

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Monika Mihaljević

**Priprava i termička stabilnost $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ nanokatalizatora za
zaštitu okoliša u autoindustriji**

Zagreb, 2020.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale pod vodstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

Popis kratica:

A/F omjer – omjer zraka i goriva

HRTEM – transmisijska elektronska mikroskopija visoke razlučivosti

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija

TWC – trostruki katalizator

VOC – lako hlapivi organski spojevi

XRD – rendgenska difrakcija

Sadržaj rada

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 Trostruki katalizatori	2
2.2 Cerijev(IV) oksid	5
2.3 Kinetika rasta zrna	8
3. MATERIJALI I METODE.....	10
3.1 Popis kemikalija	10
3.2 Sinteza uzoraka	10
3.3 Metode karakterizacije uzoraka	11
3.3.1 Rendgenska difrakcija (XRD)	11
3.3.2 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)	12
4. REZULTATI I RASPRAVA	12
5. ZAKLJUČCI	26
6. ZAHVALA	27
7. LITERATURA	28
8. SAŽETAK.....	32
9. SUMMARY.....	33

1. UVOD

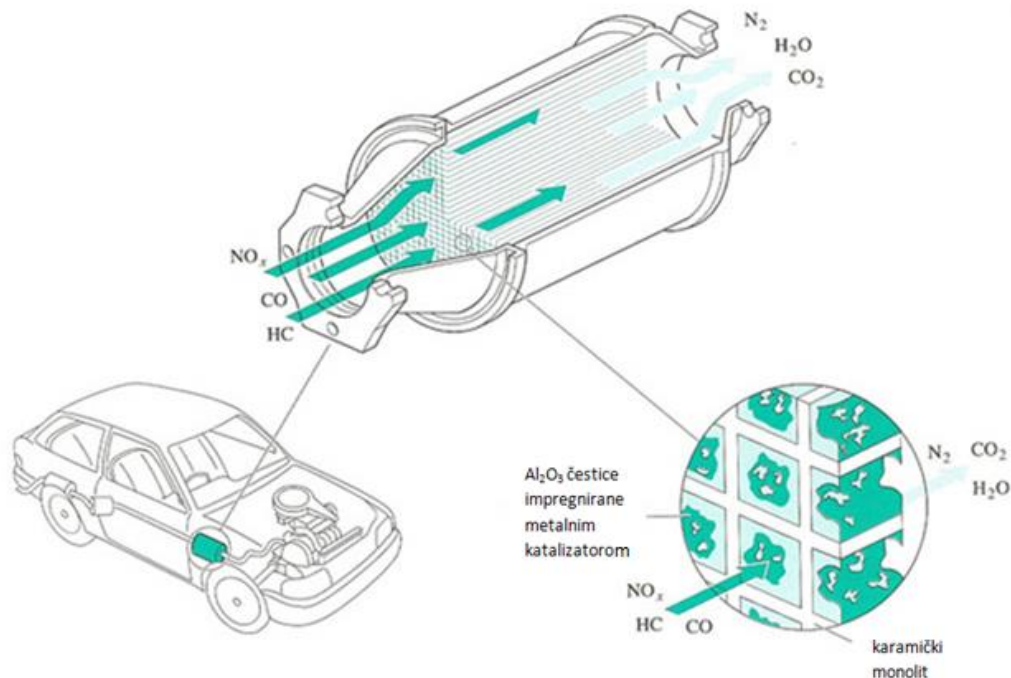
Istraživanja svjetske zdravstvene organizacije pokazuju da je zagađenje zraka danas najveći svjetski samostalni uzročnik zdravstvenih problema. Približno 7 milijuna prijevremenih smrtnih slučajeva godišnje diljem svijeta pripisuje se zagađenju zraka. Prekomjerno zagađivanje zraka je često nusprodukt neodrživih politika u sektorima poput prometa, energetike, gospodarenja otpadom i industrije.^[1] U prometu se, još uvijek, najviše koriste motori s unutarnji izgaranjem, koji energiju za pokretanje vozila dobivaju iz kemijske reakcije goriva i zraka. U idealnom slučaju izgaranje je potpuno i jedini ispušni produkti su ugljikov dioksid (CO_2) te vodena para. Nekoliko je čimbenika koji omogućavaju bolju iskoristivost goriva: odgovarajući omjer goriva i zraka, odnosno dovoljna količina kisika, te dovoljno visoka temperatura smjese dovoljno dugo kako bi reakcija bila potpuna. U stvarnosti nije moguće postići potpuno izgaranje, što dovodi do emisije ugljikovog monoksida (CO) i ugljikovodika (C_xH_y). Ugljikovodici se klasificiraju kao lako hlapivi organski spojevi (VOC).^[2] Emisije ovih plinova jako doprinose zagađenju atmosfere. Također, na jako visokim temperaturama pri kojima rade motori s unutarnjim izgaranjem moguća je reakcija dušika i kisika iz zraka, pri čemu nastaju štetni plinoviti dušikovi oksidi (NO_x). Dušikovi oksidi se mogu javiti i kao produkti oksidacije dušika iz goriva.^[3] Na spomenute neželjene nusprodukte moguće je utjecati na dva načina: poboljšanjem procesa izgaranja ili tretiranjem ispušnih plinova nakon izlaska iz cilindra. Proces izgaranja najviše utječe na sastav ispušnih plinova, a izgaranje je ovisno o samoj izvedbi motora, kvaliteti goriva i sl. Promjene u dizajnu motora, s ciljem poboljšanja procesa izgaranja mogu smanjiti učinkovitost rada motora i ne uspijevaju zadovoljiti današnje standarde o emisiji štetnih plinova. Stoga se u autoindustriji prije ispuštanja u okoliš, ispušni plinovi obrađuju. Najčešće se u ovu svrhu primjenjuje trostruki katalizator (TWC – engl. *Three-Way Catalyst*).^[4] Većina ovih katalizatora temelji se na cerijevom(IV) oksidu, CeO_2 , jednom od najreaktivnijih oksida rijetkih zemalja, koji se zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava intenzivno istražuje za uporabu u brojnim katalitičkim procesima.^[5,6] Za katalitičku upotrebu od ključne je važnosti postići što veću specifičnu površinu pa se u novije vrijeme u proizvodnji TWC-a primjenjuju nanočestice. Zbog velike površine nanočestice često imaju smanjenu

termičku stabilnost, pa budući da su dugotrajno podvrgnute visokim temperaturama, podliježu rastu zrna što smanjuje njihovu katalitičku aktivnost. Iako se veličina čestica donekle može kontrolirati odabirom procesa sinteze, novija istraživanja usredotočena su na dopiranje cerijeva(IV) oksida u svrhu poboljšanja termičke stabilnosti i katalitičkih svojstava.^[7] U ovom istraživanju je ispitana kinetika rasta zrna nanočestica čistog CeO₂ te CeO₂ dopiranog s 10, 20 i 30 % mangana. Nanočestice su pripravljene hidrotermalnom sintezom te žarene u području od 500 do 700 °C. Prosječna veličina kristalita nanočestica je određena rendgenskom difrakcijskom analizom, primjenom Scherrer-ove jednadžbe, te uspoređena s veličinom zrna određenom transmisijском elektronskom mikroskopijom.

2. OPĆI DIO

2.1 Trostruki katalizatori

Industrijska primjena TWC katalizatora počinje 1980-ih godina kao odgovor na sve strože standarde kontrole emisije štetnih plinova iz automobila. Samo njihovo ime upućuje na njihovu trostruku funkciju razgradnje štetnih spojeva na manje štetne ili bezopasne spojeve. Tako se trostruki katalizatori baziraju na istovremenoj katalitičkoj oksidaciji CO do CO₂, ugljikovodika do vode te katalitičkoj redukciji raznih NO_x spojeva do dušika. Ovaj pristup se u praksi zadržao kao primaran način tretiranja ispušnih plinova, ali sa značajnim unaprjeđenjima.^[8] Trostruki katalizatori koji se danas koriste (**slika 1**) su višekomponentni materijali, koji sadrže plemenite metale rodij, platinu i (u manjoj mjeri) paladij te cerijev(IV) oksid, γ -aluminijev oksid (Al₂O₃), i druge metalne okside.^[3,9]



Slika 1. Shematski prikaz trostrukog katalizatora. Katalitički pretvornik u metalnom spremniku se smješta u ispušni sustav vozila. Ispušni plinovi ulaze u pretvornik i prolaze kroz kanale u keramičkom monolitu na koji je nanesen Al₂O₃ impregniran metalnim katalizatorom (CeO₂ i plemeniti metali). (Preuzeto i prilagođeno ^[3])

Jedan od problema vezanih uz ove TWC katalizatore je tzv. hladni start. Pri paljenju motora potrebno je neko vrijeme da se postigne radna temperatura. Ukoliko temperatura nije dovoljno visoka, katalizator nije maksimalno učinkovit pa dolazi do značajne emisije CO, NO_x i ugljikovodika iz ispušne cijevi. Temperatura pri kojoj se učinkovitost katalizatora naglo povećava najčešće iznosi 250 – 300 °C. Poželjno je da je radna temperatura katalizatora što je moguće niža kako bi prije došlo do maksimalne učinkovitosti oksidacije i redukcije.^[3]

Kako je već prije spomenuto, emisije CO i ugljikovodika su najizraženije pri niskim udjelima kisika, dok je s druge strane emisija NO_x najveća pri visokim udjelima kisika. Stoga je za rad trostrukog katalizatora ključno odrediti odgovarajući omjer zraka i goriva (A/F omjer), koji će rezultirati minimalnom emisijom svih ispušnih plinova iz motora. Taj maseni omjer za benzinske motore iznosi otprilike 14,7 jer su pri tim uvjetima koncentracije oksidirajućih vrsta (NO i O₂) ekvivalentne koncentracijama

reducirajućih vrsta (C_xH_y i CO) i trebalo bi doći do potpune konverzije ispušnih plinova u CO_2 , H_2O i N_2 . Pri ovim uvjetima se postiže i visoka učinkovitost rada motora.^[3]

Još jedan problem TWC-a je da se njihova aktivnost s vremenom smanjuje. Ova pojava je neizbježna pa zbog toga početna aktivnost katalizatora mora biti znatno viša od minimalno zahtijevane kako bi zakonski standardi emisije štetnih plinova mogli biti zadovoljeni i nakon više godina rada. Glavni uzrok gubitka aktivnosti je izloženost visokim temperaturama i trovanje katalizatora štetnim spojevima iz ispuha (kao što su P, Pb i S).^[3]

