

Oksidacija čađe katalizirana nanočesticama cerijeva (IV) oksida dopiranog manganom

Terzin, Andrej

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:019863>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andrej Terzin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andrej Terzin

OKSIDACIJA ČAĐE KATALIZIRANA NANOČESTICAMA
CERIJEVA (IV) OKSIDA DOPIRANOG MANGANOM
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Stanislav Kurajica, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Stanislav Kurajica, prof. dr. sc.

Juraj Šipušić, prof. dr. sc.

Davor Dolar, doc. dr. sc.

Zagreb, rujan 2020.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof.dr.sc. Stanislava Kurajice.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici i asistentici mag. ing. cheming Ivani Katarini Mundi, na uspješnoj suradnji, savjetima te strpljenju prilikom izrade ovog rada.

Popis kratica:

DTG – termogravimetrijska analiza

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EDS – energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

FCC – plošno centrirana kubična ćelija

FWO – Flynn-Wall-Ozawa metoda

KAS – Kissinger-Akahira-Sunose metoda

p.a. – *pro analysi*

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

TWC – trostruki katalizator

VOC – lako hlapivi organski spojevi

XRD – rendgenska difrakcija

Sažetak

Cerijev(IV) oksid, CeO_2 koristi se kao katalizator raznih reakcija oksidacije i redukcije u brojnim industrijskim granama. U novije vrijeme, intenzivno se istražuje za primjenu u automobilima sa dizelskim motorima u svrhu razgradnje štetnih plinova te katalitičke oksidacije čađe. Visoka katalitička učinkovitost CeO_2 rezultat je visoke mobilnosti kisika i kapacitetu skladištenja kisika unutar rešetke te mogućnosti stvaranja vakancija kisika. Dopiranjem cerijeva(IV) oksida manganom dolazi do ulaska manganovih atoma u kristalnu rešetku CeO_2 i poboljšanja njegovih katalitičkih svojstava.

Hidrotermalnom sintezom su pripremljeni uzorci nanokristala čistog CeO_2 i CeO_2 dopiranog sa 10, 20 i 30 % mangana. Uzorci su termički obrađeni te analizirani raznim metodama kako bi se ispitala morfologija te utjecaj mangana na termičku stabilnost cerijeva(IV) oksida. Osim toga ispitan je utjecaj čistog i dopiranog CeO_2 na proces katalitičke oksidacije čađe.

Dobiveni rezultati upućuju na povećanje termičke stabilnosti i katalitičke aktivnosti cerija(IV) oksida, kada je u njegovoj kristalnoj strukturi prisutan mangan.

Ključne riječi: nanočestice, cerijev(IV) oksid, mangan, oksidacija čađe

Abstract

Ceria, CeO₂ is used as a catalyst for different oxidation and reduction reactions throughout the industries. In recent times, it is extensively studied for the catalytic soot oxidation and degradation of harmful gasses in vehicles with diesel engines. High catalytic activity of CeO₂ can be attributed to high oxygen mobility and oxygen storage capacity, together with its ability to form oxygen vacancies. When doping ceria with manganese, manganese atoms enter the crystal lattice of CeO₂ and improve its catalytic properties.

Nanocrystals of pure and ceria doped with 10, 20 and 30 % of manganese were prepared via hydrothermal synthesis. The samples were annealed and analysed by various methods to study morphology and the impact of manganese on thermal stability of ceria. Also, the influence of pure and doped ceria as catalyst for soot oxidation was studied.

Obtained results indicate that doping of ceria increased thermal stability and catalytic activity.

Key words: nanoparticles, ceria, manganese, soot oxidation

Sadržaj

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| TEORIJSKI DIO..... | 1 |
| Nanočestice cerijeva(IV) oksida | 2 |
| Dopiranje..... | 3 |
| Hidrotermalna sinteza | 3 |
| Katalitička aktivnost..... | 4 |
| EKSPERIMENTALNI DIO | 6 |
| Cilj..... | 6 |
| Materijali | 6 |
| Sinteza uzoraka | 6 |
| Metode karakterizacije | 7 |
| Rendgenska difrakcija | 7 |
| SEM | 8 |
| Ispitivanje katalitičke aktivnosti..... | 9 |
| TGA | 9 |
| REZULTATI | 11 |
| RASPRAVA | 20 |
| ZAKLJUČAK | 21 |
| LITERATURA | 22 |

UVOD

Automobili s dizelskim motorima privlače veliku pozornost zbog malog utroška goriva i posljedično manje emisije CO₂ u odnosu na automobile s benzinskim motorima. Ipak, primjena dizelskih motora zahtijeva naknadnu obradu s ciljem uklanjanja čestica čađe. U novije vrijeme se u tu svrhu primjenjuju katalizatori za oksidaciju čađe. Mnoga istraživanja su pokazala kako razni oksidi temeljeni na cerijevom(IV) oksidu, CeO₂, pokazuju izvrsnu aktivnost u procesu oksidacije čađe pri najnižim mogućim temperaturama. [1] Osim spomenutog, cerijev(IV) oksid privlači veliku pozornost zbog svojih uloga u zaštiti okoliša i energetici poput gorivnih članaka s čvrstim oksidom (SOFC – engl. *Solide Oxide Fuel Cells*) i trostrukih katalizatora (TWC - engl. *Three-Way Catalyst*) gdje se koristi za tretiranje ispušnih automobilskih plinova. Cerijev(IV) oksid se koristi i kao katalizator pri eliminaciji atmosferskih zagađivala, npr. lako hlapivih organskih spojeva (VOC - engl. *Volatile Organic Compounds*). [2]

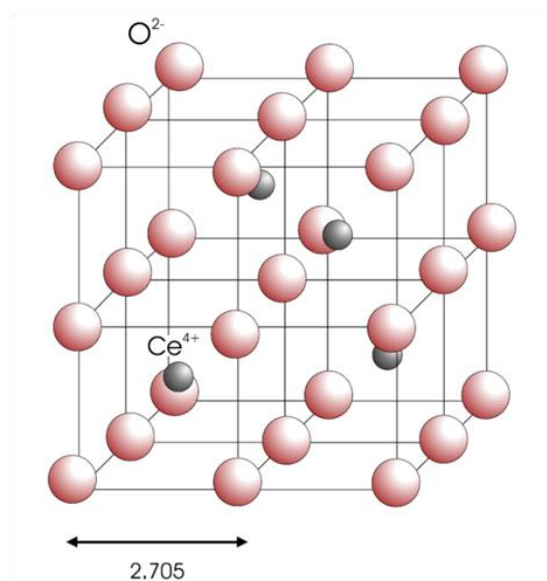
U ovom radu je ispitana katalitička aktivnost uzoraka čistog cerijeva(IV) oksida i cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom u procesu oksidacije čađe. Zbog brojnih prednosti između kojih je i sinteza u jednom koraku, uzorci su pripremljeni hidrotermalnom metodom.

TEORIJSKI DIO

Cerij je element s masenim brojem 140,12 te atomskim brojem 58, kao takav on pripada skupini lantanoida. On je najrašireniji element od svih rijetkih zemalja. Cerij se u prirodi javlja u dva oksidacijska stanja cerij (III) i cerij (IV). [3]

Cerijev(IV) oksid, blijedo žut do bijel prah, je spoj cerija koji nastaje kalcinacijom cerijeva oksalata ili hidroksida. CeO₂ se najčešće koristi kao katalizator ili neinertna komponenta katalizatora, te je od kritične važnosti u izradi trostrukih katalizatora. [4]

Cerijev(IV) oksid kristalizira u fluoritnoj kristalnoj strukturi sa konstantom jedinične ćelije $a = 5,41134(12) \text{ \AA}$ (**slika 1**). Fluoritna struktura se sastoji od plošno centrirane jedinične ćelije kationa Ce⁴⁺, dok anioni kisika (O²⁻) zauzimaju oktaedarske intersticije. [5]



Slika 1. Shematski prikaz jedinične ćelije CeO₂ [5]

Mnoge različite faze (npr. Ce₇O₁₂, Ce₁₁O₂₀, Ce₁₉O₃₄ ...) mogu nastati oksidacijom metala Ce sa O₂, ovisno o temperaturi i tlaku kisika. Uzimajući u obzir moguća oksidacijska stanja cerija, postoje cerijev(III) oksid, Ce₂O₃ i cerijev(IV) oksid, CeO₂.

