

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Martina Guliš

Hidrotermalna sinteza i karakterizacija nanočestica cerijeva (IV) oksida

Zagreb, travanj 2016.

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 2015./2016.

Popis kratica:

ANOVA - analiza varijance

BET - Brunauer-Emmet-Teller metoda određivanja specifične površine

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

FCC - plošno centrirana kubična ćelija

FTIR - infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

SEM - pretražna elektronska mikroskopija

SSA - specifična površina

TGA - termogravimetrijska analiza

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Opći dio..... | 3 |
| 2.1. Nanočestice cerijeva (IV) oksida..... | 3 |
| 2.2. Hidrotermalna sinteza nanočestica | 4 |
| 2.3. Taguchi eksperimentalni dizajn..... | 7 |
| 2.4. Katalitičko djelovanje i važnost specifične površine katalizatora..... | 8 |
| 2.4.1. BET metoda određivanja specifične površine..... | 8 |
| 3. Plan rada..... | 10 |
| 3.1. Popis kemikalija | 10 |
| 3.2. Sinteza uzoraka..... | 10 |
| 3.3. Metode karakterizacije dobivenih uzoraka..... | 13 |
| 3.3.1. Rendgenska difrakcija | 13 |
| 3.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpcijske-desorpcijske izoterme..... | 14 |
| 3.3.3. Taguchi eksperimentalni dizajn | 14 |
| 3.3.4. Analiza varijance (ANOVA)..... | 15 |
| 3.3.5. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)..... | 17 |
| 3.3.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) | 18 |
| 3.3.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)..... | 19 |
| 4. Rezultati | 20 |
| 4.1. Rendgenska difrakcija | 20 |
| 4.2. Adsorpcijsko - desorpcijske izoterme..... | 21 |
| 4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)..... | 25 |
| 4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 26 |
| 4.5. Katalitički test - termogravimetrijska analiza (TGA)..... | 32 |
| 5. Rasprava..... | 33 |
| 6. Zaključak..... | 37 |
| 7. Zahvala..... | 38 |
| 8. Literatura..... | 39 |
| 9. Sažetak | 43 |
| 10. Summary | 44 |
| 11. Životopis | 45 |

1. Uvod

Cerijev (IV) oksid, CeO_2 , jedan je od najreaktivnijih oksida rijetkih zemalja te se zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava intenzivno istražuje za upotrebu kao katalizator za različite industrijske upotrebe kao i u zaštiti okoliša [1]. Područje potencijalne uporabe cerijeva (IV) oksida je široko pa se osim za katalitičku upotrebu istražuje kao adsorbens, materijal za poliranje, senzor za plinove, za pročišćavanje ispušnih plinova, za elektrokemijske oksidacijske pumpe, nosač katalizatora itd. [2]. U posljednje vrijeme istraživanja su usmjerena na nanostrukturirani cerij (IV) oksid, njegova svojstva i metode sinteze obzirom da je dokazano kako nanostrukturirani CeO_2 posjeduje bolja katalitička svojstva od CeO_2 čije su čestice višeg reda veličina [3]. Nanočestice cerijeva (IV) oksida moguće je sintetizirati sol-gel sintezom, sonokemijskom sintezom, termičkim procesima, mikroemulzijskom sintezom i hidrotermalnom sintezom [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. U ovom radu nanočestice cerijeva (IV) oksida pripravljene su hidrotermalnom metodom. Hidrotermalnu metodu atraktivnom čine činjenice da se radi o sintezi u jednom koraku, da se sinteza provodi pri relativno niskim temperaturama, da su troškovi sinteze niski te da je metoda ekološki prihvatljiva [4, 10]. Tijekom sinteze mnogi parametri utječu na fizikalna i kemijska svojstva dobivenih nanočestica. Veličina čestica, oblik te njihova specifična površina ovise o parametrima poput temperature, vremena, pH otopine, koncentraciji aditiva [11], koncentraciji natrijeva hidroksida te količini prekursora, cerijeva (IV) sulfata tetrahidrata. Jedno od najpoželjnijih svojstava ukoliko se CeO_2 koristi kao katalizator je velika specifična površina. Specifična površina komercijalnog cerijeva (IV) oksida manja je od $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [6, 12]. Najveća površina koja se navodi u literaturi je $277 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i to za CeO_2 pripremljen kombinacijom sol - gel i solvotermalnog procesa [12]. Najveća specifična površina CeO_2 dobivenog precipitacijskim procesom iznosi $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [13], a onog dobivenog hidrotermalnom sintezom $139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [9]. Taguchijeva metoda eksperimentalnog dizajna je metoda za testiranje relativne važnosti parametara bitnih za ishod eksperimenta. Ovaj pristup je vrlo učinkovit budući da omogućava dobivanje brojnih informacija na temelju malog broja eksperimenata [14]. U ovom istraživanju, s ciljem da se ispita djelovanje različitih parametara hidrotermalne sinteze na specifičnu površinu cerijeva (IV) oksida, upotrebljena je Taguchijeva metoda dizajna eksperimenta. Fizikalna i kemijska svojstva dobivenih nanočestica cerijeva (IV) oksida istraživana su rendgenskom difrakcijom, apsorpcijsko-desorpcijskim izotermama N_2 , pretražnom elektronskom mikroskopijom, FTIR spektrometrijom i