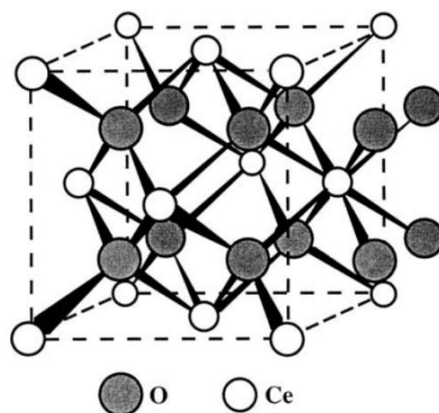
TWC najčešće rade u temperaturnom području 150 – 600 °C, no temperature nekada dosegnu i do 1000 °C. Iako komercijalni katalizatori mogu podnijeti povremeno izlaganje visokim temperaturama, dugotrajno i učestalo izlaganje temperaturama višim od 800 °C, pogotovo u oksidirajućim uvjetima, ima cijeli niz ozbiljnih posljedica. Visoke temperature mogu imati negativan utjecaj na sve komponente katalizatora. Može doći do sinteriranja čestica plemenitih metala, što rezultira smanjenjem površine metala dostupne za kataliziranje kemijske reakcije. Sinteriranje posebno utječe na aktivnost katalizatora pri niskim temperaturama. Ovaj problem tek je donekle riješen dodatkom cerijeva(IV) oksida aluminijevu oksidu budući da cerijev(IV) oksid, osim što omogućava pohranu i mobilnost kisika, djeluje i kao stabilizator. Pri jako visokim temperaturama, i potporni materijal može podlijeći sinteriranju, što također dovodi do smanjenja ukupne specifične površine. U ekstremnim slučajevima može čak doći do taljenja monolitne keramike i drugih mehaničkih oštećenja koja će uzrokovati smanjeni kontakt ispušnih plinova i katalizatora. Visoke temperature uz to mogu potaknuti štetne interakcije između plemenitih metala, koje rezultiraju nastankom slitina smanjene aktivnosti, ili između plemenitog metala i potpornog materijala. Primijećeno je da pri temperaturama višim od 600 °C dolazi do reakcije u čvrstom stanju između Rh_2O_3 i $\gamma-Al_2O_3$, čime se gubi aktivan materijal.^[3]

Olovo u gorivu zasigurno najviše doprinosi trovanju katalizatora. Od korištenih plemenitih metala, paladij je najosjetljiviji na prisutnost olova te se njegova katalitička aktivnost smanjuje čak i ako je olovo u gorivu prisutno u tragovima. Rutenij je manje, a platina najmanje osjetljiva na prisutnost olova. Fosfor u motornom ulju može reagirati s

potpornim Al_2O_3 ili smanjiti katalitičku aktivnost korištenih plemenitih metala, pogotovo paladija s kojim tvori slitinu. Prisutnost sumpora smanjuje aktivnost katalizatora u smislu svih katalitičkih reakcija, a može dovesti i do formiranja H_2S . Može doći i do oksidacije sumpora do SO_2 koji blokira aktivna mjesta na površini katalizatora. Međutim, uklanjanjem sumpora, SO_2 se desorbira s metalne površine i aktivnost se vraća na prijašnju vrijednost.^[3]

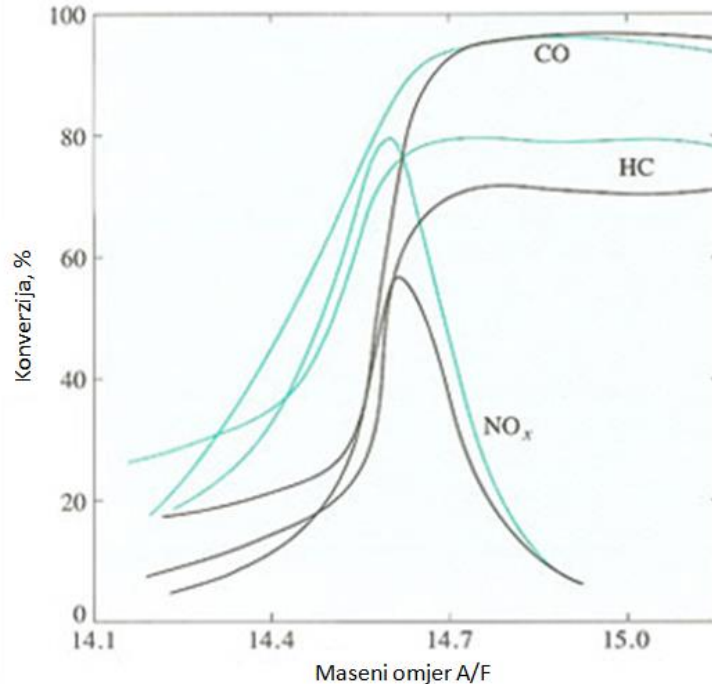
2.2 Cerijev(IV) oksid

Cerij je najrašireniji kemijski element skupine rijetkih zemnih elemenata. Elektronska konfiguracija cerija je $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$, a u prirodi se javlja u dva oksidacijska stanja – cerij(III) i cerij(IV). Cerijev(IV) oksid je jedan od najistraživanijih metalnih oksida zbog svoje široke primjene u raznim područjima, kao što su trostruki katalizatori, kisikovi senzori, gorivni članci s čvrstim oksidom, elektrokromatski tanki filmovi, parni reforming biomase, fotokatalizatori, biotehnologija, kemija okoliša i medicina.^[10,11] Ove primjene se temelje na sposobnosti CeO_2 da pohrani i otpusti kisik, vodik ili sumpor, mogućnosti da utječe na disperziju potpornog materijala, poveća termičku stabilnost potpornog materijala, potakne oksidaciju i redukciju plemenitih metala, da formira površinske i unutrašnje vakancije, tvori intermetalne M-Ce spojeve i dr. Cerijev(IV) oksid ima strukturu fluorita (CaF_2), **slika 2**, koja se sastoji od kubične guste slagaline cerijevih iona sa svim tetraedarskim intersticijama ispunjenim kisikom. Pri povišenim temperaturama i redukcijskim uvjetima CeO_2 formira niz nestehiometrijskih oksida s manjkom kisika CeO_{2-x} ($0 < x \leq 0,5$), dok pri nižim temperaturama ($< 450 \text{ }^\circ\text{C}$) CeO_2 formira sustave diskretnih sastava. Čak i nakon gubitka značajnih količina kisika iz rešetke i formiranja velikog broja vakancija kisika, CeO_{2-x} zadržava svoju kristalnu strukturu fluorita i u oksidirajućoj sredini se ponovo oksidira u CeO_2 . Za primjenu u katalitičke svrhe, najznačajnija svojstva cerijeva(IV) oksida su pokretljivost kisikovih iona unutar kristalne rešetke, mogućnost lake promjene oksidacijskog stanja između $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ i oksidacijska sposobnost samog Ce^{4+} iona.^[12]



Slika 2. Plošno centrirana kubična rešetka CeO_2 s fluoritnom strukturom. ^[12]

Cerijev(IV) oksid pokazuje veliku učinkovitost kao kemijski promotor reakcija oksidacije CO i ugljikovodika te redukcije NO_x . Poboljšanje katalitičke aktivnosti trostrukog katalizatora, koji se temelji na platini, s dodatkom CeO_2 je grafički prikazano na **slici 3**. Njegova uloga u trostrukom katalizatoru je višestruka. Ponajprije inhibira rast čestica i sinteriranje plemenitih metala i Al_2O_3 , tj. djeluje kao strukturni stabilizator. Zatim inhibira promjenu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji ima manju specifičnu površinu. Nadalje, CeO_2 može preuzeti i pohraniti plinoviti kisik kada je on prisutan u visokim udjelima te na taj način potiče redukciju NO_x do N_2 . Također može otpustiti pohranjeni kisik kada je gorivo prisutno u visokim udjelima za oksidaciju CO, H_2 ili ugljikovodika. Tako smanjuje utjecaj A/F omjera na učinkovitost katalizatora.^[3] Prisutnost strukturnih defekata, odnosno vakancija kisika dodatno doprinosi izvrsnim katalitičkim svojstvima cerijeva(IV) oksida.^[13]



Slika 3. Utjecaj dodatka CeO₂ Pt-katalizatoru na istovremenu konverziju CO, CH i NO_x. Zelene linije pokazuju konverziju uz prisutnost CeO₂ kao katalizatora, a crne bez prisutnosti CeO₂. (Preuzeto i prilagođeno ^[3])

Nanostrukturirani cerijev(IV) oksid pokazuje poboljšana svojstva u smislu redoks procesa, transporta kisika te veći omjer površine i volumena u odnosu na makromaterijale.^[10] Dodatno, smanjenjem veličina čestica, povećava se količina defekata kristalne rešetke, kao što su vakancije kisika, koji su jedan od glavnih uzroka odličnih katalitičkih svojstava cerijeva(IV) oksida.^[10,14] Ipak, zbog smanjene stabilnosti, nanočestice često podliježu rastu zrna, posebno pri višim temperaturama, što uzrokuje pogoršanje svojstava.^[15] Primjene cerijeva(IV) oksida u trostrukom katalizatoru često podrazumijevaju rad pri visokim temperaturama radi povećane pokretljivosti kisika u kristalnoj strukturi.^[16] Dugotrajno izlaganje povišenim temperaturama vodi ka smanjenju specifične površine, čime se smanjuje i katalitička aktivnost.^[17,18]

Dopiranje cerijeva(IV) oksida dvovalentnim i trovalentnim primjesama uzrokuje dodatno formiranje vakancija kisika, povećanje ionske vodljivosti te pokretljivosti kisika. Primijećeno je da se dopiranjem mijenjaju i redukcijiska svojstva te kapacitet pohrane kisika.^[10,13] Dodatno, različite primjese mogu stabilizirati veličinu čestica i specifičnu površinu. Zbog navedenih fenomena, dopirani cerijev(IV) oksid često pokazuje veću

katalitičku aktivnost u odnosu na čisti.^[19] Obzirom da je dopiranje cerijeva(IV) oksida manganom u prijašnjim istraživanjima pokazalo povećanje katalitičke aktivnosti ^[10,19], u ovom radu je ispitan utjecaj dopiranja manganom na kinetiku rasta zrna.