Nestehiometrijski CeO_{2-y} može nastati otpuštanjem kisika i redukcijom Ce(IV) u Ce(III), uz prateće formacije vakancija kisika unutar kristalne strukture. [4]

Cerijev(IV) oksid je zbog svoje široke primjene u raznim područjima kao što su katalizatori za oksidaciju čađe, trostruki katalizatori, kisikovi senzori, gorivni članci s čvrstim oksidom, fotokatalizatori, biotehnologija, kemija okoliša i medicina, jedan od najistraživanijih metalnih oksida. [6] Ove primjene su povezane sa jedinstvenim svojstvom ovih oksida da cerij u njima lagano prelazi iz oksidacijskog stanja (III) u (IV) i obratno bez promjene strukture rešetke. Opisani prijelaz utječe na količinu kisika u kristalnoj strukturi, odnosno kapacitet pohrane kisika. [4] Poznato je kako katalitičkim svojstvima doprinosi visoka mobilnost iona koja je prisutna u rešetci cerijeva(IV) oksida te visoka oksidacijska sposobnost Ce⁴⁺ kationa. [7]

Nanočestice cerijeva(IV) oksida

Nanočestice su čestice kojima barem jedna dimenzija ne prelazi 100 nm. Na ovim dimenzijama dolazi do promjena u elektronskoj strukturi te do izražaja dolaze kvantna svojstva (za opis gibanja elektrona koristi se kvantno-mehanički model). Također je veći omjer površine i volumena te nasumično gibanje čestica ima veću važnost nego kod mikro ili pak makročestica. Zbog njihovih specifičnih svojstava nanočestice su pogodne za primjenu u raznim područjima. [8]

Za primjenu u katalitičke svrhe, poželjna je velika specifična površina pa nije neobično da se u novije vrijeme primjenjuju katalizatori s nanočesticama CeO₂. Smanjenjem veličine čestica, dolazi do stvaranja više vakancija kisika u strukturi što doprinosi katalitičkoj aktivnosti. [6]

Dopiranje

Nanočestice imaju slabu stabilnost u odnosu na veće čestice te su sklone okrupnjavanju, tj. povećanju dimenzija. Okrupnjavanje ovisi o reaktivnosti, temperaturi obrade i primjene. Okrupnjavanje rezultira smanjenjem specifične površine čestica te kao takve, čestice najčešće gube na katalitičkoj aktivnosti. Veličina čestica se donekle može kontrolirati odabirom procesa sinteze, no u novije vrijeme nanočestice se dopiraju kako bi im se povećala stabilnost te smanjilo okrupnjavanje. [9]

Pokazalo se da CeO_2 dopiran određenim metalnim ionima ima poboljšana svojstva. Divalentne i trovalentne primjese mogu stvarati dodatne vakancije kisika te na taj način utjecati na mobilnost kisika, ionsku provodnost i kapacitet pohrane kisika CeO_2 . Također, mogu se javiti sinergijski efekti između MO_x i CeO_2 koji olakšavaju elektronske izmjene između $\text{M}^{n+}/\text{M}^{n+1}$ i $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Tako dopirane komponente se lakše reduciraju i oksidiraju nego čiste komponente. Uz to, primjese mogu promijeniti brzinu rasta kristala i morfologiju čestica cerijeva(IV) oksida te stabilizirati veličinu kristalita, a time i specifičnu površinu. Zahvaljujući navedenim fenomenima dopirani CeO_2 često pokazuje bolju katalitičku aktivnost u odnosu na čisti. [2] Mangan tvori razne okside kao na primjer: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 i Mn_3O_4 ; u kojima poprima različita oksidacijska stanja. $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ katalizator, dobiven dopiranjem cerijeva(IV) oksida manganom (gdje je x molarni udio mangana), učinkovit je u katalizi određenih reakcija. Dokazano je da je struktura $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ stabilna te da ulaskom mangana u kristalnu rešetku ne dolazi do promjene kristalne strukture cerijeva(IV) oksida. Brojna istraživanja govore o povećanju broja vakancija kisika, kapacitetu pohrane kisika i mobilnosti kisika unutar kristalne rešetke cerijeva(IV) oksida kada je dopiran manganom. [10] Navedena svojstva bi trebala povećati katalitičku aktivnost CeO_2 pa je u ovom radu ispitan utjecaj dopiranja manganom na proces katalitičke oksidacije čađe.

Hidrotermalna sinteza

Razvijen je velik broj postupaka sinteze nanočestica. U pravilu, ove tehnike se mogu podijeliti na fizikalne metode kao što su taloženje iz plinovite faze i elektronska litografija, te kemijske metode poput sutaloženja, hidrotermalne sinteze, termičkog raspada i sinteze iz mikroemulzije. Primjenom fizikalnih metoda najčešće nije moguća kontrola veličine čestica na nanometarskoj skali.

Pojam hidrotermalna sinteza se odnosi na heterogenu reakciju sinteze anorganskih materijala u vodenom mediju pri uvjetima tlaka većeg od atmosferskog i temperature više od sobne. Ovaj postupak podrazumijeva zagrijavanje vodene otopine prekursora u zatvorenom autoklavu od nehrđajućeg čelika iznad vrelišta vode, što uzrokuje porast tlaka unutar autoklava u odnosu na atmosferski tlak. Sinergijski učinak visoke temperature i tlaka omogućuje sintezu fino kristaliničnih materijala u jednom koraku, bez potrebe za naknadnim žarenjem. Hidrotermalna sinteza se provodi u autoklavu (**slika 2**), hermetički zatvorenoj posudi napravljenoj od nehrđajućeg čelika koja može podnijeti visoke temperature i tlakove dulje vrijeme. Na svojstva dobivenog produkta utječu razni reakcijski parametri kao što su

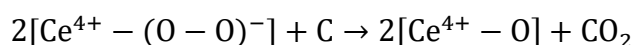
vrsta i koncentracija prekursora, otapalo, stabilizacijska sredstva te vrijeme reakcije i temperatura. Iako ima brojne prednosti, nedostatak hidrotermalne sinteze je relativno nisko iskorištenje, u odnosu na npr. metodu sutaloženja. [11-13]



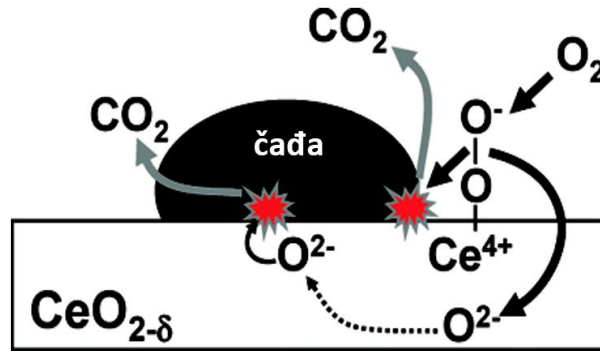
Slika 2. Prikaz autoklava koji se sastoji od posude, diska i poklopca od nehrđajućeg čelika te teflonske posude s poklopcem

Katalitička aktivnost

Kao što je ranije opisano, cerijev(IV) oksid se zbog svoje strukture i svojstava često primjenjuje kao katalizator redoks reakcija. Poznato je da CeO_2 pokazuje vrhunsku katalitičku aktivnost u reakcijama potpune oksidacije, kao što je i oksidacija čađe. [14] Oksidacija čađe se intenzivno istražuje u području tretiranja ispušnih tvari iz dizelskih motora, koje štetno djeluju na okoliš i ljudsko zdravlje. [15] Ipak, u literaturi se rijetko spominje primjena čistog CeO_2 za reakciju oksidacije čađe, a razlog tome je nedovoljna termička stabilnost, koja može dovesti do pogoršanja redoks svojstava i kapaciteta pohrane kisika. Stoga se često primjenjuju različite primjese koje mogu povećati termičku stabilnost cerijeva(IV) oksida, ali i poboljšati njegova katalitička svojstva. [16] Manganom dopiran cerijev(IV) oksid može povećati efikasnost kisika i znatno sniziti temperaturu oksidacije čađe. Njegova visoka katalitička aktivnost pripisuje se velikoj količini kisikovih vrsta adsorbiranih na površini. U reakciji oksidacije čađe, čađa djeluje kao reducens cerijeva(IV) oksida. Opisana reakcija uzrokuje smanjenje površine i adsorpciju kisika na granici triju faza: čađe, CeO_2 i plinovite faze. Tako se formiraju superoksidi koji dalje reagiraju sa čađom u blizini, i formiraju ugljikov dioksid [1]:



Opisani mehanizam slikovito je prikazan na **slici 3**.



