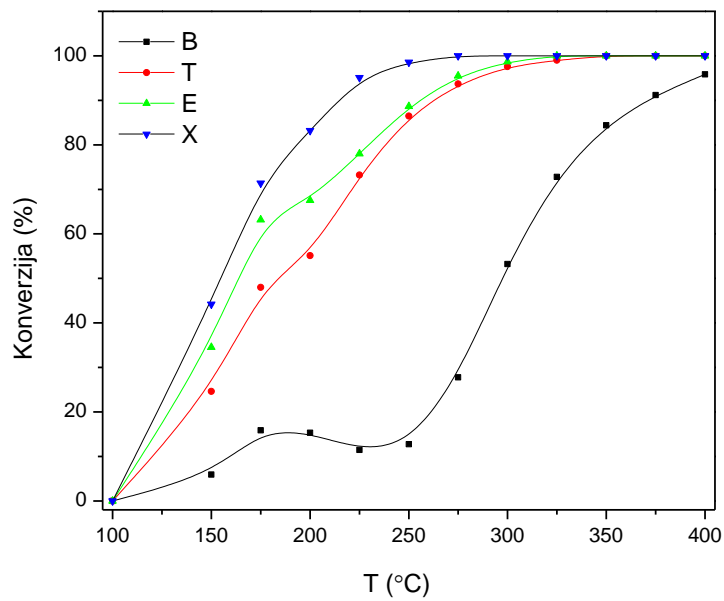
Slika 13. FTIR spektar uzoraka CeO_2 dopiranih sa Zr, žarenih na 500°C tijekom 2 h

4.3.3. Katalitička oksidacija

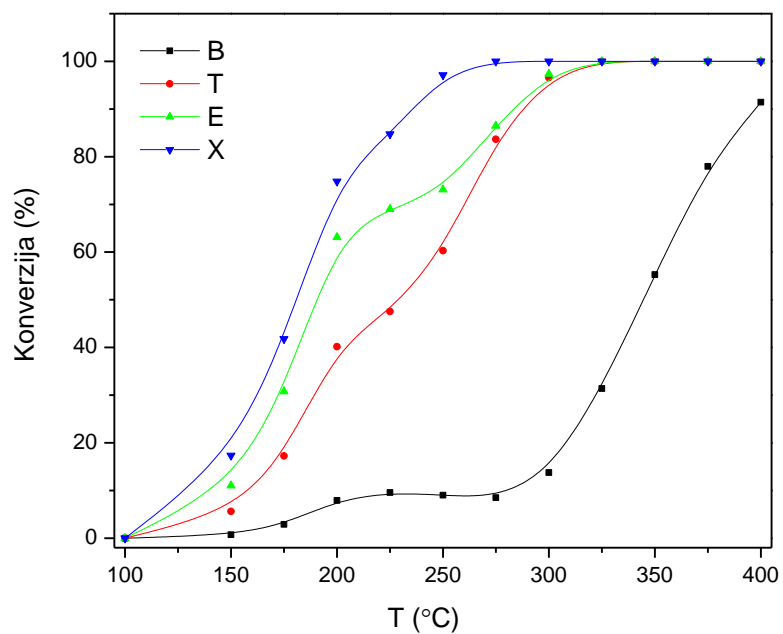
Provedena je katalitička oksidacija BTEX na uzorcima CeO_2 , $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$, $20\text{Zr}:\text{CeO}_2$ i $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$ (slike 14-17). Na slici 18 prikazana je temperatura pri 90 % konverzije.