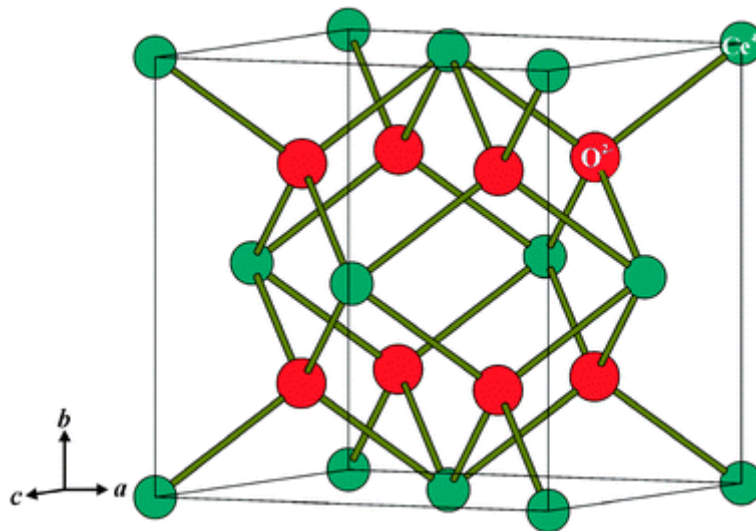
termogravimetrijskom (TGA) analizom. Napravljen je i test katalitičke aktivnosti selektiranih uzoraka u procesu oksidacije čađe.

2. Opći dio

2.1. Nanočestice cerijeva (IV) oksida

Nanomaterijali su definirani kao materijali kod kojih se najmanje jedna dimenzija nalazi na nanorazini [15]. Zbog svojih posebnih svojstava te mogućnosti kontroliranja veličine i morfologije koriste se u mnogim područjima poput katalize, optike, elektronike, keramike itd. [15].

Cerij je element koji spada u skupinu lantanoida. Lantanoidi ili rijetke zemlje su skupina 15 elemenata i smješteni su unutar šeste periode. Od svih lantanoida, cerij je najrašireniji i zauzima 0.0046% masenog udjela zemljine kore što ga smješta na 26. mjesto najčešćih elemenata u zemljinoj kori [16] te se zbog toga često i koristi. Cerij (IV) oksid, CeO_2 , često je istraživani kao nanomaterijal. CeO_2 nanokristali imaju kristalnu strukturu fluorita s parametrom jedinične ćelije $a = 5.41134 \text{ \AA}$. U ovoj strukturi cerijevi atomi izgrađuju plošno centriranu kubičnu (FCC) ćeliju u kojoj kisikovi atomi zauzimaju tetraedarske intersticije. Slika 1 prikazuje FCC ćeliju CeO_2 strukture gdje je svaki cerijev kation okružen s osam najbližih susjeda, kisikovih aniona, dok je svaki kisik okružen s četiri cerijeva kationa [15].