Slika 3. Mehanizam katalitičke oksidacije čađe na cerijevom(IV) oksidu [1]

Katalitička aktivnost katalizatora za reakciju oksidacije čađe jednostavno se može ispitati primjenom termogravimetrijske analize (TGA). Ukoliko se u ispitivanju primjene različite brzine zagrijavanja, primjenom različitih metoda moguće je izračunati energiju aktivacije reakcije. Jedna od tih metoda je KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) [17], koja se temelji na jednadžbi:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E g(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

gdje je β brzina zagrijavanja u $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, T temperatura u K, k_0 konstanta brzine reakcije, E energija aktivacije u J mol^{-1} , a R opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Za proračun energije aktivacije može se koristiti i FWO (Flynn-Wall-Ozawa) [17] metoda, koja se temelji na jednadžbi:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_0 E}{R g(x)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj

Cilj ovog završnog rada je pripremiti čiste nanočestice cerijeva(IV) oksida te dopiranog manganom i ispitati katalitičku aktivnost dobivenih katalizatora u procesu oksidacije čađe. Priprava uzoraka korištenih u svrhu ovog ispitivanja provedena je hidrotermalnom sintezom.

Materijali

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih za sintezu nanočestica čistog cerijeva (IV) oksida i cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom

| | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------|------|----------------|
| Cerijev(IV) sulfat tetrahidrat | $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | Merck, Njemačka | p.a. | $M_r = 404.32$ |
| Manganov(II) sulfat monohidrat | $MnSO_4 \cdot H_2O$ | Merck, Njemačka | p.a. | $M_r = 169.03$ |
| Natrijev hidroksid | NaOH | Lach-Ner, Češka | p.a. | $M_r = 40.00$ |

Sinteza uzoraka

Za sintezu nanočestica cerijeva(IV) oksida korišten je cerijev(IV) sulfat tetrahidrat i natrijev hidroksid prikazan u **tablici 1**. Sinteza se provodi na način da se 0,3233 g cerijeva(IV) sulfata tetrahidrata stavi u teflonsku posudu autoklava. Zatim se u teflonske posude dodaje 80 ml 8 M otopine natrijeva hidroksida. Posude se zatim zatvore te se stave u čelične autoklave. Čelični autoklavi stave se u sušionik i drže na temperaturi od 120 °C tokom 16 sati. Nakon 16 sati autoklavi se izvade te se pričekava da se ohlade (hladna vodena kupelj). Teflonske posude se izvade, tekuća faza se dekantira, a kruta prebaci u kivete za centrifugu. U kivete se doda 40 ml demineralizirane vode, te se zatvore i dobro protresu (dok se sav talog sa dna ne digne u masu vode). Nakon toga se kivete stave u ultrazvučnu kupelj na 5 minuta, te se nakon kupelji centrifugiraju na 3500 okretaja u minuti u trajanju od 5 minuta. Po završetku centrifugiranja uzorci iz kiveta se dekantiraju te se na preostalu čvrstu fazu dodaje demineralizirana voda i sam postupak se ponavlja još 2 puta. Nakon 3 ispiranja uzorci se stavljaju na satno stakalce te suše u sušioniku na 60 °C 24 sata.

Sinteza nanočestica cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom provodi se na način da se u teflonske posude dodaju cerijev(IV) sulfat tetrahidrat i manganov(II) sulfat monohidrat u omjerima navedenim u **tablici 2**. Zatim se dodaje 80 ml 8 M otopine natrijevog hidroksida te se ostatak sinteze i pročišćavanje provodi isto kao i za čisti cerijev(IV) oksid. Molarni udio mangana u pripremljenim uzorcima iznosio je 10, 20 i 30 %.

Tablica 2. Mase reaktanata potrebne za sintezu uzoraka

| Molarni udio Mn u uzorku, % | $m(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}), \text{ g}$ | $m(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}), \text{ g}$ | $V(\text{NaOH}), \text{ ml}$ |
|-----------------------------|--|--|------------------------------|
| 0 | 0,3233 | - | 80 |
| 10 | 0,2911 | 0,0135 | 80 |
| 20 | 0,2587 | 0,0270 | 80 |
| 30 | 0,2264 | 0,0406 | 80 |

Metode karakterizacije

Rendgenska difrakcija

Difrakcija rendgenskih zraka je nedestruktivna tehnika za karakterizaciju kristaliničnih materijala. Ona daje informacije o strukturi, fazama, orijentaciji kristala, te drugim strukturnim parametrima kao što su prosječna veličina čestica, kristaliničnost i defekti u kristalima. Maksimumi u XRD analizi nastaju kao posljedica konstruktivne interferencije monokromatskih rendgenskih zraka raspršenih pod specifičnim kutovima za svaki set ekvidistantnih ravnina atoma u uzorku. Položaj maksimuma na difraktogramu uvjetovan je udaljenostima ekvidistantnih ravnina. Kao posljedica toga, difraktogram je jedinstven za svaku kristalnu strukturu. [18] Istraživanje kristalnih uzoraka rendgenskom difrakcijskom analizom omogućava bolje razumijevanje strukture zbog mogućnosti određivanja različitih faza ili dopiranja sustava. Analize uzoraka rendgenskom difrakcijom na kristalnim strukturama u svrhu određivanja strukture i sastava bitne su za istraživanja u geologiji, ekologiji, znanosti o materijalima, inženjerstvu i biologiji. [19]

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na Shimadzu XRD 6000 difraktometru (**slika 4**) s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u području 20 do 70 $^\circ 2\theta$ s korakom od 0.02 $^\circ 2\theta$ i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.

Za izračun veličine kristalita korištena je Scherrerova metoda [20]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

gdje je k konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu te poprima vrijednosti između 0.85 i 0.99 (za sferične kristalite s kubičnom simetrijom $k=0.94$), λ je valna duljina $\text{CuK}\alpha$ zračenja (0.15405 nm), β je širina na pola visine difrakcijskog maksimuma nakon korekcije zbog instrumentalnog proširenja, a θ je Braggov kut pri kojem se javlja difrakcijski maksimum.



Slika 4. Rendgenski difraktometar Shimadzu XRD 6000

SEM

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najupotrebljavanijih metoda za snimanje mikrostruktura i morfologije materijala. U SEM tehnici zraka elektrona udara u materijal te se preko interakcije zrake s uzorkom dobiva informacije o topografiji uzorka. Dolazi do nekoliko različitih interakcija kada zraka udari i uđe u materijal, koje uzrokuju emisiju fotona i elektrona iz ili oko uzorka. Ova tehnika se koristi za određivanje morfologije uzoraka. [21] Prilikom interakcije snopa elektrona s uzorkom, između ostalog, dolazi i do emisije rendgenskog zračenja valnih duljina karakterističnih za atome od kojih je uzorak građen. Ova pojava temeljni je princip metode energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (EDS - engl. *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), kojom se može odrediti kemijski sastav materijala. EDS analiza se vrši u elektronskom mikroskopu. [22]

Mikrostruktura uzoraka ispitivana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) koristeći TescanVega3 SE Easy Probe (**slika 5**). Na uzorke je nanesen sloj zlata korištenjem Quorum SC 7620 naporivača kako bi se osigurala vodljivost uzoraka.



Slika 5. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) TescanVega3 SE Easy Probe.