2.3 Kinetika rasta zrna

Smanjenjem veličine čestica povećava se omjer površine i volumena, odnosno raste broj atoma na samoj površini čestice. Ukupna energija je zato kod nanočestice veća nego što je kod makro čestica te su one manje stabilne. Upravo je težnja smanjenju ukupne energije pokretačka sila procesa rasta zrna kojem nanočestice često podliježu. Brzina rasta, tj. procesa rasta zrna čestica opisana je Lifshitz, Slyozov i Wagner (LSW) teorijom i dana jednadžbom^[17]:

$$\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n = k t \quad (1)$$

Gdje je \overline{R}_t^n je prosječna veličina čestica u vremenu t , \overline{R}_0^n je prosječna početna veličina čestica u vremenu $t = 0$, a k je konstanta brzine. Eksponent n je određen mehanizmom rasta, tj. najsporijim stupnjem procesa.^[17]

Ukoliko je kinetički eksponent poznat ili se može pretpostaviti, za ispitivanje kinetike se može primijeniti jednadžba izvedena iz jednadžbe (1):^[20]

$$k = \frac{\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n}{t} \quad (2)$$

Tada, konstanta brzine može biti određena iz grafičkog prikaza ovisnosti $\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n$ o t . Kada je prosječna početna veličina čestica znatno manja nego prosječna veličina čestica u vremenu t , kao što je slučaj kod dugotrajnog izlaganja visokoj temperaturi, \overline{R}_0^n možemo zanemariti i jednadžbu (1) prikazati u pojednostavljenom obliku:^[21]

$$\overline{R}_t = k t^m \quad (3)$$

gdje je $m = 1/n$ i može se odrediti iz nagiba pravca ovisnosti $\ln \overline{R}_t$ o $\ln t$. Iz odsjeka istog pravca, moguće je odrediti konstantu brzine k . Ovisnost k o energiji aktivacije, E_a , i temperaturi, T , dana je Arrhenius-ovom jednadžbom:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

gdje je k_0 predeksponencijski faktor, a R opća plinska konstanta. Ukoliko su poznate konstante brzine pri različitim temperaturama, energija aktivacije može se odrediti iz grafičkog prikaza $\ln k$ o $1/T$. Uvrštavanjem jednadžbe (4) u jednadžbu (1) dobiva se:^[22]

$$\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n = k_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

gdje je t vrijeme termičke obrade. Jednadžba (5) se može prikazati i u obliku:

$$\ln(\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n) = \ln k_0 + \ln t - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

ili:

$$\ln \frac{(\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n)}{t} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Slijedi da se energija aktivacije može odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln(\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n)$ o $1/T$, ili $\ln((\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n)/t)$ o $1/T$. Ponekad se koristi još jedna jednadžba za proračun energije aktivacije rasta zrna, tzv. Scott-ova jednadžba:

$$\overline{R}_t = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Međutim, ta jednadžba pretjerano je pojednostavljena, a čak se niti ne pojavljuje u knjizi M. G. Scott-a, koja je citirana kao njen izvor.^[23]

3. MATERIJALI I METODE

3.1 Popis kemikalija

Tablica 1 prikazuje popis kemikalija korištenih u ovom radu.

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.	$M_r = 40,00$

3.2 Sinteza uzoraka

Uzorci su pripremljeni hidrotermalnom sintezom kako slijedi. Odgovarajuće mase $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ i $MnSO_4 \cdot H_2O$ (prikazane u **tablici 2**) su otopljene u 8 mol dm^{-3} vodenoj otopini NaOH. Pripremljena otopina je zatim smještena u teflonske posude volumena 100 ml napunjene do 80% volumena. Tako napunjene teflonske posude stavljene su u autoklav od nehrđajućeg čelika koji je čvrsto zatvoren i smješten u laboratorijski sušionik, gdje je sinteza provedena pri $120 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 16 sati. Nakon hlađenja, produkti sinteze su isprani deioniziranom vodom. Provedena su tri ciklusa pročišćavanja, koja su uključivala sonifikaciju u ultrazvučnoj kupelji, centrifugiranje pri 3500 o/min te dekantiranje. Time su pripremljene nanočestice čistog cerijeva(IV) oksida te cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom. U dopiranim uzorcima molarni udio mangana je iznosio 10, 20 te 30 %.

Tablica 2. Količine pojedinih reaktanata korištene za pripravu 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	0,3234	-	80
10	0,2910	0,0135	80
20	0,2590	0,0270	80
30	0,2260	0,0410	80

3.3 Metode karakterizacije uzoraka

3.3.1 Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija praha je metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. Dobiveni podaci pružaju informacije o strukturi materijala od kojih se uzorak sastoji. To je jedna od najkorisnijih metoda u istraživanju strukture tvari i inženjerstvu materijala. Osim identifikacije kristalnih faza, može se primijeniti i za određivanje parametara jedinične ćelije kristala, određivanje veličine kristalita, stupnja kristaliničnosti uzorka te detekciju naprezanja u strukturi.^[24]

Rendgenska difrakcijska analiza je provedena na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u području 20 do 70 °2θ s korakom od 0,02 °2θ i zadržavanjem od 0,6 sekundi po koraku. Veličina kristalita je izračunata Scherrer-ovom jednačbom^[25]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

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, i θ je Braggov kut pri kojem se javlja difrakcijski maksimum.

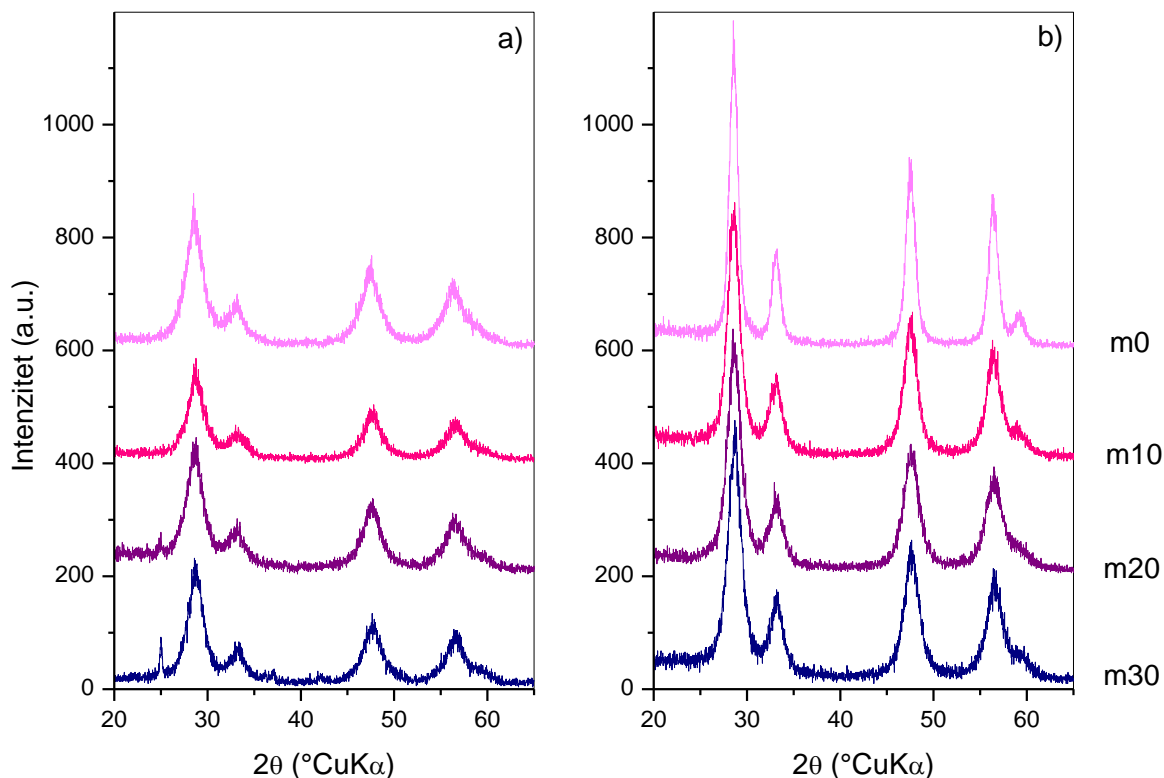
3.3.2 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijska elektronska mikroskopija je metoda kojom se dobiva slika uzorka (povećana do 200 000 puta) prolaskom snopa elektrona kroz tanki uzorak. Kontrast slike ovisi o debljini uzorka i atomskoj masi atoma u uzorku. Ova metoda omogućava promatranje uzoraka pod visokim povećanjem i razlučivanje detalja koje je nemoguće postići drugim mikroskopskim tehnikama. Njome se može odrediti morfologija uzorka, veličina čestica, a preko elektronske difrakcije odabranog područja (SAED) identificirati kristalna struktura promatranog uzorka. Posebni držači uzorka omogućuju također zagrijavanje ili naprezanje uzorka unutar instrumenta.^[24]

Morfologija pripremljenih uzoraka je istražena transmisijskom elektronskom mikroskopijom na mikroskopu Jeol ARM 200 CF s radnim potencijalom od 80 kV. Za analizu dobivenih mikrografija korišten je Image J^[26] program.