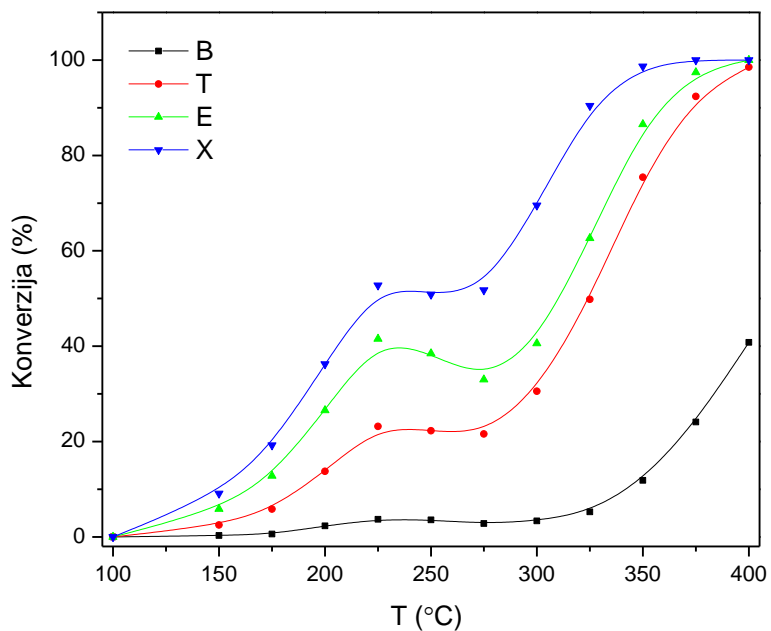
Slika 14. Utjecaj temperature na oksidaciju BTEX na uzorku čistog CeO_2



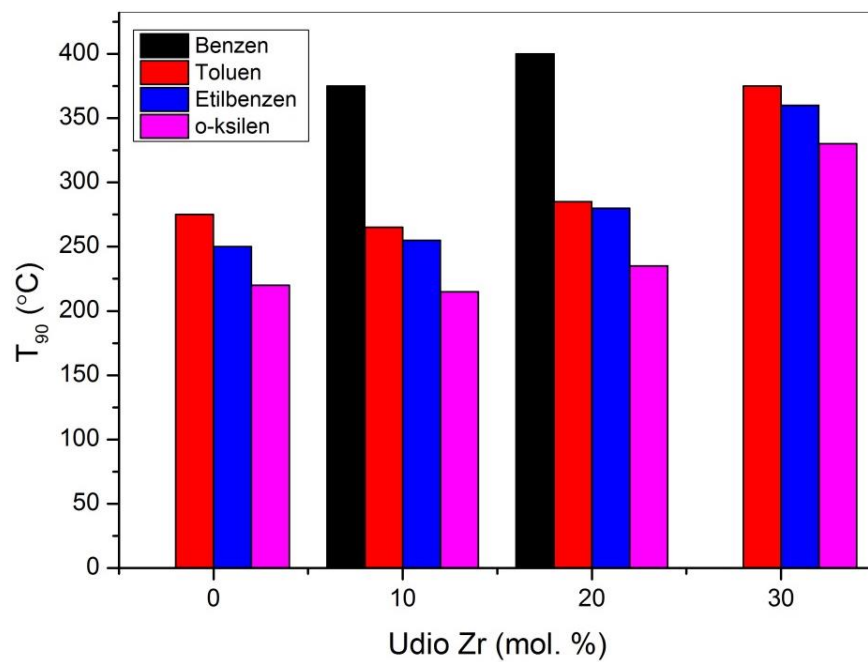
Slika 15. Utjecaj temperature na oksidaciju BTEX na uzorku $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$