Ispitivanje katalitičke aktivnosti

TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) bilježi promjenu mase uzorka kao funkciju vremena ili temperature te omogućava praćenje kemijskih i fizikalnih promjena koje prati promjena mase uzorka, uzrokovana promjenom temperature. [23] Uobičajeno se instrument za TGA analizu sastoji od nosača koji leži na osjetljivoj analitičkoj vagi. Na nosač se stavlja uzorak te preko uzorka cirkulira inertan ili reaktivan plin, ovisno o uvjetima. Uzorak se zagrijava konstantnom brzinom, a vaga bilježi sve promjene u masi uzorka. [24]

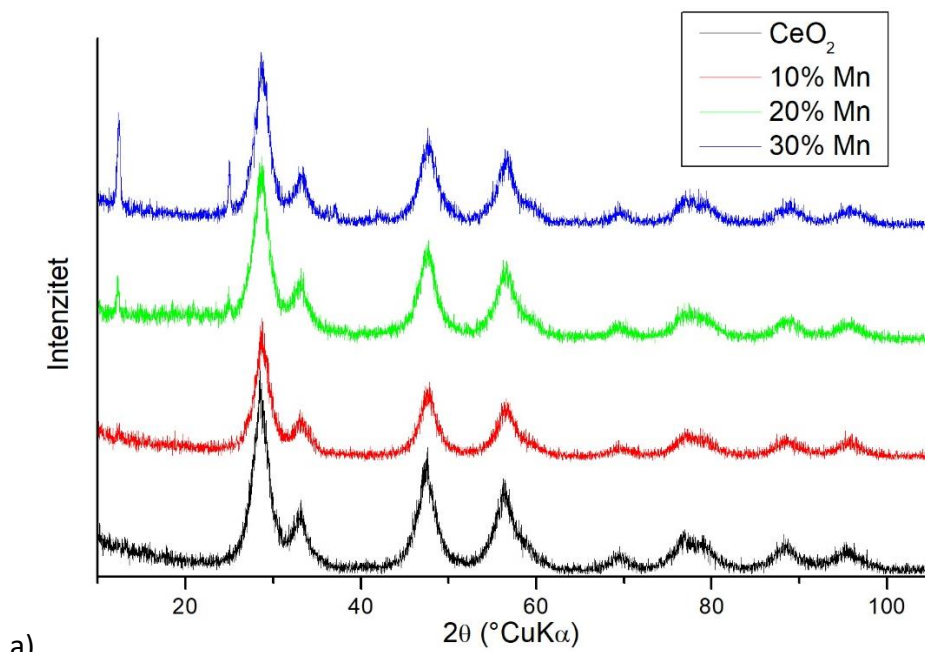
Katalitička učinkovitost napravljenih katalizatora za oksidaciju čađe ispitala se prema metodi Sudarsanama i suradnika [25] gdje je 40 mg katalizatora (uzorka) pomiješano s 10 mg aktivnog ugljena Norit DLC Super 30 carbon black (CabotNorit Nederland BV) u platinskom lončiću pomoću špatule te je lončić postavljen na nosač uzorka termogravimetrijskog analizatora (TGA) NetzschSTA409 (**slika 6**). Oksidacijski eksperiment sastojao se od zagrijavanja smjese katalizatora i čađe pri različitim brzinama zagrijavanja (2.5; 5; 10 i 20 °C min⁻¹) od sobne temperature do 1300 °C uz protok sintetičkog zraka brzinom od 100 cm³ min⁻¹. Svako je ispitivanje bilo ponavljano tri puta kako bi se dobio prosječan rezultat.



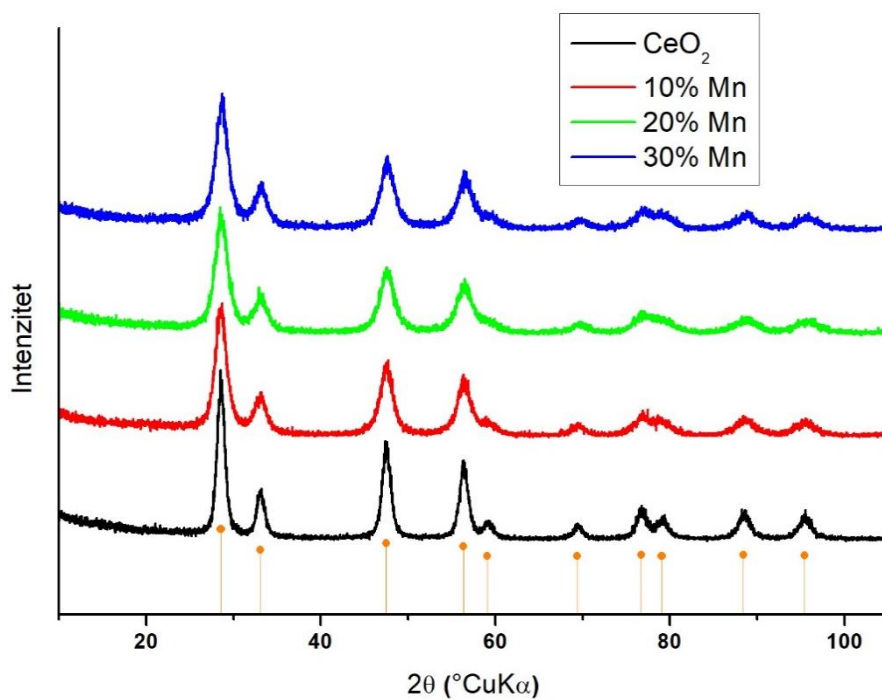
Slika 6. Termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409

Diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTG) je korištena za obradu i lakše isčitavanje podataka dobivenih ispitivanjem katalitičke aktivnosti sintetiziranih nanočestica čistog cerijeva(IV) oksida te cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom.

REZULTATI



a)

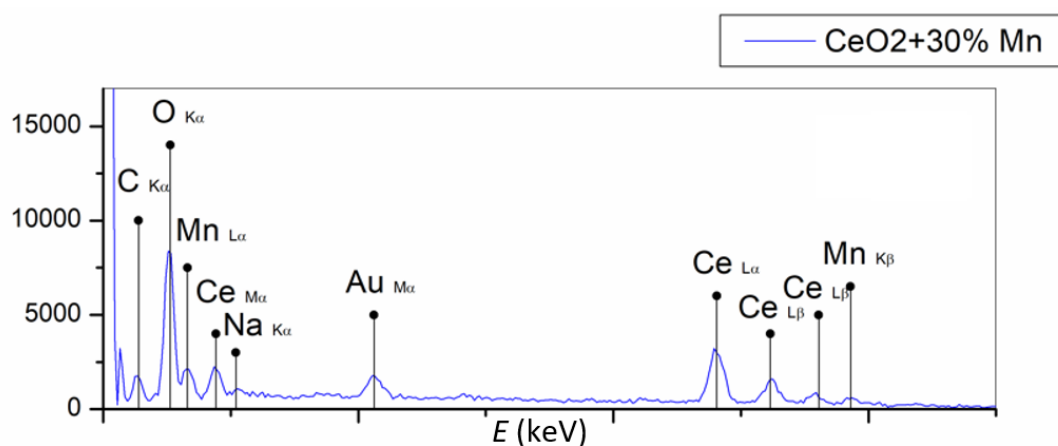


b)

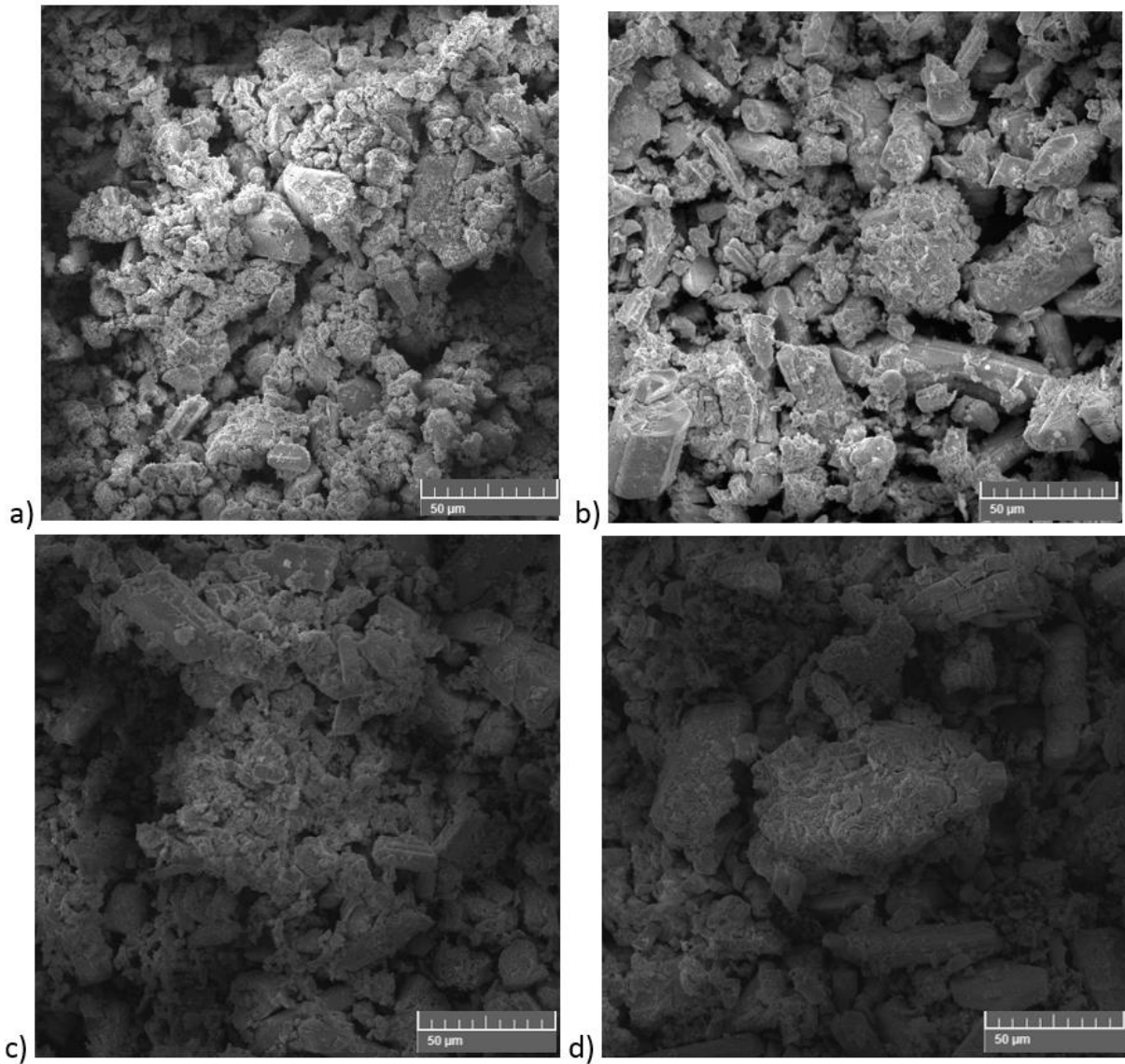
Slika 7. Difraktogrami čistog i dopiranih CeO_2 uzoraka a) nežarenih uzoraka i b) uzoraka žarenih 2 h pri 500 $^\circ\text{C}$