4. REZULTATI I RASPRAVA

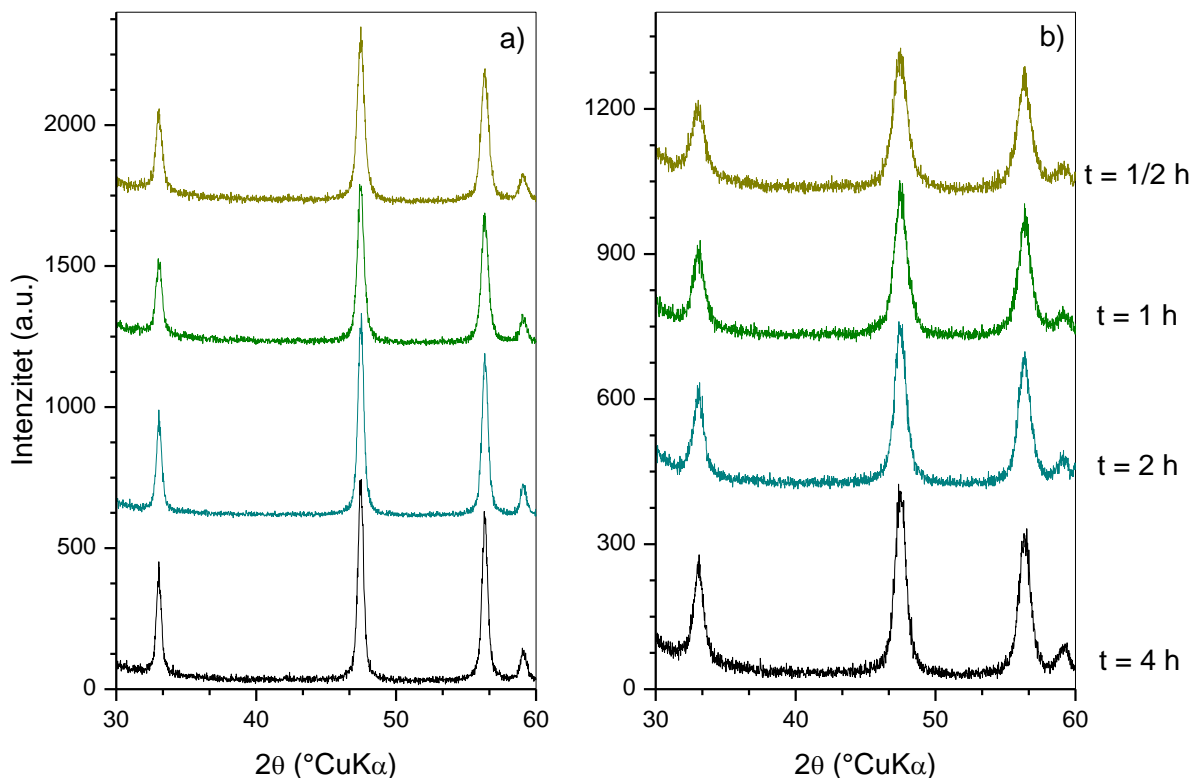
Svi ispitivani uzorci su termički su obrađeni ½, 1, 2 i 4 h pri temperaturama od 500, 600, 650 i 700 °C. Termički obrađeni uzorci su, zajedno s neobrađenima, analizirani rendgenskom difrakcijom. Na **slici 4.** su kao primjer prikazani difraktogrami termički neobrađenih uzoraka i uzoraka termički obrađenih pri 500 °C tijekom 2 h.



Slika 4. Difraktogrami a) termički neobrađenih uzoraka i b) uzoraka termički obrađenih pri 500 °C tijekom 2 h.

Priloženi difraktogrami se odnose na čiste i uzorke dopirane s 10, 20 i 30 % mangana. Kod svih termički neobrađenih uzoraka vidljivi su difrakcijski maksimumi cerijeva(IV) oksida (ICDD PDF No. 34-0394), a kod dopiranih uzoraka se javljaju dodatni maksimumi koji se pripisuju birnesitu, $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF No. 43-1456). Pojava ove faze u uzorcima cerijeva(IV) oksida dopiranih manganom posljedica je konkurentnog procesa kristalizacije tijekom hidrotermalne sinteze.^[27] Velika širina svih difrakcijskih maksimuma upućuje na malu veličinu kristalita.

Za razliku od termički neobrađenih uzoraka, kod termički obrađenih uzoraka nisu primijećeni difrakcijski maksimumi birnesita jer termička obrada uzrokuje njegov raspad. Povećanjem udjela mangana dolazi do pomaka difrakcijskih maksimuma cerijeva(IV) oksida, a ulazak mangana u kristalnu strukturu cerijeva(IV) oksida već je ranije potvrđen Rietveldovom analizom.^[27] U usporedbi s termički neobrađenim uzorcima, maksimumi su većeg intenziteta i uži što upućuje na rast veličine kristalita.



Slika 5. Difraktogrami uzoraka a) čistog CeO₂ i b) CeO₂ dopiranog s 10 % Mn, termički obrađenih pri 650 °C tijekom vremena navedenog na slici.

Također, što je temperatura termičke obrade viša to su difrakcijski maksimumi uži i većeg intenziteta što je prikazano na **slici 5**.

Difraktogrami su korišteni za izračun veličine kristalita. Difrakcijski maksimum s ravnine (220) cerijeva(IV) oksida utočnjen je na Lorentzovu krivulju. Širina maksimuma na pola visine uporabljena je za izračun veličine kristalita primjenom Scherrer-ove jednadžbe. U praksi se za izračunavanje veličine kristalita nastoji koristiti maksimum s najvećim intenzitetom, no zbog preklapanja s drugim maksimumom iste faze uzet je prvi sljedeći pik najvećeg intenziteta koji se ne preklapa ni sa jednim drugim. Mikronaprezanje kristalne strukture je zanemareno tokom proračuna.^[11] U **tablici 3** je prikazana prosječna veličina kristalita uzoraka čistog te cerijeva(IV) oksida dopiranog različitim udjelima mangana, termički neobrađenih te obrađenih pri različitim temperaturama tijekom različitih vremenskih razdoblja.

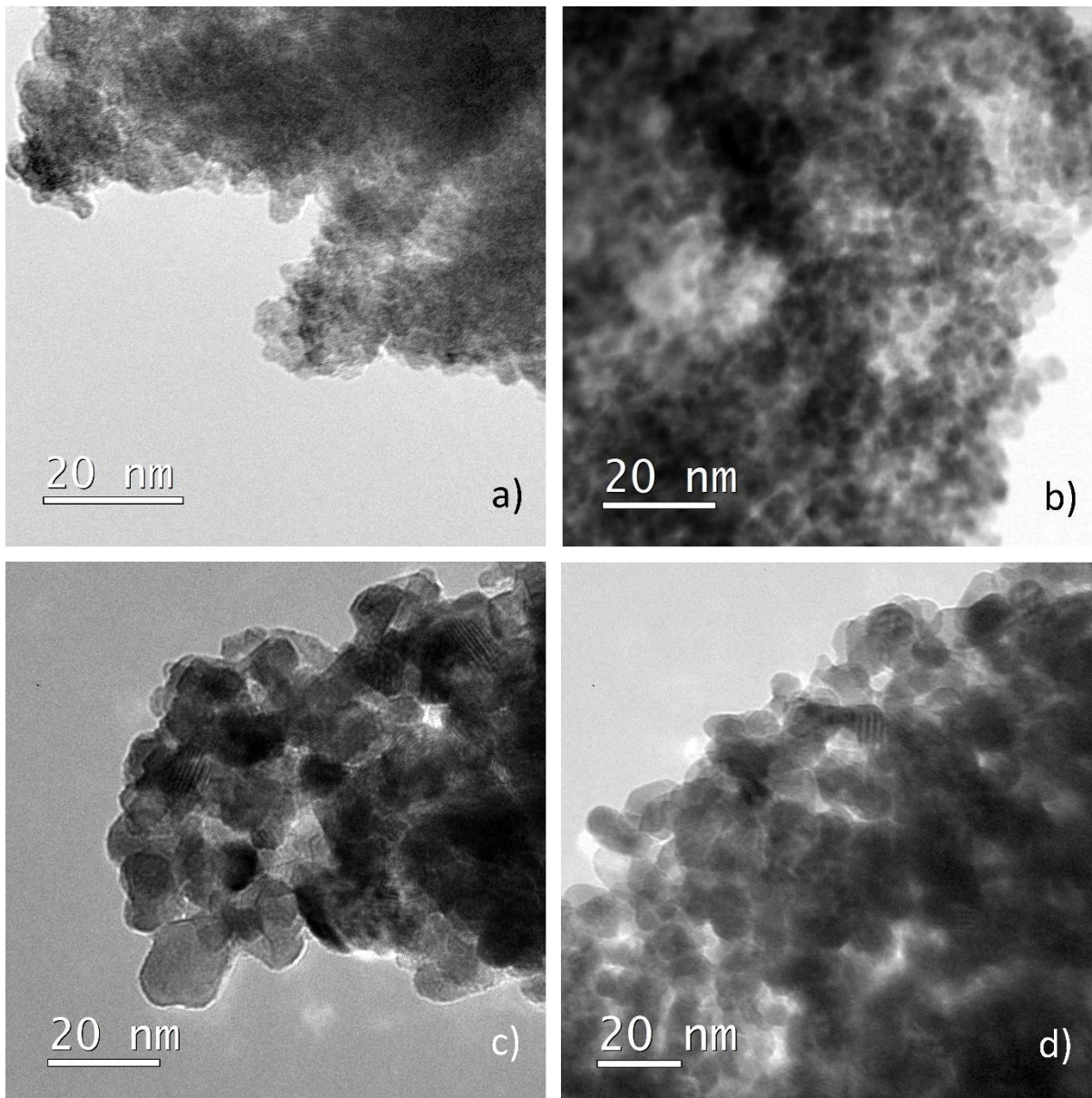
Tablica 3. Prosječna veličina kristalita CeO₂ ispitivanih uzoraka dobivena Scherrer-ovom metodom.

Uzorak	R_0 (nm)	T (°C)	$R_{t=1/2\text{ h}}$ (nm)	$R_{t=1\text{ h}}$ (nm)	$R_{t=2\text{ h}}$ (nm)	$R_{t=4\text{ h}}$ (nm)
CeO ₂	3,1±0,1	500	7,6±0,2	9,6±0,2	10,1±0,1	10,9±0,1
		600	15,4±1,9	17,6±2,3	21,4±3,2	25,3±3,0
		650	26,0±0,4	30,6±0,5	38,9±0,7	41,1±0,8
		700	45,3±0,7	55,9±0,9	73,4±0,8	73,5±1,1
CeO ₂ 10 % Mn	3,2±0,1	500	5,1±0,1	5,7±0,1	6,1±0,1	7,5±0,1
		600	7,7±0,1	9,1±0,2	9,7±0,1	10,6±0,2
		650	9,7±0,2	11,1±0,2	12,7±0,2	13,8±0,2
		700	13,6±0,2	15,6±0,2	19,1±0,3	22,5±0,3
CeO ₂ 20 % Mn	3,3±0,1	500	5±0,1	5,8±0,1	5,8±0,1	6,5±0,1
		600	7,4±0,1	7,4±0,1	7,9±0,1	9,5±0,1
		650	8,5±0,1	10,2±0,2	10,9±0,2	12,0±0,2
		700	12,7±0,2	14,9±0,2	18±0,3	20,0±0,3
CeO ₂ 30 % Mn	3,4±0,1	500	4,9±0,1	5,2±0,1	5,4±0,1	5,5±0,1
		600	6,2±0,1	6,2±0,1	6,5±0,1	7,1±0,1
		650	8,1±0,1	8,9±0,1	9,6±0,1	11,0±0,2
		700	10,2±0,2	11,6±0,1	14,3±0,2	15,7±0,3

Iz priloženih podataka se može primijetiti da je veličina termički neobrađenih uzoraka s različitim udjelima mangana, gotovo jednaka i iznosi redom 3,1; 3,2; 3,3 i 3,4 nm za molarne udjele 0, 10, 20 i 30 % Mn. Standardne pogreške prikazane u **tablici 3** su posljedica odstupanja difrakcijskih maksimuma od modelne krivulje. U obzir nije uzeta pogreška Scherrer-ove metode koja iznosi otprilike ±10 %.^[25] Razlike između spomenutih vrijednosti nisu značajne ukoliko se u obzir uzmu pogreške zbog aproksimacije i ograničenja Scherrer-ove metode.