Slika 16. Utjecaj temperature na oksidaciju BTEX na uzorku 20Zr:CeO₂



Slika 17. Utjecaj temperature na oksidaciju BTEX na uzorku 30Zr:CeO₂



Slika 18. Prikaz temperature na 90 % konverzije

5. RASPRAVA

5.1. Temperaturni profil

Temperaturni profil reakcijske smjese praćen je IR pirometrom, a ovisnost temperature o vremenu je prikazana na slici 3. Kada je temperatura dovoljno visoka da bi se inicirala spontana reakcija sagorijevanja, dolazi do intenzivnog skoka u temperaturi. Maksimalne izmjerene temperature pri kojima dolazi do reakcije prikazane su u tablici 2. Vidljivo je da se s povećanjem udjela dopanta (Zr) povećava i maksimalna temperatura procesa sagorijevanja. Najveću temperaturu sagorijevanja (895,6 °C) pokazuje reakcijska smjesa koja sadrži 30 mol. % Zr. Nakon postignute maksimalne temperature dolazi do njenog naglog pada zbog završetka reakcije. Oscilacije u temperaturi prije početka reakcije sagorijevanja nastaju zbog usmjeravanja ciljajuće zrake IR pirometra na mjehuriće koji nastaju zagrijavanjem reakcijske smjese. Praćenjem vremena zapaljenja nije moguće uočiti trend jer vrijeme ovisi o količini zaostale vode u trenutku kada je miješanje zaustavljeno i posudica s reakcijskom smjesom prenesena u pješčanu kupelj, položaju posudice u pješčanoj kupelji te konfiguraciji folije kojom je posudica prekrivena kako bi se spriječio preveliki gubitak uzorka. Sinteza čistog CeO₂ sagorijevanjem izgledala je najburnije, a dojam burnosti reakcije se smanjio dopiranjem, odnosno primijećeni su manji plamen i slabija svjetlost. Sintezom čistog CeO₂, 10Zr:CeO₂ i 20Zr:CeO₂ dobivene su lagane žućkaste pahulje. Prilikom sinteze 30Zr:CeO₂ sagorijevanje je bilo najmanje burno i nije dobiven prah nego lagani listići produkta, kasnije smrvljeni u prah.

5.2.XRD

Dobiveni produkti (neobrađeni i obrađeni) karakterizirani su pomoću XRD-a u području 10-105 °2θ i dobiveni su rendgenski difraktogrami prikazani na slici 4 za neobrađene uzorke te slici 10 za termički obrađene uzorke. Termička obrada uzoraka je obavljena kako bi se izbjegla aglomeracija praha i eventualne strukturne promjene tijekom katalitičkog testiranja uzoraka pa je žarenje provedeno na 500 °C tijekom 2 h jer je upravo to očekivana maksimalna temperatura reakcije. Na difraktogramima se mogu primijetiti karakteristični intenzivni i oštri difrakcijski pikovi za CeO₂, koji dopiranjem postaju prošireni s oslabljenim intenzitetom i pomaknuti prema većim vrijednostima difrakcijskog kuta. Uočeno je da nema difrakcijskih pikova koji se mogu pripisati ZrO₂ čak i u slučaju kada se udio dopanta poveća na 30 mol. %. Difrakcijski pikovi svih uzoraka refleksi su s ploha kristalne kubične fluoritne strukture cerijeva(IV) oksida: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) i (511).

Sukladno Vegardovom zakonu pomak difrakcijskih pikova potvrđuje supstitucijsko dopiranje Zr u kristalnu rešetku, budući da zamjena Ce^{4+} sa Zr^{4+} može uzrokovati smanjenje kristalne rešetke zahvaljujući manjem ionskom radijusu Zr [27].

Prema literaturi, termičkom obradom na višim temperaturama moguće je dobiti dominantnu tetragonsku fazu. Mista i sur. [28] dobili su tetragonsku fazu žarenjem uzorka cerijeveg oksida na 600 °C tijekom 16 h. Deptula i sur. [29] također su izvijestili o stvaranju tetragonske faze za čvrste otopine $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ iznad 600 °C.

Primijećeni difrakcijski pikovi svih uzoraka ukazuju na male veličine kristalita, koje su određene pomoću Scherrerove jednadžbe (3) i prikazane u tablicama 3 i 5. Za izračun je korišten difrakcijski maksimum plohe (220) unatoč tome što se ne radi o maksimumu s najvećim intenzitetom, već idućim po intenzitetu. Međutim ovaj maksimum, uz to što je dobro definiran, se ne preklapa s drugim pikovima. Vidljivo je da se žarenjem promijenila veličina kristalita čistog CeO_2 , odnosno da se žarenjem povećala za 5,3 nm. Veličine kristalita 10Zr:CeO_2 , 20Zr:CeO_2 su se žarenjem promijenile neznatno (povećale su se za 0,5 nm i 2 nm). Veličina kristalita 30Zr:CeO_2 gotovo da se i nije promijenila žarenjem, odnosno smanjila se za 0,3 nm, što se može pripisati pogrešci mjerenja i Scherrerove metode. Postoji vidljiv trend smanjenja veličina kristalita dopiranjem (slike 5 i 11). Prema Reddyju i sur. [30], stvaranje krutih otopina između CeO_2 i ZrO_2 usporava rast kristalita, otvarajući tako put za stvaranje termodinamički stabilnih faza. Dobiveni rezultati podudaraju se s onima iz literature [31]. U tablici 5 prikazane su veličine parametara ćelije a , dok je na slici 12 prikazana ovisnost parametra ćelije o udjelu dopiranog Zr. Vidljiv je padajući linearni trend od 5,40 do 5,34 Å, s koeficijentom determinacije 0,9924. Smanjenje parametra ćelije također se pripisuje supstituciji Ce^{4+} iona u cerijevoj rešetki sa ionima Zr^{4+} koji su manje veličine, što je rezultiralo smanjenjem duljine prosječne M-O veze, a time i parametra ćelije. Dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima iz literature [32].