Tablica 3. Veličina kristalita nežarenih i žarenih uzoraka 2h pri 500 °C, određena Scherrerovom metodom (3) iz difrakcijskog maksimuma (220)

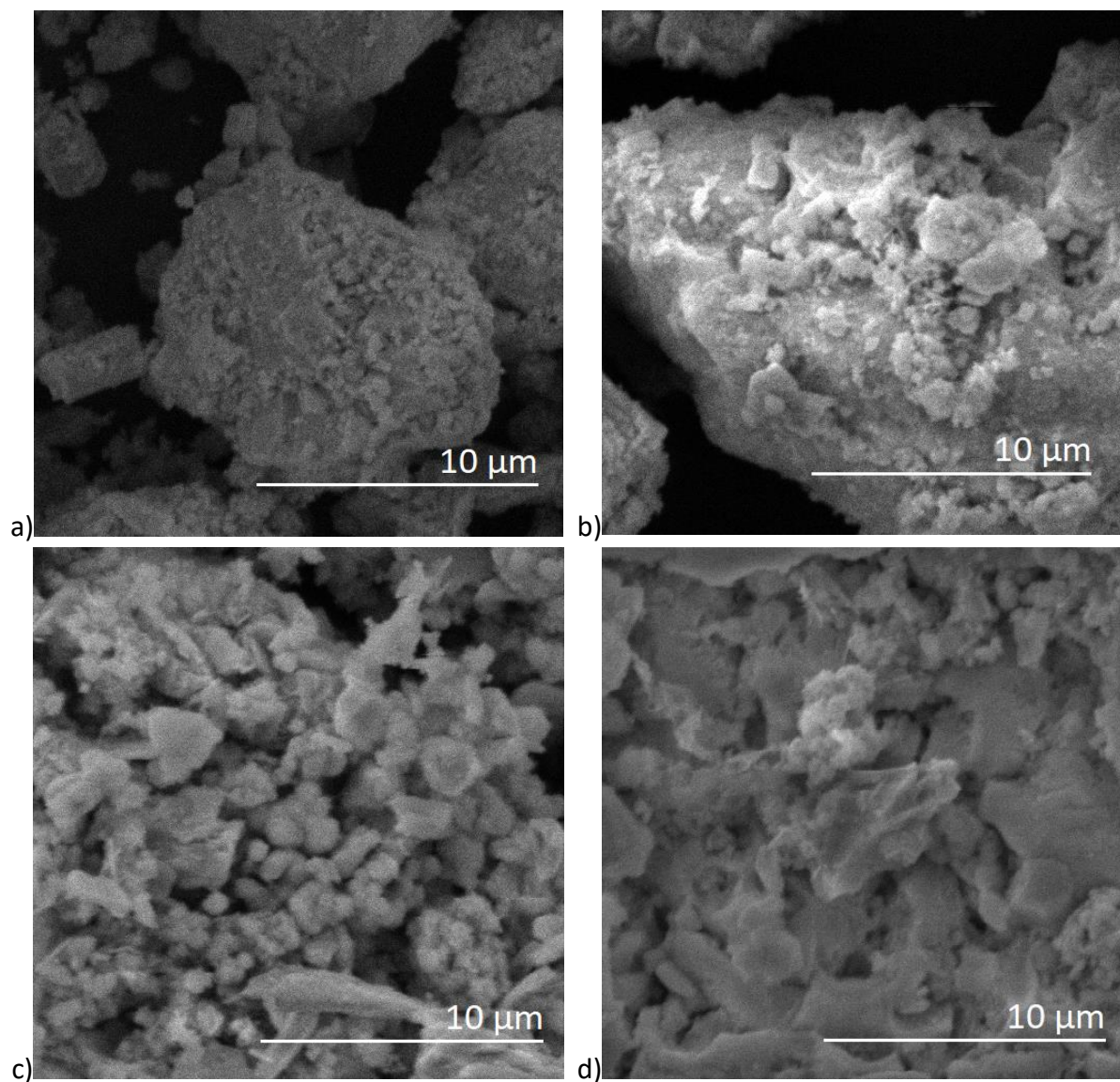
| Udio mangana u uzorku (%) | d_0 (nm) | $d_{t=2\text{ h}, T=500\text{ °C}}$ (nm) |
|---------------------------|--------------|--|
| 0 | $3,1\pm 0,1$ | $10,1\pm 0,1$ |
| 10 | $3,2\pm 0,1$ | $6,1\pm 0,1$ |
| 20 | $3,3\pm 0,1$ | $5,8\pm 0,1$ |
| 30 | $3,4\pm 0,1$ | $5,4\pm 0,1$ |



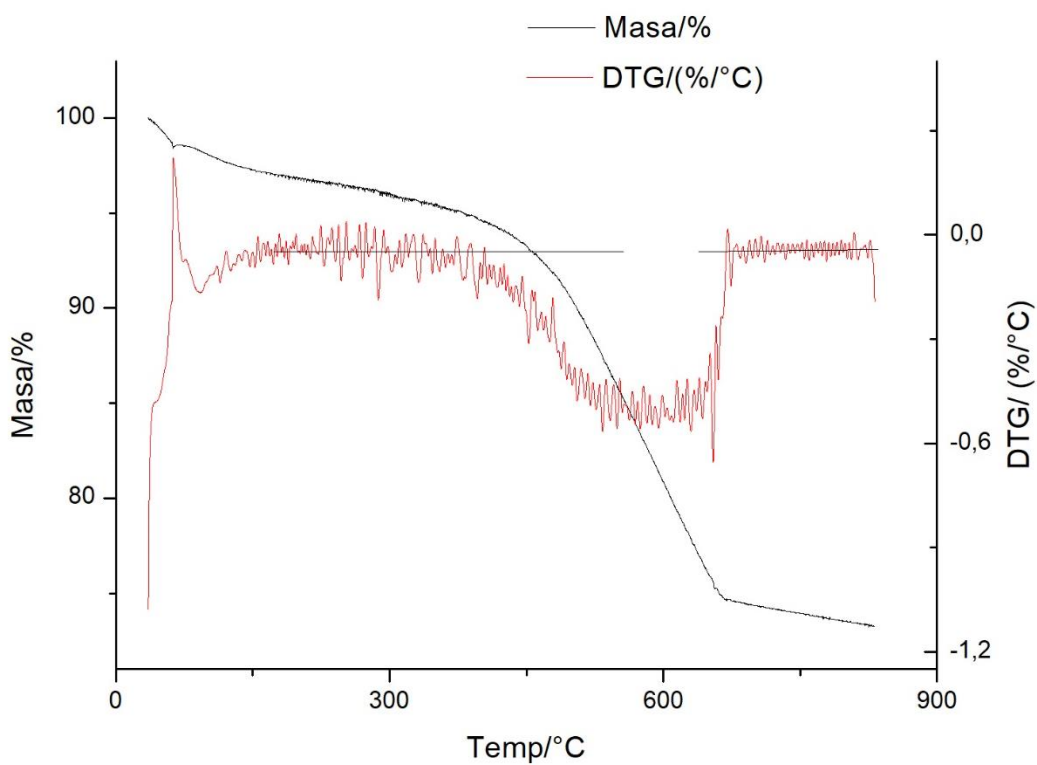
Slika 8. EDS spektar cerijeva(IV) oksida dopiranog s 30 % mangana, snimljen na SEM-u