Sukladno očekivanjima, povećanjem temperature i vremena termičke obrade dolazi do povećanja veličine kristalita. Ipak, u tablici se jasno vidi da je taj porast manje izražen kod dopiranih, u odnosu na čiste uzorke, tj. da dopiranje cerijeva(IV) oksida manganom inhibira rast kristalita. Uzorak čistog CeO₂ žaren 4 h pri temperaturi 700 °C postigao je veličinu od 73,5 nm, dok su uzorci dopirani s 10, 20 i 30 % Mn postigli redom veličine od 22,5; 20,0 i 15,7 nm. Iako su razlike u veličinama kristalita uzoraka s različitim udjelima mangana relativno male, one nisu beznačajne. Važno je primijetiti da

su pri istim uvjetima termičke obrade, najmanje veličine postignute za uzorak CeO_2 s 30 % Mn. Porast veličine kristalita uzoraka termički obrađenih pri istoj temperaturi izraženiji je kod čistog CeO_2 , a vidljivo je i iz difraktograma na **slici 5**. Maksimumi čistog CeO_2 su većeg intenziteta i uži, nego u slučaju dopiranih uzoraka, neovisno o vremenu termičke obrade. Iz priloženog se može zaključiti da prisutnost mangana povećava termičku stabilnost cerijeva(IV) oksida.



Slika 6. HRTEM mikrofografije a) termički neobrađenog čistog uzorka, b) termički neobrađenog uzorka dopiranog s 10 % Mn, c) čistog uzorka termički obrađenog pri 500 °C tijekom 2 h, d) uzorka dopiranog s 10 % Mn termički obrađenog pri 500 °C tijekom 2 h.

Na **slici 6** mogu se vidjeti odabrane HRTEM mikrografije čistog i dopiranog uzoraka, kako termički neobrađenog tako i obrađenog. Sve čestice su približno sferičnog oblika. Analizirano je 20 čestica, a prosječna veličina čestica (prikazana u **tablici 4**) je izračunata primjenom ImageJ programa.

Tablica 4. Prikaz prosječnih veličina čestica odabranih uzoraka određenih iz HRTEM mikrografija.

Uzorak	R_0 (nm)	$R_{t=2\text{ h}, T=500^\circ\text{C}}$ (nm)
CeO ₂	4,9±0,6	9,1±1,7
CeO ₂ 10 % Mn	4,5±0,6	8,6±1,1

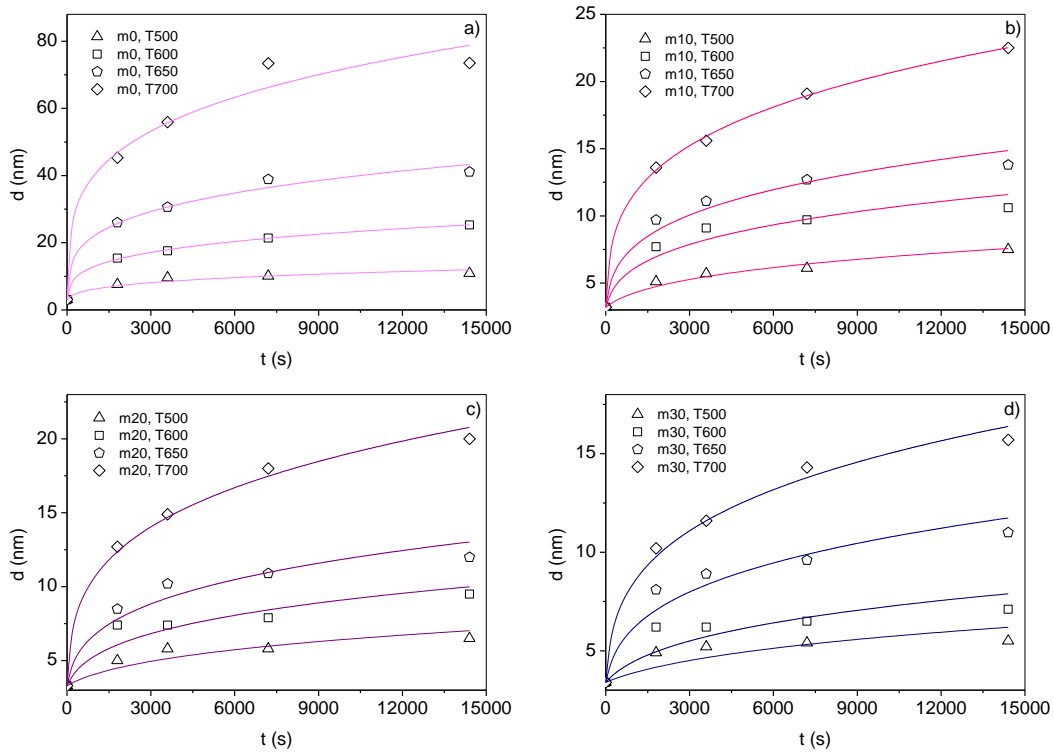
Usporedbom veličina kristalita dobivenih Scherrer-ovom metodom i veličina čestica određenih iz TEM mikrografija, primijećuje se odstupanje. Prije svega treba istaknuti da ove vrijednosti niti ne moraju biti jednake, pa čak ni slične. Čestice koje se zapažaju pomoću TEM-a mogu biti sastavljene od više kristalita dok se Scherrer-ovom metodom određuje veličina samo jednog kristalita. Čak i kada se čestice sastoje od samo jednog kristalita, ni tada se ne može očekivati potpuno slaganje ovih vrijednosti, budući da je veličina kristalita dobivena Scherrer-ovom metodom volumi prosjek debljine kristalita u smjeru okomitom na refleksijsku ravninu, dok je veličina čestica određena TEM-om brojčani prosjek promjera čestica izmjeren paralelno s tom ravninom. Međutim, pažljivim promatranjem HRTEM mikrografija mogu se uočiti ekvidistantne ravnine koje se protežu duž cijelog zrna te su u svakoj pojedinačnoj čestici paralelne i u različitim česticama različito orijentirane. To ukazuje da se svaka čestica sastoji od svega jednog kristalita. Vrijednosti veličine kristalita, odnosno čestica, dobivene na temelju obje metode odstupaju, iako ne pretjerano, a odstupanja su posljedica već navedenih razlika ove dvije metode. Stoga se može smatrati da veličina kristalita određena rendgenskom difrakcijom odgovara veličini čestice određene HRTEM mikrografijom.

Za određivanje konstante brzine procesa rasta kristalita, često se koristi grafički prikaz ovisnost $\ln \overline{R}_t$ o $\ln t$. Prema jednadžbi (3), nagib tog pravca iznosi $1/n$, a konstanta brzine se može izračunati iz odsjeka. Ukoliko je kinetički eksponent poznat, ili se može

pretpostaviti, konstanta brzine se može izračunati prema jednadžbi (2), iz nagiba grafičkog prikaza ovisnosti $\overline{R}_t^n - \overline{R}_0^n$ o t . Ipak, kako je ranije spomenuto, vrijednost veličine kristalita već sadrži značajnu pogrešku Scherrer-ove metode^[25], a pogreška se samo povećava oduzimanjem početne srednje veličine kristalita.^[28] Ovome mogu dodatno doprinijeti logaritmiranje i računanje recipročnih vrijednosti. Kako bi se ove pogreške što više izbjegle, koristi se nelinearna regresija. U tu svrhu se koristi jednadžba (1), ali prikazana na sljedeći način:

$$\overline{R}_t = (kt + \overline{R}_0^n)^{1/n} \quad (10)$$

Iz grafičkog prikaza ovisnosti veličine kristalita o vremenu žarenja pri određenoj temperaturi se nelinearnom regresijom može odrediti konstanta brzine i kinetički eksponent.



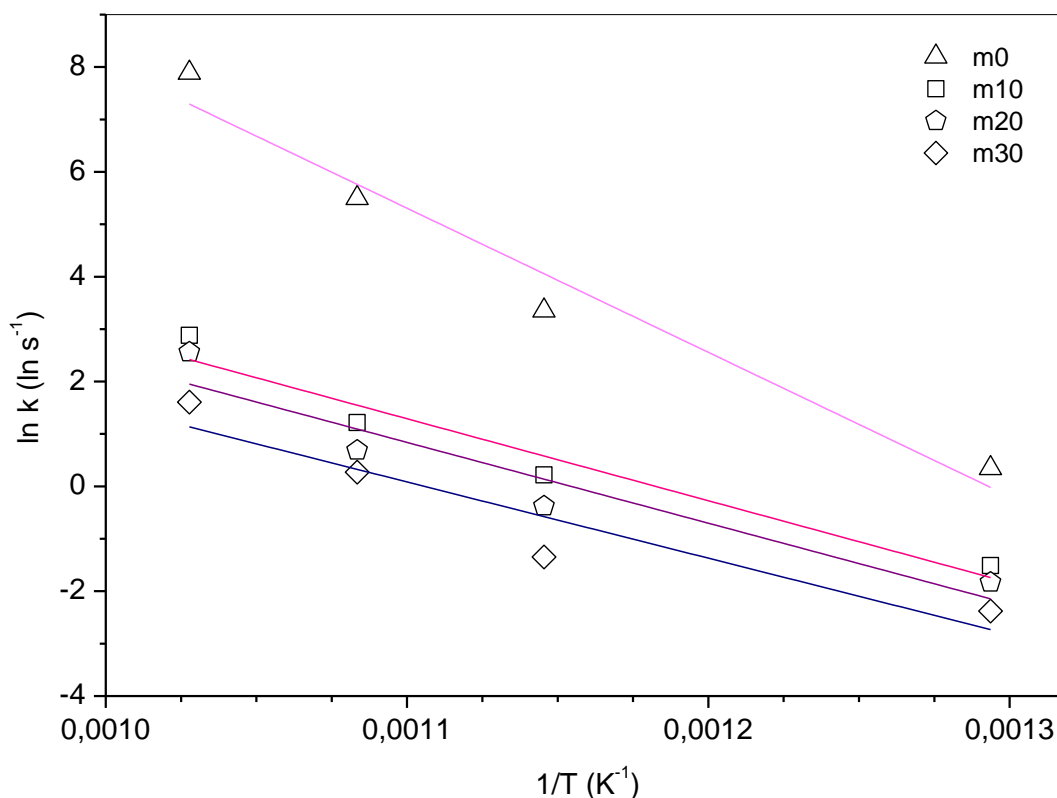
Slika 7. Prosječna veličina kristalita čistog te uzorka dopiranih s 10, 20 i 30 % Mn, termički obrađenih određeno vrijeme pri različitim temperaturama. Linije predstavljaju regresijske krivulje prema jednadžbi (10).