5.3. FTIR

FTIR spektri uzoraka CeO_2 , $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$, $20\text{Zr}:\text{CeO}_2$ i $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$, prije i nakon termičke obrade na $500\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 h, prikazani su na slikama 6 i 13. Svi uzorci pokazuju teško razlučive pikove u djelu područja „otiska prsta“ $0\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, što je najvjerojatnije posljedica preklapanja pikova koji odgovaraju Ce-O i Zr-O vezama. Vrpca koja se javlja između 3250 i 3700 cm^{-1} pripisuje se rasteznoj O-H vezi koja se u uzorku javlja zbog adsorbirane vode na čestice uzorka. Vrpca oko 2300 cm^{-1} pripisuje se atmosferskom CO_2 . Navedeno je očekivano s obzirom na poroznost uzoraka koja je vidljiva SEM analizom i zbog koje uzorci vjerojatno imaju veliku površinu. Kemijski adsorbirana voda na uzorku uzrokuje vrpcu pri 1540 cm^{-1} .

5.4. DTA-TGA

DTA i TGA krivulje uzoraka CeO_2 , $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$, $20\text{Zr}:\text{CeO}_2$ i $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$ prikazane su na slikama 7 i 8. Na svim DTA krivuljama vidljiv je endotermni efekt u području između sobne temperature i $\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$. Na nekim krivuljama vidljiv je i jedva primjetan egzotermni efekt u području temperatura od 270 do $330\text{ }^\circ\text{C}$. Naposljetku, na svim krivuljama moguće je primijetiti vrlo slab nedefiniran efekt u području od 550 do $650\text{ }^\circ\text{C}$. Na TGA krivuljama moguće je primijetiti blagi gubitak mase u području između sobne temperature i $120\text{ }^\circ\text{C}$. Na svim krivuljama, osim one uzorka $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$, primjećuje se i gubitak mase u području između 270 i $330\text{ }^\circ\text{C}$. Sve krivulje pokazuju kontinuirani gubitak mase sve do $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Prvi endotermni efekt praćen neznatnim gubitkom mase posljedica je izlaska adsorbirane vode te drugih adsorbiranih vrsta. [33-35] Proces u području od 270 do $300\text{ }^\circ\text{C}$ vjerojatno su posljedica raspada reaktanata koji nisu izreagirali tijekom sinteze sagorijevanjem. Proces bi trebao biti popraćen endotermnim efektom, međutim, moguće je da je popraćen gorenjem plinovitih produkata raspada, što izaziva pojavu egzoternog efekta. Slab egzotermni efekt vidljiv je tek na krivulji uzorka $10\text{Zr}:\text{CeO}_2$. U ostalim slučajevima zbog preklapanja ova dva procesa ne može se govoriti o jasno izraženim bilo endotermnim, bilo egzotermnim efektima. Međutim, procesi su praćeni gubitkom mase koji je jasno vidljiv za sve uzorke osim $30\text{Zr}:\text{CeO}_2$. Venancio [34] proces pri $\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ pripisuje raspadu organske tvari. Abo-almaged i sur. [33] pripisuju endotermni efekt pri $261\text{ }^\circ\text{C}$ i pripadajući mu gubitak mase raspadu $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -gorivo kompleksa. Efekti u području od $550\text{ }^\circ\text{C}$ do $650\text{ }^\circ\text{C}$ koji nisu popraćeni jasno definiranim gubitkom mase vjerojatno su posljedica naknadne kristalizacije male količine čvrste otopine $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ omogućene naknadnim raspadom zaostalih prekursora.