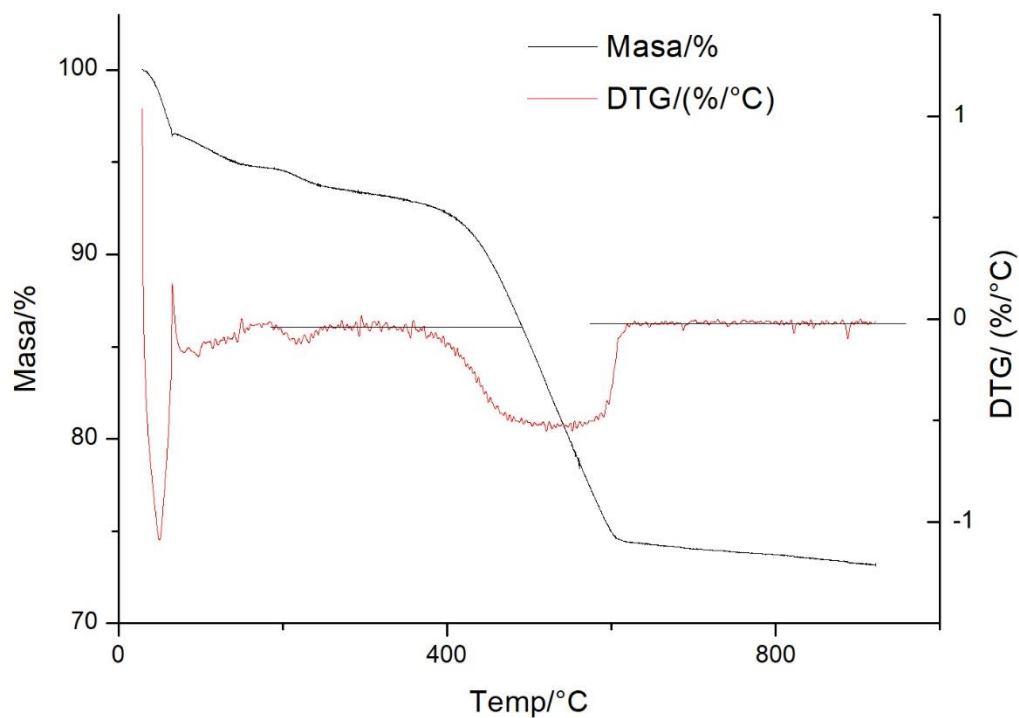
Slika 9. SEM mikrografije nanočestica CeO_2 s a) 0 % Mn, b) 10 % Mn, c) 20 % Mn i d) 30 % Mn



Slika 10. SEM mikrografije nanočestica CeO₂ s a) 0 % Mn, b) 10 % Mn, c) 20 % Mn i d) 30 % Mn, žarenih 2 h pri 500 °C



a)



b)

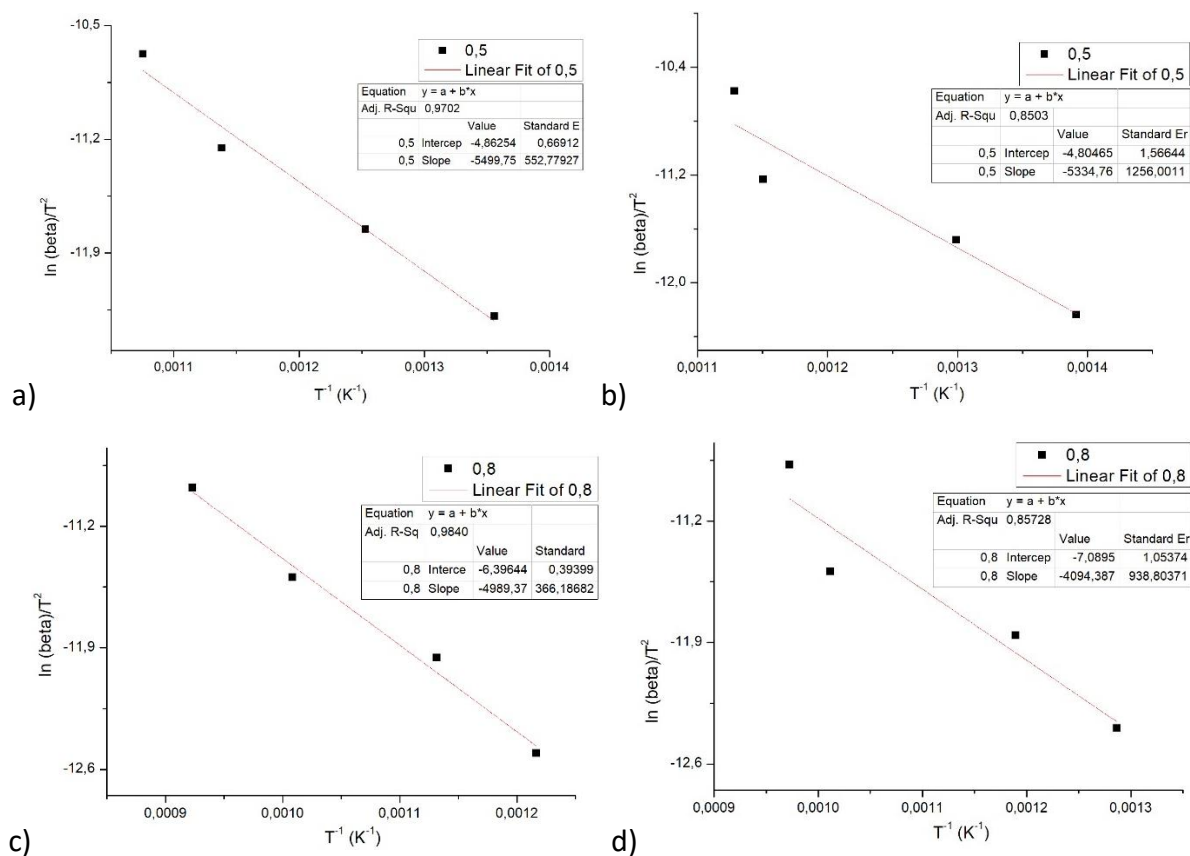
Slika 11. Prikaz TGA (crno) i DTG (crveno) krivulja za uzorak aktivnog ugljena pomiješanog s žarenim katalizatorom: a) čistog CeO_2 te b) CeO_2 dopiranog s 20 % mangana, pri brzini zagrijavanja $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tablica 4. Prikaz rezultata kinetičke analize za uzorak čistog CeO₂