Na **slici 7** su prikazane veličine kristalita ispitivanih uzoraka kao funkcija vremena i temperature termičke obrade. Primjećuje se dobro slaganje eksperimentalnih podataka s paraboličnim modelom koji odgovara jednadžbi (10). Iz prikaza se može primijetiti nagli porast veličine kristalita, koji postaje manje izražen s povećanjem vremena termičke obrade. Ovakvo smanjenje brzine rasta zrna uobičajeno je za nanočestice, a posljedica je brzog smanjenja specifične površine zbog povećanja veličine čestica na samom početku procesa.^[29] Smanjenjem površinske energije dolazi do smanjenja pokretačke sile procesa rasta zrna.^[30] Nelinearnom regresijom primjenom jednadžbe (10) moguće je odrediti dvije varijable, konstantu brzine rasta zrna i kinetički eksponent. Te varijable su međusobno ovisne pa njihove realne vrijednosti nije moguće odrediti ukoliko se obje slobodno mijenjaju. Tek ako se kinetički eksponent zadrži konstantnim moguće je dobiti konzistentan niz konstanti brzine. Stoga je parametar n određen metodom pokušaja i pogreške. Ispitane su vrijednosti $n = 2, 3, 4$ i 5 te je ustanovljeno da se za vrijednost $n = 4$ postižu najveće vrijednosti koeficijenta determinacije za sve podatke. Nelinearna regresija provedena je prema jednadžbi (10) za navedenu vrijednost parametra n , a regresijske krivulje su prikazane kao linije na **slici 7**. Može se uočiti kako je slaganje eksperimentalnih i aproksimiranih vrijednosti zadovoljavajuće.

Ovakav prikaz daje bolji uvid u dinamiku rasta kristalita. Kao što se može primijetiti, brzina rasta zrna je značajno manja pri nižim, nego pri višim temperaturama. U radu Lopez-a i Mendoza-e primijećeno je slično ponašanje koje oni pripisuju poroznosti i defektima koji ometaju kretanje granica zrna te temperaturama pri kojima su difuzijski procesi relativno spori.^[21] Povećanje brzine rasta zrna s porastom temperature je znatno izraženije kod čistog u usporedbi s dopiranim uzorcima. Iako se može primijetiti da se brzina rasta zrna smanjuje s vremenom termičke obrade, iz priloženih prikaza je vidljivo da niti na jednoj od temperatura proces nije završen unutar 4 h.

Dobivene vrijednosti konstanti brzine su dalje korištene kako bi se odredila energija aktivacije procesa rasta zrna. Prema Arrhenius-ovoj jednadžbi (4), energije aktivacije i predeksponencijski faktor procesa rasta zrna su određeni iz grafičkog

prikaza ovisnosti logaritma konstante brzine o recipročnoj vrijednosti temperature (slika 8). Sama činjenica da se podatke možemo utočniti linearnom regresijom, ukazuje da je energija aktivacije rasta zrna kod svih uzoraka približno konstantna u ispitivanom temperaturnom području. Energije aktivacije određene na opisani način su prikazane u tablici 5.



Slika 8. Arrhenius-ov prikaz koji se temelji na konstantama brzine određenim iz jednadžbe (10) za čisti CeO₂ i uzorke dopirane manganom.

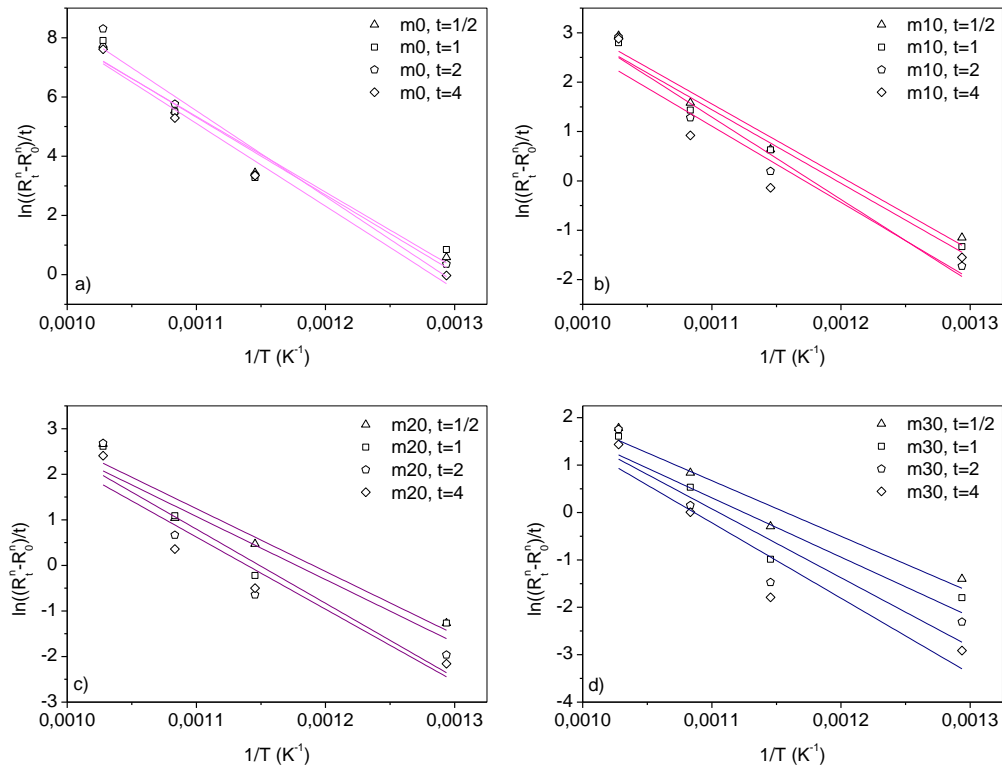
Tablica 5. Aktivacijske energije i predeksponencijski faktori za proces rasta zrna čistog CeO₂ te uzoraka dopiranih manganom.

Uzorak	E_a , kJ mol ⁻¹	k_0 , s ⁻¹	E_a , kJ mol ⁻¹	k_0 , s ⁻¹
	jednadžba (10) i (4)		jednadžba (7)	
CeO ₂	229±30	2,749×10 ¹⁵	226±33	5,42×10 ¹⁵
CeO ₂ 10 % Mn	130±21	1,072×10 ⁸	129±20	1,31×10 ⁸
CeO ₂ 20 % Mn	128±28	3,944×10 ⁷	124±30	5,63×10 ⁷
CeO ₂ 30 % Mn	121±29	9,601×10 ⁶	114±31	1,09×10 ⁷

Iz vrijednosti prikazanih u **tablici 5**, može se primijetiti smanjenje energije aktivacije rasta zrna dopiranih uzoraka u odnosu na čisti CeO₂. Iako se energije aktivacije lagano smanjuju povećanjem udjela mangana, one za dopirane uzorke poprimaju vrlo slične vrijednosti. Nije bilo za očekivati da će dopirani uzorci imati manju energiju aktivacije, s obzirom da bi to značilo da je dopiranim uzorcima potrebno manje energije za inicijaciju procesa rasta kristalita. Naime, ranije opažene manje konstante brzine rasta zrna primijećene kod dopiranih uzoraka ukazuju na to da primjese inhibiraju proces rasta zrna.

Međutim, osim o energiji aktivacije, brzina rasta zrna ovisi i o predeksponencijskom faktoru, pa je moguće da konstanta rasta zrna čistog CeO₂ pri određenoj temperaturi bude veća od dopiranih uzoraka, čak i ako je energija aktivacije dopiranih uzoraka manja. Stoga je iz odsječaka pravaca sa **slike 8**, određen predeksponencijski faktor (**tablica 5**). Doista, predeksponencijski faktor čistog uzorka je nekoliko redova veličine veći nego predeksponencijski faktor dopiranih uzoraka. Liang i suradnici^[28] dobili su slične rezultate, odnosno veće energije aktivacije za čisti CeO₂ u odnosu na uzorke dopirane paladijem, a istovremeno veće vrijednosti konstantni brzine i predeksponencijskog faktora za čisti uzorak.

Energije aktivacije i predeksponencijski faktori izračunati su i neizotermnim pristupom pomoću jednadžbe (7). Grafički su prikazane ovisnosti $\ln\left(\frac{R_t^n - R_0^n}{t}\right)$ o $1/T$ za različita vremena termičke obrade (**slika 9**). Ponovno je korišten parametar $n = 4$, a dobivene vrijednosti energije aktivacije i predeksponencijskog faktora su prikazane u **tablici 5**.



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti $\ln\left(\frac{R_t^n - R_0^n}{t}\right)$ o $1/T$ za čisti i uzorke dopirane s 10, 20 i 30 % Mn termički obrađenih 1/2, 1, 2 i 4 h pri određenim temperaturama.