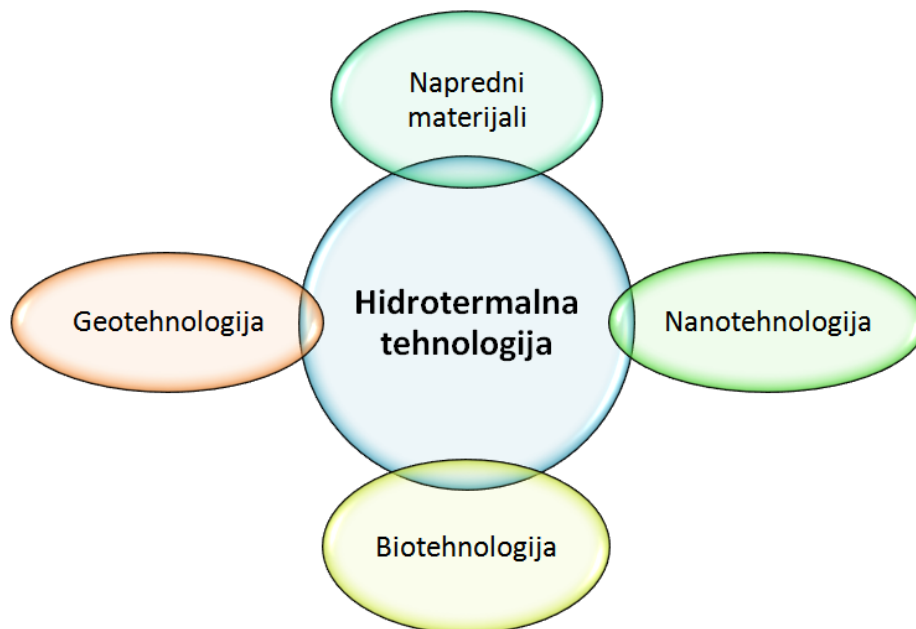


Slika 1 FCC kristalna ćelija CeO_2 strukture [17].

Postoje različite metode kojima je moguće sintetizirati nanočestice cerijeva (IV) oksida: sol - gel sinteza, sonokemijska sinteza, termički raspad, mikroemulzijska sinteza i hidrotermalna sinteza [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Ovisno o namjeni dobivenih nanočestica CeO₂ kontrolira se njihova veličina i oblik. Osim za katalitičku upotrebu, cerijev (IV) oksid istraživani je i za gorive ćelije, plinske senzore, zaštitu od UV zraka itd. [18, 19, 20].

2.2. Hidrotermalna sinteza nanočestica

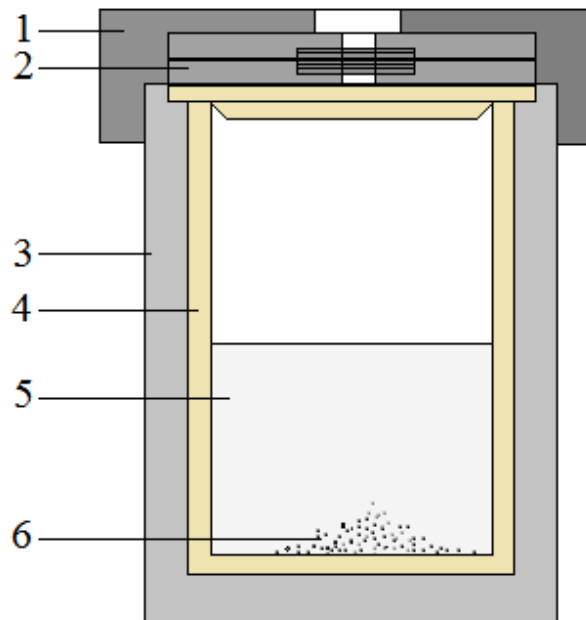
Hidrotermalna sinteza tek je jedna od metoda sinteze različitih kemijskih spojeva, međutim, u posljednje je vrijeme postala jedna od značajnijih metoda pripreme nanomaterijala. Nanomaterijali pripremljeni ovom metodom namjenjeni su uporabi u katalizi, biomedicini, geotehnologiji, optoelektronici itd. (Slika 2). Hidrotermalnom metodom postiže se gotovo monodisperznost te visoka homogenost i to ne samo kod sinteze nanočestica, već i pri dobivanju nanokompozitnih i nanohibridnih materijala. Pojam „hidrotermalno“ geološkog je porijekla i prvi puta ga je koristio britanski geolog, Roderick Murchison (1792. - 1871.), kako bi opisao djelovanje vode pri povišenoj temperaturi i tlaku u zemljinoj kori, odnosno proces nastanka stijena i minerala pri opisanim uvjetima [11].