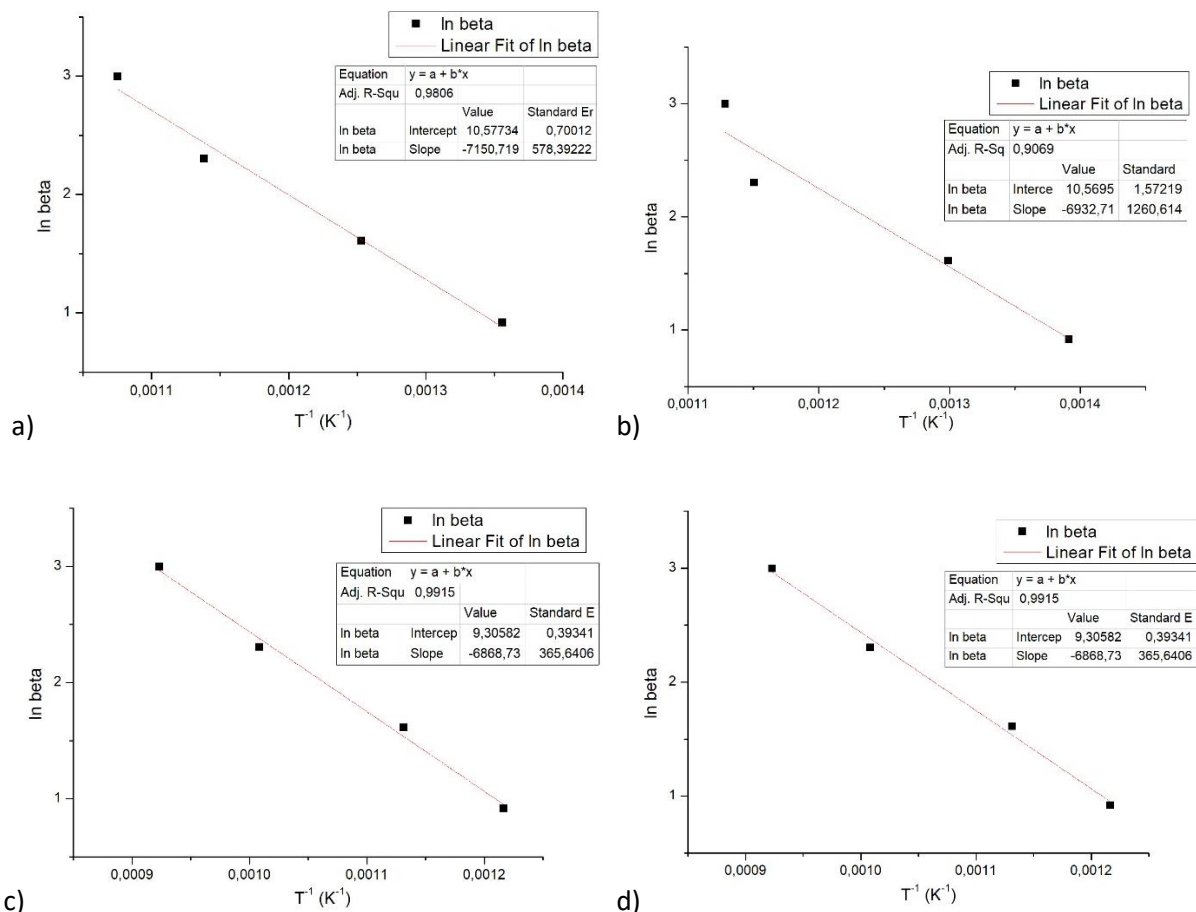
| konverzija | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|----------------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| β (°C min ⁻¹) | T (K) | | | | | | | |
| 2,5 | 653,2 | 681,3 | 709,4 | 737,5 | 765,6 | 793,7 | 821,8 | 849,9 |
| 5 | 712,2 | 740,8 | 769,4 | 798,0 | 826,6 | 855,2 | 883,8 | 912,4 |
| 10 | 765,4 | 803,1 | 840,8 | 878,5 | 916,2 | 953,9 | 991,6 | 1029,3 |
| 20 | 777,0 | 828,0 | 879,0 | 930,0 | 981,0 | 1032,0 | 1083,0 | 1134,0 |
| | T^{-1} (K ⁻¹) | | | | | | | |
| 2,5 | 1,53E-03 | 1,47E-03 | 1,41E-03 | 1,36E-03 | 1,31E-03 | 1,26E-03 | 1,22E-03 | 1,18E-03 |
| 5 | 1,40E-03 | 1,35E-03 | 1,30E-03 | 1,25E-03 | 1,21E-03 | 1,17E-03 | 1,13E-03 | 1,10E-03 |
| 10 | 1,31E-03 | 1,25E-03 | 1,19E-03 | 1,14E-03 | 1,09E-03 | 1,05E-03 | 1,01E-03 | 9,72E-04 |
| 20 | 1,29E-03 | 1,21E-03 | 1,14E-03 | 1,08E-03 | 1,02E-03 | 9,69E-04 | 9,23E-04 | 8,82E-04 |
| | $\ln\beta / T^2$ | | | | | | | |
| 2,5 | -12,05 | -12,13 | -12,21 | -12,29 | -12,37 | -12,44 | -12,51 | -12,57 |
| 5 | -11,53 | -11,61 | -11,68 | -11,75 | -11,83 | -11,89 | -11,96 | -12,02 |
| 10 | -10,98 | -11,07 | -11,17 | -11,25 | -11,34 | -11,42 | -11,50 | -11,57 |
| 20 | -10,32 | -10,44 | -10,56 | -10,67 | -10,78 | -10,88 | -10,98 | -11,07 |

Tablica 5. Prikaz rezultata za uzorak CeO₂ dopiranog manganom

| konverzija | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|----------------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| β (°C min ⁻¹) | T (K) | | | | | | | |
| 2,5 | 660,15 | 679,65 | 699,15 | 718,65 | 738,15 | 757,65 | 777,15 | 796,65 |
| 5 | 698,55 | 722,25 | 745,95 | 769,65 | 793,35 | 817,05 | 840,75 | 864,45 |
| 10 | 749,75 | 789,55 | 829,35 | 869,15 | 908,95 | 948,75 | 988,55 | 1028,35 |
| 20 | 743,95 | 791,35 | 838,75 | 886,15 | 933,55 | 980,95 | 1028,35 | 1075,75 |
| | T^{-1} (K ⁻¹) | | | | | | | |
| 2,5 | 1,51E-03 | 1,47E-03 | 1,43E-03 | 1,39E-03 | 1,35E-03 | 1,32E-03 | 1,29E-03 | 1,26E-03 |
| 5 | 1,43E-03 | 1,38E-03 | 1,34E-03 | 1,30E-03 | 1,26E-03 | 1,22E-03 | 1,19E-03 | 1,16E-03 |
| 10 | 1,33E-03 | 1,27E-03 | 1,21E-03 | 1,15E-03 | 1,10E-03 | 1,05E-03 | 1,01E-03 | 9,72E-04 |
| 20 | 1,34E-03 | 1,26E-03 | 1,19E-03 | 1,13E-03 | 1,07E-03 | 1,02E-03 | 9,72E-04 | 9,30E-04 |
| | $\ln\beta / T^2$ | | | | | | | |
| 2,5 | -12,07 | -12,13 | -12,18 | -12,24 | -12,29 | -12,34 | -12,39 | -12,44 |
| 5 | -11,49 | -11,56 | -11,62 | -11,68 | -11,74 | -11,80 | -11,86 | -11,91 |
| 10 | -10,94 | -11,04 | -11,14 | -11,23 | -11,32 | -11,41 | -11,49 | -11,57 |
| 20 | -10,23 | -10,35 | -10,47 | -10,58 | -10,68 | -10,78 | -10,88 | -10,97 |



Slika 12. Grafički prikazi ovisnosti $\ln\beta/T^2$ o $1/T$ korištenih za proračun energija aktivacije prema KAS metodi za uzorke: a) čisti CeO₂ pri konverziji 0,5; b) dopirani CeO₂ pri konverziji 0,5; c) čisti CeO₂ pri konverziji 0,8; d) dopirani CeO₂ pri konverziji 0,8



Slika 13. Grafički prikazi ovisnosti $\ln\beta$ o $1/T$ korištenih za proračun energija aktivacije prema FWO metodi za uzorke: a) čisti CeO₂ pri konverziji 0,5; b) dopirani CeO₂ pri konverziji 0,5; c) čisti CeO₂ pri konverziji 0,8; d) dopirani CeO₂ pri konverziji 0,8

Tablica 6. Prikaz vrijednosti energija aktivacije oksidacije čađe uz čisti i 20 % dopirani CeO₂ kao katalizator, izračunatih KAS i FWO metodama

| čisti CeO ₂ | | | CeO ₂ dopiran s 20 % Mn | | |
|------------------------|-------------------------|-----|------------------------------------|-------------------------|------|
| konverzija | E _a , kJ/mol | | konverzija | E _a , kJ/mol | |
| | KAS | FWO | | KAS | FWO |
| 50 % | 52 | 63 | 50 % | 60 | 70,3 |
| 90 % | 35 | 48 | 90 % | 40 | 51 |

RASPRAVA

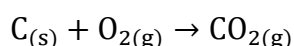
Hidrotermalnom sintezom su pripremljeni uzorci čistog CeO₂ i CeO₂ dopiranog s 10, 20 i 30 % mangana. Uzorci su žareni 2 sata pri 500 °C kako bi se dobila određena stabilna veličina čestica zbog korištenja uzoraka u svrhe katalize na povišenim temperaturama. Provedena je rendgenska difrakcijska analiza svih uzoraka, a difraktogrami su prikazani na **slici 7**. Kod žarenih uzoraka se može primijetiti da su difrakcijski maksimumi većeg intenziteta i uži, nego kod nežarenih uzoraka. To upućuje na povećanje dimenzija nanočestica prilikom termičke obrade, a ono je najizraženije kod uzorka čistog cerijeva(IV) oksida. Dopiranje manganom povećava termičku stabilnost CeO₂ obzirom da se najuži maksimumi pojavljuju na difraktogramima nedopiranog uzorka.