Primjenom linearne regresije postignute su dobre vrijednosti koeficijenta determinacije za čisti uzorak te uzorke dopirane s 10 i 20 % Mn, dok je za uzorak s 30 % Mn ta vrijednost zadovoljavajuća. Primijećuje se izuzetno dobro slaganje vrijednosti energija aktivacije i predeksponencijskog faktora dobivenih izotermnim i neizotermnim pristupom. Za ispitivani proces rasta zrna, uz vrijednost kinetičkog eksponenta 4, vrijednosti energija aktivacije iznose 226 – 229 kJ mol⁻¹ za čisti te 114 – 130 kJ mol⁻¹ za dopirane uzorke. Teško je usporediti dobivene s literaturnim vrijednostima zbog različitih metoda sinteze, različitih primjesa i njihovih udjela, različitih početnih veličina čestica, različitih metoda određivanja veličine, različitih temperaturnih područja, različitih kinetičkih jednadžbi itd. Ipak, usporedbe radi, ova se istraživanja mogu podijeliti u dvije grupe:

U prvoj grupi, primjese djeluju kao promotori sinteriranja.^[22,31-34] U tim istraživanjima, najčešće su iz prikladnih soli pripremljeni komercijalni prašci s veličinom čestica od nekoliko stotina nanometara s udjelom primjesa od 1 % ili manje. U

pojedinin slučajevima se iz difrakcijskih uzoraka ili iz konteksta može shvatiti da strani ion ne ulazi u kristalnu strukturu cerijeva(IV) oksida, tj. ne formira se čvrsta otopina. Uzorci se žare pri temperaturama višim od 1000 °C, a veličina čestica se određuje iz SEM mikrografije. Tako su, Chen i Chen^[31] ispitali utjecaj Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} i Nb^{5+} na pokretljivost granica zrna, tj. rast zrna CeO_2 . Ustanovili su da kinetički eksponent rasta zrna svih uzoraka iznosi 2 te je energija aktivacije za čisti uzorak 594 kJ mol^{-1} , dok je za dopirane uzorke 229 kJ mol^{-1} . Zhang i suradnici^[32] su istražili rast zrna čistog CeO_2 i CeO_2 dopiranog s 1 % MnO_2 te dobili vrijednosti eksponenta i energije aktivacije rasta kristalita $n = 3$ i 731 kJ mol^{-1} za čisti uzorak te $n = 4$ i 593 kJ mol^{-1} za dopirani uzorak. Oni su također ispitali čisti te cerijev(IV) oksid dopiran s 0,25 % CoO te dobili vrijednosti $n = 3$ i $E_a = 697 \text{ kJ mol}^{-1}$ za čisti uzorak te $n = 4$ i $E_a = 572 \text{ kJ mol}^{-1}$ za dopirani uzorak.^[33] Istražili su i CeO_2 te CeO_2 dopiran s 0,5 % Fe za koje su vrijednosti eksponenta i energije aktivacije iznosile $n = 3$ i 731 kJ mol^{-1} za čisti uzorak te $n = 4$ i 590 kJ mol^{-1} za dopirani uzorak.^[34] Ni i suradnici^[22] su ispitali rast zrna $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ i odredili eksponent $n = 2$ te energiju aktivacije od $427 \pm 22 \text{ kJ mol}^{-1}$.

U odnosu na prvu grupu, u drugoj grupi, cerijev(IV) oksid se priprema više-manje sofisticiranim kemijskim procesima. Dobivena veličina čestica je najčešće nanometarske veličine, često manja od 10 nm. Primjese se dodaju u većim koncentracijama, najčešće do nekoliko desetaka posto, a njihova uloga je inhibicija rasta zrna. Smatra se da primjese ulaze u kristalnu strukturu cerijeva(IV) oksida, za što većina autora daje i dokaz. Uzorci se termički obrađuju pri temperaturama nižim od 1000 °C, a veličina kristalita se najčešće određuje iz rendgenske difrakcijske analize, tj. Scherrer-ovom metodom, iz Williamson-Hall grafičkog prikaza ili Rietveldovom analizom. Veličina čestica se ponekad potvrđuje komplementarnim metodama, kao što su adsorpcijsko/desorpcijske izoterme, koje omogućuju određivanje veličine iz specifične površine; ili TEM analiza, odnosno analiza mikrografija.^[21,28,35-38]

Tako su El-Adham i Gadalla^[35] istražili rast zrna čistog cerijeva(IV) oksida dobivenog iz različitih prekursora i dobili vrijednosti energije aktivacije između 46 i 203 kJ mol^{-1} . Audebrand i suradnici^[36] su ispitali rast zrna čistog cerijeva(IV) oksida dobivenog taloženjem iz amonijeve i sulfatne soli te naknadnom termičkom

dehidratacijom. Za uzorak dobiven iz sulfatne soli dobili su vrijednosti eksponenta i energije aktivacije 4,6 i 153 kJ mol⁻¹, dok su za uzorak dobiven iz amonijeve soli dobili 5,1 i 221 kJ mol⁻¹. Li i suradnici^[37] opisali su rast zrna čistog CeO₂ i CeO₂ dopiranog s 35 % Y₂O₃ dobivenog sutaloženjem. Utvrdili su vrijednosti energija aktivacije od 69 kJ mol⁻¹ za čisti uzorak te 139 kJ mol⁻¹ za dopirani. Također su dobili vrijednosti $n = 2$ za čisti te $n = 3$ za dopirani uzorak. Hassanzadeh-Tabrizi i suradnici^[38] su pripremili nanoprašak CeO₂ iz CeCl₃·7H₂O primjenom metode obrnute precipitacije i dobili vrijednosti energije aktivacije od 15 kJ mol⁻¹. Liang i suradnici^[28] su dobili vrijednosti energija aktivacije 79 kJ mol⁻¹ za uzorak čistog CeO₂ te 54 kJ mol⁻¹ za uzorak CeO₂ dopiran sa 6 % Pd pripremljen sutaloženjem. Lopez i Mendoza^[21] su ispitali praške dobivene iz cerijeva nitrata heksahidrata metodom pripreve iz mikroemulzije. Pri temperaturama manjim od 500 °C su zabilježili vrijednosti $n > 10$ i energije aktivacije od 20 kJ mol⁻¹, dok su pri temperaturama višim od 600 °C pretpostavili da je $n = 3$ i dobili vrijednosti energije aktivacije od 105 kJ mol⁻¹.

Postoje i neka istraživanja rasta kristalita čistog i dopiranog cerijeva(IV) oksida, u kojima nisu navedene vrijednosti eksponenta niti energija aktivacije, ali koja pružaju uvid u mehanizam ovog procesa.^[16,39,40] Rupp i suradnici^[39,40] su istražili rast zrna tankih filmova čistog te cerijeva(IV) oksida dopiranog gadolinijem (Ce_{0,78}Gd_{0,22}O_{1,89}). Tanke filmove su pripremili sprej pirolizom i kristalizacijom pomoću pulsirajućeg lasera na safirnim podlogama. Došli su do zaključka da se prijenos materijala odvija difuzijom granica zrna što dovodi do rasta zrna. Ivanov i suradnici^[16] proučavali su rast kristalita nanočestica CeO₂ i došli do spoznaje da se rast zrna tih čestica u temperaturnom području od 200 do 700 °C javlja kao posljedica procesa prijenosa mase, koji uključuje pomicanja i rotacije kristalita.

Kinetički parametri dobiveni u ovom istraživanju ne mogu se uspoređivati s literaturnim vrijednostima prve grupe zbog potpuno različitih uvjeta ispitivanja. Uvjeti druge grupe su puno bliži onima korištenima u ovom istraživanju pa se slobodno može reći da su vrijednosti eksponenta i energija aktivacije dobivene u ovom radu u skladu s literaturom, u kojoj se javljaju vrijednosti od 46 – 221 kJ mol⁻¹ za čisti CeO₂ te 54 - 139 kJ mol⁻¹ za dopirane uzorke. Ipak, postoji još prostora za daljnje istraživanje u svrhu boljeg shvaćanja ovog procesa i faktora koji utječu na kinetičke parametre.

Svakako, jedan od glavnih parametara koji utječu na pokretačku silu rasta zrna je površinska energija.^[22] Stoga je i specifična površina, koja je blisko povezana sa površinskom energijom, jedan od parametara koji utječu na brzinu rasta zrna i posljedično na energiju aktivacije. Tako su u istraživanjima komercijalnih prašaka cerijeva(IV) oksida s česticama veličine 300 nm, npr. Zhang i sur.^[32], primijećene znatno veće energije aktivacije u odnosu na istraživanja prašaka s veličinom čestica manjom od 10 nm, npr. Lopez i Mendoza^[21]. Također, brzina rasta zrna ovisi o granici zrna, kada čestice nisu cijelom svojom površinom u dodiru s drugim česticama, sučeljem se smatraju samo mjesta gdje se čestice dodiruju.^[41] Na rast kristalita utječu i pore^[39] koje se mogu promatrati kao inhibitori kretanja granice zrna. Zato, ukoliko prašci nisu dovoljno zgusnuti, poroznost i mikrostruktura će imati znatan utjecaj na kretanje granica zrna^[22,31] a time i na brzinu rasta zrna. Može se pretpostaviti da bi smanjen broj dodirnih mjesta smanjio brzinu rasta zrna. Ivanov i suradnici tvrde da su različite strukture praškastih agregata odgovorne za drugačiju dinamiku rasta zrna.^[16] Pri višim temperaturama dolazi do zatvaranja pora i nema ograničenja transportu mase.^[21] Defekti kristalne rešetke, kao što su i oni uzrokovani ulaskom primjesa u kristalnu strukturu, također mogu usporiti brzinu rasta zrna.^[28,39] Rast zrna ovisi o transportu mase koji je usko povezan s defektima kristalne rešetke.^[37] Moguće da je usporavanje rasta zrna posljedica razlike u veličini cerijeva kationa te kationa primjesa što uzrokuje lokalnu distorziju kristalne rešetke i usporenu difuziju kationa.^[42]

Ukratko, brzina rasta zrna, ili kinetika rasta zrna, je određena strukturom i mikrostrukturom na koje utječu prekursori i metoda sinteze.^[35] Vrijedi napomenuti da su Ivanov i sur. rast zrna CeO₂ pri nižim temperaturama pripisali kretanju i rotaciji kristalita, a ne difuzijskim procesima.^[16] Opisani proces inhibiraju površinski defekti, dodir s drugim česticama, itd.^[16], kao i poroznost.^[21] Pri povišenim temperaturama, inhibitori rasta zrna više ne djeluju te je moguće brzo i lagano kretanje kristalita kod kojih postoji izrazito neslaganje orijentacije kristalnih ravnina. Za to vrijeme, rast zrna se i dalje odvija difuzijom preko granice zrna. ^[16]

5. ZAKLJUČCI

Istražena je kinetika rasta zrna nanočestica čistog cerijeva(IV) oksida te cerijeva(IV) oksida dopiranog s 10, 20 i 30 % mangana, u temperaturnom području od 500 do 700 °C. Primjenom XRD i HRTEM analize potvrđeno je da se sve čestice sastoje od jednog kristalita. Dok su početni uzorci sadržavali čestice izrazito malih dimenzija, povećanje temperature rezultiralo je rastom zrna.

Primijećena je značajno veća promjena veličine čestica s dužim vremenom i većom temperaturom obrade za čisti, u odnosu na dopirane uzorke. Iako je razlika između uzoraka dopiranih različitim udjelom mangana relativno mala, može se primijetiti da se porastom udjela primjese, smanjuje brzina rasta zrna te pri istim uvjetima termičke obrade, čestice postižu manju veličinu.