Slika 2 Hidrotermalna tehnologija u 21. stoljeću [11].

Hidrotermalna sinteza se može definirati kao heterogena reakcija u prisutnosti vodenog otapala ili mineralizatora u zatvorenom sustavu, pri kojoj dolazi do kemijskih i fizikalnih procesa pri visokim temperaturama (obično između 100 °C i 1000 °C) i pod umjerenim do visokim tlakovima (1×10^5 do 1×10^9 Pa). Metoda se temelji na sposobnosti vode ili vodene otopine da pri povišenoj temperaturi i tlaku izazove raspad gotovo svih anorganskih tvari nakon čega u otopini dolazi do kristalizacije novih faza. Glavni parametri hidrotermalne sinteze koji definiraju kinetiku procesa i svojstva dobivenih produkata su koncentracija prekursora, početni pH medija, trajanje i temperatura sinteze te tlak u sustavu. Sintaza se provodi u autoklavu (Slika 3); hermetički zatvorenoj posudi napravljenoj od nehrđajućeg čelika koja može podnijeti visoke temperature i tlakove dulje vrijeme. Idealni autoklav za korištenje u hidrotermalnoj sintezi trebao bi imati sljedeće karakteristike [11]:

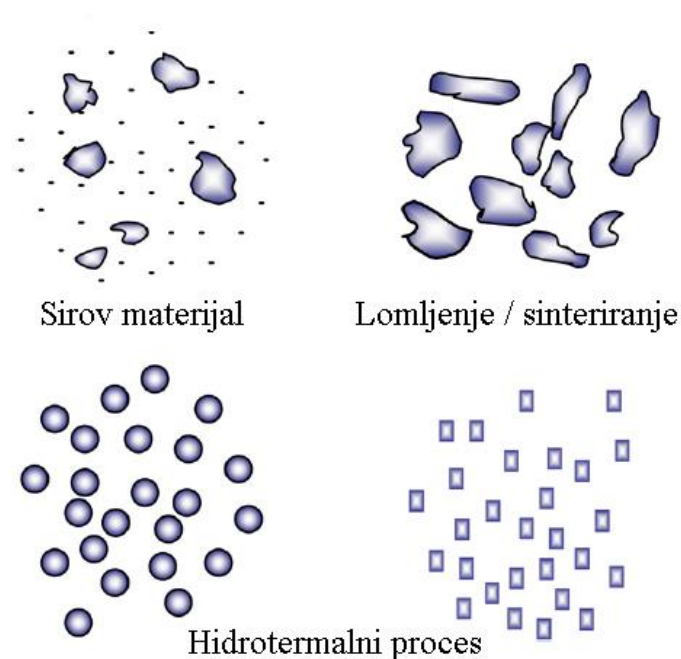
- Inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacijskim sredstvima
- Lagano sastavljanje i rastavljanje aparature
- Izdržljivost za ciljanu temperaturu
- Nepropusnost pri radnom opsegu tlaka i temperature
- Dovoljna robusnost da podnosi visoki tlak i temperaturu tijekom duljih vremenskih razdoblja bez oštećenja