Abo-almaged i sur. [33] također zapažaju pojavu ovog procesa pri 426 °C. Kontinuirani gubitak mase sve do 1000 °C može se pripisati oksidaciji zaostalog ugljika koji je tijekom sinteze bio zarobljen u porama. Strukturnim promjenama u uzorku došlo je do njegovog oslobađanja i postupne reakcije s prisutnim kisikom. Nhiem i sur. [35] smatraju da je gubitak u ovom temperaturnom području posljedica raspada organskih ostataka, Kang i sur. [36] smatraju da se radi o drugoj fazi raspada organskog prekursora, dok Zedan [37] to povezuje s postupnim izlaskom vode zarobljene u porama.

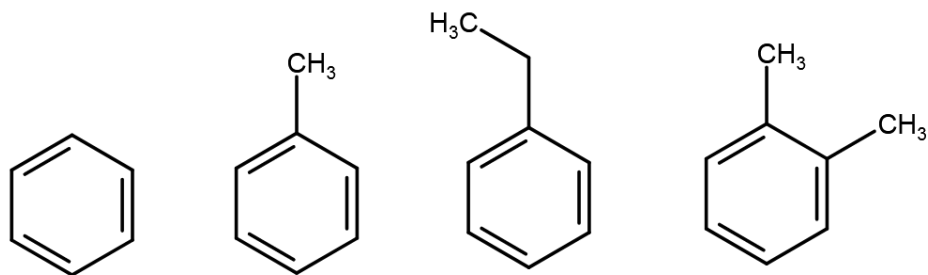
5.5. SEM

SEM mikrografije uzoraka CeO₂, 10Zr:CeO₂, 20Zr:CeO₂ i 30Zr:CeO₂ prikazane su na slici 9. Svi uzorci prikazuju morfologiju poroznih čestica, s nasumično raspoređenim porama i različitim razinama aglomeracije. Mikrografije uzoraka CeO₂, 10Zr:CeO₂ i 20Zr:CeO₂ pokazuju veliku poroznost i „pahuljastu“ morfologiju. Uzorak s 30 mas. % Zr (30Zr:CeO₂) prikazuje „spužvastu“ poroznu morfologiju s nasumično raspoređenim porama. Porozna mikrostruktura vjerojatno je uzrokovana stvaranjem plinova tijekom sinteze, što je popraćeno fluktuacijom temperature na temperaturnim profilima.

5.6. Katalitička oksidacija

Katalitička aktivnost ispitana je katalitičkom oksidacijom provedenom na smjesi benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX), vrlo stabilnih i teško razgradivih aromatskih hlapivih organskih spojeva. Utjecaj temperature na oksidaciju BTEX prikazan je na slikama 14-17. Promatrana je temperatura potrebna da se postigne konverzija od 90 %, označena kao T₉₀ (slika 18).

Katalitička aktivnost katalizatora predstavlja ukupni rezultat različitih čimbenika kao što su kemijski sastav, struktura, izložene površine, veličina, specifična površina, poroznost i defekti poput vakancija. [38] Na katalitičku izvedbu utječu i uvjeti reakcije te vrsta onečišćivača [39, 40], zbog čega je rezultate katalitičke aktivnosti teško svesti na jedan utjecaj.



Slika 19. Struktura VOC, s lijeva na desno: benzen, toluen, etilbenzen i *o*-ksilen