Energije aktivacije i predeksponencijski faktori su izračunati izotermnim i neizotermnim pristupom. Primijećeno je izrazito dobro slaganje oba pristupa. Dobivene energije aktivacije iznose 226 – 229 kJ mol⁻¹ za čisti te 114 – 130 kJ mol⁻¹ za dopirane uzorke. Iako su manje energije aktivacije primijećene za dopirane uzorke, ti uzorci također pokazuju manji predeksponencijski faktor te znatno manju konstantnu brzinu što upućuje na manju brzinu rasta.

Kada se u obzir uzmu svi kinetički parametri, može se zaključiti da prisutnost mangana inhibira rast zrna nanočestica cerijeva(IV) oksida, tj. povećava njihovu termičku stabilnost.

6. ZAHVALA

Veliko hvala prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici koji mi je pružio priliku za izradu ovog rada pod svojim mentorstvom. Zahvaljujem mu na stručnom vodstvu, savjetima, strpljenu i podršci prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem i asistentici mag.ing.cheming. Ivani Katarini Mundi na iznimnoj pomoći, savjetima i uloženom vremenu prilikom izrade ovoga rada.

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-01-2018-2963.

7. LITERATURA

- [1] www.who.int pristupljeno 7.6.2020.
- [2] J. Williams, R. Koppmann, Volatile organic compounds in the atmosphere: an overview, *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, (2007) 1-32.
- [3] www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/the-three-way-catalytic-converter/content-section-0 pristupljeno 10.6.2020.
- [4] <https://www.aecc.eu/technology/catalysts/> pristupljeno 7.6.2020.
- [5] A. G. Macedo, et al., Catalytic performance of ceria nanorods in liquid-phase oxidations of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide, *Molecules* 15.2 (2010): 747-765.
- [6] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis today* 77.4 (2003) 419-449.
- [7] W. Zhan, X. Zhang, Y. Guo, L. Wang, Y. Guo, G. Lu, Synthesis of mesoporous CeO₂-MnO_x binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation, *J. Rare Earth.*, 32 (2014) 146-152.
- [8] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *Journal of Catalysis* 216.1-2 (2003) 433-442.
- [9] L. Lan, et al., Controllable synthesis of zone-distributed Pd over CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ as advanced three-way catalyst, *Journal of industrial and engineering chemistry* 58 (2018) 246-257.
- [10] C. Sun, H. Li, and L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy & Environmental Science* 5.9 (2012) 8475-8505.
- [11] M. Duplančić, S. Kurajica, V. Tomašić, I. Minga, Catalytic oxidation of toluene on hydrothermally prepared ceria nanocrystals, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 31 (2017) 375-383.
- [12] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, *Catalysis Reviews* 38.4 (1996) 439-520.

- [13] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Cu-and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation, *Journal of Catalysis* 179.1 (1998) 203-221.
- [14] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, Sol-gel synthesis and characterization of Al₂O₃-CeO₂ composite nanopowder, *Journal of alloys and compounds* 494.1-2 (2010) 289-294.
- [15] J. R. Groza, Nanosintering, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 987-992.
- [16] V.K. Ivanov, O.S. Polezhaeva, G.P. Kopitsa, P.P. Fedorov, K. Pranzas, V.V. Runov, Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 54 (2009) 1689-1696.
- [17] R. O'Hayre, *Materials Kinetics Fundamentals: Principles, Processes and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 2015.
- [18] F. Zhang, J. M. Raitano, C. Chen, J. C. Hanson, W. Caliebe, S. Khalid, S. Chan, Phase stability in ceria-zirconia binary oxide (1-x)CeO₂-xZrO₂ nanoparticles: The effect of Ce³⁺ concentration and the redox environment, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 0843131-0843138.
- [19] 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, *Mat. Chem. Phys.*, 244: 122689 (2020) 1-9.
- [20] O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder, *Nanoscale Res. Lett.*, 11:99 (2016) 1-9.
- [21] H. F. Lopez, H. Mendoza, Temperature effects on the crystallization and coarsening of nano-CeO₂ powders, *Nanomaterials*, 208614 (2013) 1-7
- [22] D. W. Ni, C. G. Schmidt, F. Teocoli, A. Kaiser, K. Bøhm Andersen, S. Ramousse, V. Esposito, Densification and grain growth during sintering of porous Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} tape cast layers: A comprehensive study on heuristic methods, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 2529-2537.
- [23] M. G. Scott, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 1983.

- [24] V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijaščić, Equipment catalogue, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb (2007).
- [25] C. Suryanarayana, M. G. Norton, X-ray diffraction: a practical approach. Plenum Press, New York, 1998.
- [26] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*, 9 (2012) 671-675.
- [27] S. Kurajica, I. K. Munda, G. Dražić, V. Mandić, K. Mužina, L. Bauer, G. Matijašić, Manganese-doped, hydrothermally-derived ceria: the occurrence of birnessite and the distribution of manganese, *Ceramics International* (2020), in press.
- [28] H. Liang, J. M. Raitano, G. He, A. J. Akey, I. P. Herman, L. Zhang, S.-W. Chan, Aqueous co-precipitation of Pd-doped cerium oxide nanoparticles: chemistry, structure, and particle growth, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 299–307.
- [29] F. J. Gil, J. A. Planell, Behavior of normal grain growth kinetics in single phase titanium and titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 283 (2000) 17–24.
- [30] R. Ren, Y.-C. Wu, W.-M. Tang, F.-T. Wang, T.-G. Wang, Z.-X. Zheng, Synthesis and grain growth kinetics of in-situ FeAl matrix nanocomposites (II): Structural evolution and grain growth kinetics of mechanically alloyed Fe-Al-Ti-B composite powder during heat treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18 (2008) 66-71.
- [31] P.-L. Chen, I.-W. Chen, Grain growth in CeO₂: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1793-1800.
- [32] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, Sintering study on commercial CeO₂ powder with small amount of MnO₂ doping, *Mater. Lett.*, 57 (2002) 507– 512.
- [33] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, Sintering and grain growth of CoO-doped CeO₂ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 27–34.
- [34] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, Z. Q. Zeng, P. Hing, J. A. Kilner, Final-stage sintering behavior of Fe-doped CeO₂, *Mater. Sci. Eng. B*, 103 (2003) 177-183.
- [35] K. A. El-Adham, A. M. M. Gadalla, *Inter-ceram* 3 (1977) 223–330., as cited in: J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Nanocrystalline Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (0≤x≤0.35) oxides via

carbonate precipitation: Synthesis and characterization, *J. Solid State Chem.*, 168 (2002) 52–59.

[36] N. Audebrand, J.-P. Auffredic, D. Louer, An X-ray powder diffraction study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1791-1799.

[37] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, Nanocrystalline $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.35$) oxides via carbonate precipitation: Synthesis and characterization, *J. Solid State Chem.*, 168 (2002) 52–59.

[38] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Mazaheri, M. Aminzare, S. K. Sadrnezhad, Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO_2 nanopowder, *J. Alloys Compd.*, 491 (2010) 499–502.

[39] J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler, Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics, *Acta Mater.*, 54 (2006) 1721–1730.

[40] J. L. M. Rupp, B. Scherrer, A. S. Harvey, L. J. Gauckler, Crystallization and grain growth kinetics for precipitation-based ceramics: A case study on amorphous ceria thin films from spray pyrolysis, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 2790–2799.

[41] R. M. German, Coarsening in sintering: Grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems, *Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci.*, 35 (2010) 263–305.

[42] Y. Wang, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 3105–107.

8. SAŽETAK

Monika Mihaljević

Priprava i termička stabilnost $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ nanokatalizatora za zaštitu okoliša u autoindustriji

Cerijev(IV) oksid, CeO_2 koristi se kao katalizator za različite namjene u industriji, posebice u zaštiti okoliša. Njegova dobra katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti stvaranja vakancija kisika, visokoj mobilnosti kisika te kapacitetu skladištenja kisika unutar rešetke. Različiti manganovi oksidi imaju visoku katalitičku aktivnost te se pokazalo da ugradnja Mn atoma u kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida poboljšava njegova katalitička svojstva.

Nanokristali čistog CeO_2 te CeO_2 dopiranog manganom u različitim udjelima, ($Ce_{1-x}Mn_xO_2$) gdje je $x = 0,1; 0,2$ i $0,3$, pripremljeni su hidrotermalnom sintezom. Uzorci su termički obrađeni na više temperatura kako bi se pratila njihova termička stabilnost. Termička stabilnost procijenjena je na temelju izotermne i neizotermne kinetičke analize rasta nanočestica. Veličina čestica određena je Scherrer-ovom metodom iz rendgenskih difraktograma uzoraka, dok je morfologija pripremljenih uzoraka praćena transmisivnim elektronskim mikroskopom. Primjenom Arrhenius-ove jednadžbe određene su energije aktivacije rasta kristala za sve uzorke. Primijećeno je smanjenje energije aktivacije dopiranih uzoraka u odnosu na čisti cerijev(IV) oksid. Iako su energije aktivacije dopiranih uzoraka manje, kod ovih uzoraka su primijećene manje vrijednosti predeksponencijskih faktora pa tako i konstanti brzine rasta što vodi ka zaključku da prisutnost mangana inhibira rast zrna nanočestica CeO_2 .

Ključne riječi: cerijev(IV) oksid, energija aktivacije, rast zrna, kinetika, nanočestice

9. SUMMARY

Monika Mihaljević

Synthesis and thermal stability of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ nanocatalysts for environmental protection in the automotive industry

Ceria, CeO_2 is utilized as a catalyst with different applications in industry, especially in environmental protection. Its good catalytic properties are attributed to its ability to form oxygen vacancies, high oxygen mobility and oxygen storage capacity within the lattice. Different manganese oxides are highly catalytically active and it is demonstrated that incorporation of Mn atoms in ceria crystal lattice improves its catalytic properties.

Nanocrystals of pure CeO_2 and CeO_2 doped with various amounts of manganese, ($\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$) where $x = 0,1; 0,2$ and $0,3$, were prepared via hydrothermal synthesis. Samples were annealed at different temperatures to investigate their thermal stability. Thermal stability was evaluated through isothermal and non-isothermal grain growth kinetics of nanoparticles. Particle size was determined using X-ray diffraction patterns via Scherrer equation, while the morphology of samples was investigated via transmission electron microscopy. Crystal growth activation energies were calculated via Arrhenius equation for all samples. The decrease of activation energies of doped samples, compared to pure ceria, was observed. Even though doped samples' activation energies are lower in value, they also show lower values of pre-exponential constant and thus grain growth rate constants what leads to conclusion that the presence of manganese inhibits the grain growth of CeO_2 nanoparticles.

Key words: ceria, activation energy, grain growth, kinetics, nanoparticles