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

Prednosti hidrotermalne sinteze uključuju mogućnosti sinteze kristala koji su nestabilni u blizini temperature taljenja te sposobnost sinteze velikih kristala visoke kvalitete. Nedostatak metode je nemogućnost praćenja rasta kristala. Topljivost mnogih oksida je bolja u otopinama soli nego u čistoj vodi, stoga se takve otopine često upotrebljavaju pri sintezi. Hidrotermalna metoda se može poboljšati dodatnim vanjskim čimbenicima za kontrolu reakcijskog medija tijekom postupka sinteze, a neki od poboljšanih pristupa su: hidrotermalna mikrovalna sinteza, hidrotermalna ultrazvučna sinteza, hidrotermalna elektrokemijska sinteza i hidrotermalna mehano - kemijska sinteza [11].

Postupak se može koristiti za pripravu različitih materijala kao što su metali, poluvodiči, keramike i polimeri. Nastali produkti mogu biti tanki filmovi, prašci, monokristali ili nanokristali. Slika 4 prikazuje razliku u morfologiji čestica koje nastaju različitim procesima konvencionalnim tehnikama i hidrotermalnom metodom. Kontrolom procesa, odnosno kontrolom koncentracije, zasićenja i kinetike reakcije moguće je pripremiti nanoobjekte različite dimenzionalnosti, sfere (3D), štapiće (2D) i žice (1D) [11].



Slika 4 Razlika u česticama koje su nastale različitim procesima; konvencionalnim tehnikama i hidrotermalnom metodom [21].

Osim morfologije, hidrotermalna metoda omogućuje i kontrolu fizikalno - kemijskih karakteristika nastalih nanočestica što nadalje omogućuje njihovu uporabu kao funkcionalnih materijala. U posljednje vrijeme hidrotermalna metoda usmjerena je na razvoj posve novih nanomaterijala novih i jedinstvenih svojstava. Naposljetku, radi se o metodi koja predstavlja minimalnu prijetnju okolišu. Napredni materijali sintetizirani hidrotermalnom tehnologijom imaju mnogo prednosti zbog prilagodbe metode ovisno o željenom produktu i zbog njene ekološke prihvatljivosti. Neke od prednosti su kontrola oblika, veličine, monodisperznost nastalih čestica, visoka čistoća produkta, simetrija dobivenih kristala itd. [11].

2.3. Taguchi eksperimentalni dizajn

Moderna industrijska proizvodnja ima za cilj proizvesti visoko kvalitetne proizvode u kraćem vremenu i sa manjim troškovima. U tu se svrhu koriste automatizirani i fleksibilni proizvodni sustavi kontrolirani i upravljani računalom. Oni su sposobni smanjiti vrijeme obrade pri čemu postižu visoku točnost. Međutim, ponekad je za unaprjeđenje proizvodnog procesa, odnosno optimizaciju procesnih parametara potrebno provoditi i eksperimente. Na žalost, to zahtijeva resurse i vrijeme, stoga se pri planiranju eksperimenta preferiraju metode kojima se ovi zahtjevi svode na najmanju mjeru poput Taguchijeve metode [22].

Taguchi metoda široko je korištena metoda procesnog dizajna. Glavna cilj metode je utvrđivanje vrijednosti parametara koji će omogućiti izradu produkta s najvećim uspjehom i s minimalnim varijacijama [22]. Ovom metodom promjene svojstava proizvoda koje ovise o faktoru šuma (N - *engl.* „noise“) svode se na minimum, a promjene koje ovise o faktoru signala (S - *engl.* „signal“) su maksimum. Taguchi metoda koristi statistički koeficijent koji se naziva omjer signal-šum, *SN*, koji omogućava procjenu utjecaja procesnih parametara na svojstva konačnog produkta. Metoda omogućuje utvrđivanje statistički značajnih faktora u procesu te pronalazak optimalne vrijednosti parametara. Ovisno o željenom ishodu eksperimenta tri su pristupa optimizaciji: „manje je bolje“, „veće je bolje“ i „nominalno je bolje“ [23].