Može se primijetiti da katalitička aktivnost za sve uzorke raste redom benzen < toluen < etilbenzen < *o*-ksilen, a svi proučavani spojevi u svojoj strukturi imaju benzenski prsten (slika 19). Zhou i sur. [40] tvrde da visoka simetrija i stabilnost benzenskog prstena rezultiraju njegovom visokom stabilnošću tijekom procesa oksidacije. Rezultati pokazuju da se ukupna konverzija benzena događa pri najvišim temperaturama te da se T_{90} smanjuje redom benzen > toluen > etilbenzen > *o*-ksilen. Toluene, etilbenzen i ksilen sadrže metilne ili etilne supstituente u svojoj strukturi. Navedene skupine imaju značajan utjecaj na π elektroničku strukturu i distribuciju gustoće naboja, čime se narušava stabilnost i simetrija benzenskog prstena. [40] Što su supstituenti složeniji ili brojniji, to je struktura manje stabilna, a to se onda očituje nižom energijom/temperaturom potrebnom za katalitičku oksidaciju. Korištenjem CeO_2 i 30ZrCeO_2 kao nanokatalizatora nije bilo moguće dostići konverziju benzena od 90% u promatranom području temperatura (100-400 °C). Benzen je čest nusprodukt tijekom oksidacije supstituiranih aromatskih ugljikovodika te je za njegovu potpunu oksidaciju potrebna viša temperatura. [41] Na sporu pretvorbu benzena može također utjecati i pojava benzena nastalog kao nusprodukta oksidacije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena te dolazi do povećanja ukupne koncentracije benzena u sustavu. [42] Najbolju katalitičku aktivnost u procesu oksidacije VOC pokazuje uzorak CeO_2 dopiran s 10 mol. % Zr.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu čiste i cirkonijem dopirane nanočestice ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$, gdje je $x = 0, 0,1, 0,2$ i $0,3$) pripravljene su metodom sagorijevanja koristeći glicin kao gorivo te cerijev i cirkonijev nitrat kao oksidanse. Dobiveni prahovi karakterizirani su rendgenskom difrakcijom na prahu (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijom analizom (DTA-TGA) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Katalitička aktivnost pripremljenih nanokatalizatora ispitana je u procesu oksidacije BTEX.

Temperatura sagorijevanja povećala se s povećanjem udjela cirkonija u uzorcima. Sinteza čistog CeO_2 sagorijevanjem bila je najburnija, a burnost reakcije smanjila se dopiranjem.

XRD analiza pokazala je da difraktogrami svih uzoraka, bez i sa termičkom obradom, sadrže samo difrakcijske pikove za cerijev(IV) oksid. Pripremljeni uzorci su toplinski vrlo stabilni jer se, nakon toplinske obrade na $500\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h, veličina kristalita ne mijenja značajno te ostaje u rasponu 25,2-11,7 nm. Parametar ćelije linearno pada s povećanjem udjela cirkonija u uzorcima.

SEM analiza pokazuje da su dobiveni uzorci vrlo porozni s nasumično raspoređenim porama različitih veličina.

Uzorak cerijevog oksida s 10 mol. % Zr pokazuje najbolju katalitičku aktivnost u procesu oksidacije VOC.

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

ATR – oslabljena ukupna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*)

BTEX – benzen, toluen, etilbenzen, *o*-ksilen

CS – sinteza sagorijevanjem (engl. *combustion synthesis*)

DTA – diferencijalna toplinska analiza (engl. *differential thermal analysis*)

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

GNP – proces glicin nitrata (engl. *glycine nitrate process*)

LPL – sloj po sloj (engl. *layer per layer*)

SCS – (engl. *solution combustion synthesis*)

SEM - pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*)

SHS – samopropagirajuća visokotemperaturna sinteza (engl. *self-propagating high temperature synthesis*)

SSA – specifična površina (engl. *specific surface area*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*)

TWC – trostruki katalitički konverteri (engl. *three-way catalyst*)

VCS – sinteza volumnog izgaranja (engl. *volume combustion synthesis*)

VOC – hlapljivi organski spoj (engl. *volatile organic compounds*)

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

XRPD – difrakcija rendgenskih zraka na prahu (engl. *X-ray powder diffraction*)