Veličina kristalita nanočestica nežarenih i uzoraka žarenih 2h pri 500 °C određena je Scherrerovom metodom, prema jednadžbi (3), a rezultati su prikazani u **tablici 3**. Može se primijetiti da je veličina kristalita nežarenih uzoraka gotova jednaka, bez obzira na udio mangana. Žarenje je očekivano dovelo do povećanja dimenzija nanočestica, a utjecaj na termičku stabilnost vidljiv je velikim povećanjem dimenzija kristalita u čistom uzorku dok je povećanje dimenzija manje izraženo u dopiranim uzorcima.

Na **slici 8** je prikazan spektar energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije dopiranog cerijeva(IV) oksida s 30% mangana. Iz slike se može zaključiti da je mangan prisutan u uzorku što u kombinaciji s difraktogramima (koji sadrže samo difrakcijske maksimume CeO₂) ukazuje da je došlo do ulaska mangana u strukturu CeO₂.

Morfologija pripremljenih uzoraka je ispitana pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a dobiveni mikrografi su prikazani na **slici 9**. Iz priloženih mikrografa je vidljivo da se povećanjem udjela mangana zapravo ne mijenja morfologija uzoraka. Na **slici 10** prikazani su SEM mikrografi istih uzoraka nakon termičke obrade (500 °C, 2 sata). Rezolucija nije dovoljno dobra da bi se vidjele same čestice, no primjećuju se nakupine nalik sferičnim česticama koje u odnosu na morfologiju sa **slike 9** izgledaju zbijenije.

Na uzorcima čađe pomiješanim s katalizatorima (čisti i uzorak CeO₂ dopiran s 20 % mangana) provedena je termogravimetrijska analiza, pri različitim brzinama zagrijavanja, 2,5; 5; 10 i 20 °C min⁻¹. Kao primjer rezultata, na **slici 11** su prikazane TGA i DTG krivulje za čisti i dopirani uzorak žaren pri brzini zagrijavanja 5 °C min⁻¹. Na grafičkim prikazima može se primijetiti gubitak mase koji se pripisuje pretvorbi čađe (ugljika) u ugljikov dioksid prema jednadžbi:



Iz grafičkih prikaza su određene temperature pri kojima je počela i završila promjena mase uzoraka, što odgovara početnoj i završnoj točki oksidacije čađe. Na spomenutom intervalu su vrijednosti temperatura normalizirane te prikazane za različite konverzije u **tablicama 4** i **5**, za čisti i dopirani uzorak pri svim brzinama zagrijavanja. U tablici su također prikazane vrijednosti $1/T$ i $\ln\beta/T^2$, potrebne za daljnji proračun.

Proračun energije aktivacije je proveden primjenom KAS metode, prema jednadžbi (1). Na **slici 12** prikazane su ovisnosti $\ln\beta/T^2$ o $1/T$ pa se iz nagiba pravca, x mogu izračunati energije aktivacije prema formuli:

$$E_a = -x \cdot R \quad (4)$$

Energije aktivacije su također izračunate FWO (Flynn-Wall-Ozawa) metodom, prema jednadžbi (2). Obzirom na tu jednadžbu, grafički je prikazana ovisnost $\ln\beta$ o $1/T$ (**slika 13**), a energija aktivacija je izračunata iz nagiba dobivenog pravca prema jednadžbi:

$$E_a = -1,052 x \cdot R \quad (5)$$

Dobivene vrijednosti energija aktivacije oksidacije čađe uz čisti i dopirani CeO_2 kao katalizator, pri konverzijama 0,5 i 0,8 dobiveni spomenutim metodama su prikazane u **tablici 6**. Iz podataka se može primijetiti da su energije aktivacije procesa oksidacije čađe veće za dopirane uzorke CeO_2 katalizatora.

ZAKLJUČAK

Hidrotermalnom sintezom dobiveni su uzorci nano dimenzija kristaliničnog cerijeva(IV) oksida, kako čistog tako i dopiranog različitim udjelima mangana. Uzorci su termički obrađeni 2 h pri 500 °C. Iz priloženih rezultata jasno je vidljivo da termička obrada uzrokuje povećanje dimenzija ispitivanih nanočestica. Povećanjem udjela mangana, utjecaj termičke obrade na povećanje dimenzija postaje manje izražen. Drugim riječima, prisutnost mangana u kristalnoj strukturi CeO_2 smanjuje okrupnjavanje i termički stabilizira cerijev(IV) oksid.

Također je istražen utjecaj čistog cerijeva(IV) oksida i cerijeva(IV) oksida dopiranog sa različitim udjelima mangana na proces katalitičke oksidacije čađe u temperaturnom području od 0 do 1300 °C. Primjenom KAS i FWO metode, određene su energije aktivacija za taj proces. Usporedbom temperature konverzije postaje razvidno da prisutnost mangana u kristalnoj strukturi CeO_2 povećava njegovu aktivnost u procesu katalitičke oksidacije čađe.

LITERATURA

- [1] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, & K. Ikeue, On the Reasons for High Activity of CeO₂ Catalyst for Soot Oxidation, *Chemistry of Materials*, 20(13), (2008) 4489–4494.
- [2] S. Kurajica, K. Mužina, G. Dražić, G. Matijašić, M. Duplančić, V. Mandić, M. Župančić, I.K. Munda, A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 244, (2020) 122689.
- [3] D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner Jr., Cerium, u: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 19 (2004): 337-377.
- [4] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, & P. Fornasiero, Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chemical reviews*, 116(10), (2016) 5987-6041
- [5] <https://courses.physics.illinois.edu/phys466/sp2013/projects/2010/Oaks/html/node3.html> pristupljeno 3.8.2020.
- [6] C. Sun, H. Li, and L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy & Environmental Science* 5(9) (2012) 8475-8505.
- [7] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, 38(4),(1996) 439–520.
- [8] I. Khan, K. Saeed, & I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian journal of chemistry*, 12(7), (2019) 908-931.
- [9] W. Zhan, X. Zhang, Y. Guo, L. Wang, Y. Guo, G. Lu, Synthesis of mesoporous CeO₂-MnOx binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation, *J. Rare Earth.*, 32 (2014) 146-152.
- [10] H. Huang, J. Liu, P. Sun, S. Ye, & B. Liu, Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot. *RSC advances*, 7(12), (2017) 7406-7412.
- [11] G. Huang, C.H. Lu, & H.H. Yang, *Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, u: Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*, (2019) 89–109.
- [12] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), (1985) 1026–1040.
- [13] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2) (2007) 117-166.
- [14] S. Liu, X. Wu, D. Weng, & R. Ran, Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. *Journal of Rare Earths*, 33(6), (2015) 567–590.
- [15] J.P. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, & J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel*, 76(12), (1997) 1129-1136.

- [16] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, & J.A. Moulijn, Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), (2007) 189-200.
- [17] O.S. Al-Ayed, Study of the Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Ellajjun Oil Shale., Mu'tah University, Department of Chemical Engineering Karak – Mutah, Jordan (2012)
- [18] R. Kohli, & K.L. Mittal, (Eds.), *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques: Volume 11 (Vol. 11)*. (2018) Houston, Elsevier.
- [19] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html pristupljeno 15.8.2020.
- [20] C. Suryanarayana, M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*. Plenum Press, New York, (1998)
- [21] J. Wirth, M. Tahriri, K. Khoshroo, M. Rasoulianboroujeni, A.R. Dentino, & L. Tayebi, *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering* (2017) Illinois, Woodhead
- [22] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html pristupljeno 1.9.2020.
- [23] J.F. Lambert, Organic pollutant adsorption on clay minerals. In *Developments in clay science* (Vol. 9, pp. 195-253). (2018) Amsterdam, Elsevier.
- [24] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press. Halifax (2018)
- [25] P. Sudarsanam, B. Hillary, D. K. Deepa, M. H. Amin, B. Malleshram, B. M. Reddy, S. K. Bhargava, Highly efficient cerium dioxide nanocube-based catalysts for low temperature diesel soot oxidation: The cooperative effect of cerium- and cobalt-oxides, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 3496-3500.