2.4. Katalitičko djelovanje i važnost specifične površine katalizatora

Kataliza je skup pojava pokretanja kemijskih reakcija, mijenjanja njihovih brzina i usmjerenja na određeni put djelovanjem tvari zvanih katalizatori nepotrebni za formulaciju ukupnih kemijskih pretvorbi koje su rezultat tih procesa [24]. Važnost katalize za kemijsku industriju je velika, pa je tako prema nekim procjenama 90% svih modernih kemijskih procesa katalitičko, a u 80% slučajeva se koriste čvrsti katalizatori. Iz tog je razloga vrlo važno ispitati različita svojstva katalizatora, u prvom redu njegovu specifičnu površinu i poroznost kako bi se mogle predvidjeti značajke djelotvornosti. Većina se katalitički aktivnih centara nalazi u unutrašnjosti zrna katalizatora, stoga otpor prijenosu tvari i topline s vanjske površine u unutrašnjost zrna može imati veliki utjecaj na brzinu katalitičke reakcije. Brzina kemijske reakcije u većini je slučajeva proporcionalna veličini vanjske površine katalizatora, dok djelotvornost unutrašnje površine ovisi o veličini i volumenu pora, odnosno o dostupnosti te površine. Specifična površina katalizatora je vanjska ili geometrijska površina zajedno s površinom svih pora po jedinici mase ili volumena katalizatora. Postoje različite metode za određivanje površine katalizatora poput optičkih, sedimentacijskih i granulometrijskih, no najveću važnost imaju adsorpcijske metode, bilo da se adsorpcija vrši iz konstantnog volumena plina ili iz struje plina koji struji iznad uzorka. Metoda se sastoji od uspostavljanja ravnotežnog tlaka nekog plina i mjerenja količina plina adsorbiranog na katalizatoru. Kao rezultat se dobije adsorpcijska izoterma, a iz nje se potom određuje tlak pri kojem je završen nastanak monosloja, odgovarajuća količina plina te naposljetku specifična površina katalizatora [25].

2.4.1. BET metoda određivanja specifične površine

S. Brunauer, P.H. Emmet i E. Teller razvili su teoriju multimolekulske adsorpcije koja se danas koristi kao osnovna metoda za određivanje specifične površine katalizatora. Metoda se temelji na adsorpciji dušika pri 77 K. Uzorak je prvo potrebno vakuumirati pri povišenoj temperaturi na nekoliko sati kako bi se uklonili adsorbirani plinovi. Potom se dodaje dušik i prate promjene tlaka pri konstantnom volumenu uslijed adsorpcije. Rezultat mjerenja su izoterme S oblika. Točka infleksije na izotermi odgovara završetku stvaranja monomolekulskog sloja. Kako bi se dobila specifična površina, množi se broj molekula koji odgovara monomolekulskom sloju s površinom koju zauzima pojedina molekula.

Broj molekula izračuna se iz volumena plina adsorbiranog pri određenom tlaku prema Jednadžbi (1):

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p}{c V_m p_0} \quad (1)$$

gdje je V - volumen plina adsorbiran pri tlaku p , V_m - predstavlja volumen plina koji tvori monosloj, p - ravnotežni tlak, p_0 - tlak adsorbata pri temperaturi adsorpcije i c - konstanta za par adsorbens – adsorbat [25].

Kako poznavanje specifične površine nekada nije dovoljno da bi se posve karakterizirao katalitički materijal i procijenila njegova djelotvornost, određuje se također i veličina i raspodjela pora katalizatora. U slučaju da se katalitički aktivni centri nalaze u dubljim porama postoji mogućnost da su nepristupačni za reaktante što doprinosi smanjenoj učinkovitosti katalize. Raspodjela veličina pora i ukupni volumen pora katalizatora određuje se iz desorpcijske izoterme pomoću Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metode [26].