B – širina na pola visine, nm

B₀ – opažena širina na pola visine, nm

B₁ – proširenje zbog karakteristike instrumenta, nm

d – interplanarna udaljenost, nm

E_f – energija formiranja, eV

K – konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu

L – veličina kristalita, nm

n – red difrakcijskog vrha

θ – Braggov kut, °

λ – valna duljina, nm

8. LITERATURA

1. Mužina, K., Kurajica, S., Brleković, F., Jozić, D., Dražić, G., Volf, L., & Bach-Rojecky, H. (2022). Thermal stability study of hydrothermally derived copper-doped cerium (IV) oxide nanoparticles. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 1-11.
2. Rawadieh, S. E., Altarawneh, M., Altarawneh, I. S., Batiha, M. A., & Al-Makhadmeh, L. A. (2020). A kinetic model for evolution of H₂ and CO over Zr-doped ceria. *Molecular catalysis*, 498, 111256.
3. Li, L., Li, P., Wang, Y., Lin, L., Shah, A. H., & He, T. (2018). Modulation of oxygen vacancy in hydrangea-like ceria via Zr doping for CO₂ photoreduction. *Applied surface science*, 452, 498-506.
4. Haeussler, A., Abanades, S., Jouannaux, J., Drobek, M., Ayrat, A., & Julbe, A. (2019). Recent progress on ceria doping and shaping strategies for solar thermochemical water and CO₂ splitting cycles. *AIMS Materials science*, 6(5), 657-684.
5. Bumajdad, A., Eastoe, J., & Mathew, A. (2009). Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Advances in colloid and interface science*, 147, 56-66.
6. Reddy, B. M., Khan, A., Lakshmanan, P., Aouine, M., Loridant, S., & Volta, J. C. (2005). Structural characterization of nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. *The journal of physical chemistry B*, 109(8), 3355-3363.
7. Filipović, I., Lipanović, S. (1985). *Opća i anorganska kemija*. Dio 2. Školska knjiga, 969.
8. Saridag, S., Tak, O., & Alniacik, G. (2013). Basic properties and types of zirconia: An overview. *World Journal of Stomatology*, 2(3), 40-47.
9. <https://matmatch.com/learn/material/zirconium-dioxide-zirconia> (pristupljeno 16. svibnja 2022.)
10. <https://www.final-materials.com/gb/42-zro2-zirconia> (pristupljeno 13. lipnja 2022.)
11. Meng, Q. L., Lee, C. I., Ishihara, T., Kaneko, H., & Tamaura, Y. (2011). Reactivity of CeO₂-based ceramics for solar hydrogen production via a two-step water-splitting cycle with concentrated solar energy. *International journal of hydrogen energy*, 36(21), 13435-13441.

12. Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., ... & Rosei, R. (2005). Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 309(5735), 752-755.
13. Ramos-Fernandez, E. V., Shiju, N. R., & Rothenberg, G. (2014). Understanding the solar-driven reduction of CO₂ on doped ceria.
14. Jiang, Q., Zhou, G., Jiang, Z., & Li, C. (2014). Thermochemical CO₂ splitting reaction with CexM1-xO2-δ (M= Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, La³⁺, Y³⁺ and Sm³⁺) solid solutions. *Solar energy*, 99, 55-66.
15. Stojanovic, B. D., Dzunuzovic, A. S., & Ilic, N. I. (2018). Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In *Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides* (pp. 333-359). Elsevier.
16. Mukasyan, A. S., & Manukyan, K. V. (2019). One-and two-dimensional nanostructures prepared by combustion synthesis. *Nanomaterials synthesis* (pp. 85-120). Elsevier.
17. Sima, F., Ristoscu, N., Duta, L., Gallet, O., Anselme, K., & Mihailescu, I. N. (2016). Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. *Laser surface modification of biomaterials*, 77-125.
18. Domingo, C., & Saurina, J. (2012). An overview of the analytical characterization of nanostructured drug delivery systems: towards green and sustainable pharmaceuticals: a review. *Analytica chimica acta*, 744, 8-22.
19. Mužina, K., Minga, I., Mandić, V., & Kurajica, S. (2018). Uvod u nanotehnologiju. Materijali za vježbe iz kolegija Nanomaterijali i nanotehnologije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
20. Titus, D., Samuel, E. J. J., & Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. In *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (pp. 303-319). Elsevier.
21. Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier.

22. Ašperger, D. (2019). Termičke metode analize. Predavanje iz kolegija Instrumentalna analitička kemija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
23. Macan, J. (2006). Vježbe. Interna skripta za studente iz kolegija Struktura i svojstva materijala. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
24. Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. Springer Science & Business Media.
25. Kurajica, S., & Blagojević, S. L. (2017). Uvod u nanotehnologiju. *Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb*, 242-245.
26. Balzer, R., Probst, L. F. D., Drago, V., Schreiner, W. H., & Fajardo, H. V. (2014). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on γ -Al₂O₃-CeO₂. *Brazilian journal of chemical engineering*, 31, 757-769.
27. Li, L., Li, P., Wang, Y., Lin, L., Shah, A. H., & He, T. (2018). Modulation of oxygen vacancy in hydrangea-like ceria via Zr doping for CO₂ photoreduction. *Applied surface science*, 452, 498-506.
28. Mista, W., Rayment, T., Hanuza, J. E. R. Z. Y., & Macalik, L. (2004). Synthesis and characterization of metastable CeO₂-ZrO₂ solid solution obtained by polymerized complex method. *Materials science-Poland*, 22(2), 153-170.
29. Deptula, A., Carewska, M., Olczak, T., Lada, W., & Croce, F. (1993). Sintering of ZrO₂-CeO₂ Spherical Powders Prepared by a Water Extraction Variant of the Sol-Gel Process. *Journal of the electrochemical society*, 140(8), 2294.
30. Reddy, B. M., Khan, A., Lakshmanan, P., Aouine, M., Loidant, S., & Volta, J. C. (2005). Structural characterization of nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. *The journal of physical chemistry B*, 109(8), 3355-3363.
31. Ranga Rao, G., & Sahu, H. R. (2001). XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. *Journal of chemical sciences*, 113(5), 651-658.

32. Sharan, R., & Dutta, A. (2017). Structural analysis of Zr⁴⁺ doped ceria, a possible material for ammonia detection in ppm level. *Journal of alloys and compounds*, 693, 936-944.
33. Abo-almaged, H. H., Khattab, R. M., & Sadek, H. E. (2016). Preparation and characterization of ZrO₂/CeO₂ ceramic composite synthesized by microwave combustion method. *Oriental journal of chemistry*, 32(1), 243.
34. Venancio, S. A., & de Miranda, P. E. V. (2011). Synthesis of CeAlO₃/CeO₂-Al₂O₃ for use as a solid oxide fuel cell functional anode material. *Ceramics international*, 37(8), 3139-3152.
35. Nhiem, D. N., Dai, L. M., Van, N. D., & Lim, D. T. (2013). Catalytic oxidation of carbon monoxide over nanostructured CeO₂-Al₂O₃ prepared by combustion method using polyvinyl alcohol. *Ceramics international*, 39 (3), 3381-3385.
36. Kang, W., Ozgur, D. O., & Varma, A. (2018). Solution combustion synthesis of high surface area CeO₂ nanopowders for catalytic applications: reaction mechanism and properties. *ACS Applied nano materials*, 1(2), 675-685.
37. Zedan, A. F., & AlJaber, A. S. (2019). Combustion synthesis of non-precious CuO-CeO₂ nanocrystalline catalysts with enhanced catalytic activity for methane oxidation. *Materials*, 12(6), 878.
38. Shuang, L. I. U., Xiaodong, W. U., Duan, W., & Rui, R. A. N. (2015). Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. *Journal of Rare Earths*, 33(6), 567-590.
39. He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S., & Hao, Z. (2019). Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. *Chemical reviews*, 119(7), 4471-4568.
40. Zhou, G., Lan, H., Song, R., Xie, H., & Du, Q. (2014). Effects of preparation method on CeCu oxide catalyst performance. *RSC advances*, 4(92), 50840-50850.
41. Brunet, J., Genty, E., Landkocz, Y., Al Zallouha, M., Billet, S., Courcot, D., & Cousin, R. (2015). Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods. *Comptes rendus chimie*, 18(10), 1084-1093.

42. Mužina, K., Kurajica, S., Guggenberger, P., Duplančić, M., & Dražić, G. (2022). Catalytic activity and properties of copper-doped ceria nanocatalyst for VOCs oxidation. *Journal of materials research*, 1-12.