3. Plan rada

3.1. Popis kemikalija

Tablica 1 prikazuje popis kemikalija korištenih u ovom radu.

Tablica 1 Popis kemikalija korištenih za sintezu nanočestica cerijeva (IV) oksida.

| | | | | |
|---------------------------------|--|--------|------|-----------|
| CERIJEV (IV) SULFAT TETRAHIDRAT | $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Merck | p.a. | Mr=404,12 |
| NATRIJEV HIDROKSID | NaOH | Kemika | p.a. | Mr=40,00 |

3.2. Sinteza uzoraka

U ovom radu sintetizirano je osam uzoraka nanočestica cerijeva (IV) oksida hidrotermalnom tehnikom. Za hidrotomalnu sinteze nanočestica CeO_2 četiri parametra su se pokazala kao značajni za svojstva produkta: koncentracija dvaju prekursora; NaOH i $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ te temperatura i trajanje sinteze. Kako bi se ispitaio utjecaj navedenih parametara na svojstva nanočestica CeO_2 korišten je Taguchi dizajn eksperimenta. Odabrana četiri faktora (procesne varijable) varirana su na dvije razine za svaki faktor (Tablica 2). Običan eksperimentalni dizajn koji uključuje sve kombinacije ulaznih faktora (puni faktorski dizajn) zahtijeva 16 eksperimenata. S druge strane, u skladu s L8 ortogonalnom matricom, Taguchi dizajn zahtjeva samo osam eksperimenata. L8 ortogonalna matrica (Tablica 3) generirana je primjenom JMP računalnog programa za statističku analizu (JMP®, Version 11. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2013).

Tablica 2 Uvjeti sinteze nanočestica cerijeva (IV) oksida.

| Oznaka | Varijabla | Jedinica | Najniža vrijednost | | Najviša vrijednost | |
|--------|---|----------|--------------------|--|--------------------|--|
| | | | Razina 1 | | Razina 2 | |
| A | $c(\text{NaOH})$ | mol/L | 8 | | 12 | |
| B | $n(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ | mmol | 0.8 | | 1.2 | |
| C | Temperatura | °C | 120 | | 180 | |
| D | Trajanje sinteze | h | 16 | | 24 | |

Tablica 3 Eksperimentalni plan koji se temelji na Taguchi L8 ortogonalnoj matrici. Brojevi 1 i 2 označavaju nižu i višu vrijednost varijabli.

| Uzorak | A | B | C | D |
|-------------|---|---|---|---|
| CNR1 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| CNR2 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| CNR3 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| CNR4 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| CNR5 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| CNR6 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| CNR7 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| CNR8 | 1 | 2 | 2 | 1 |

Uobičajena sinteza sastojala se od otapanja odgovarajuće količine ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) u 56 mL otopine NaOH zadane koncentracije nakon čega je pripravljena otopina prelivena u teflonsku posudu volumena 70 mL. Teflonska posuda se stavi u autoklav od nehrđajućeg čelika koji se čvrsto zatvori. Autoklav se zatim stavlja u peć čija se temperatura može precizno kontrolirati.

Priprava vodenih otopina NaOH:

$$c(\text{NaOH}) = 12 \text{ M}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 0,250 \text{ dm}^3$$

$$n = c \cdot V = 12 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,250 \text{ dm}^3 = 3 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 3 \text{ mol} \cdot 40,00 \text{ g mol}^{-1} = 120 \text{ g}$$

$$c(\text{NaOH}) = 8 \text{ M}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 0,250 \text{ dm}^3$$

$$n = c \cdot V = 8 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,250 \text{ dm}^3 = 2 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 2 \text{ mol} \cdot 40,00 \text{ g mol}^{-1} = 80 \text{ g}$$

Kako bi se pripravila NaOH vodena otopina koncentracije 12 M potrebno je otopiti 120 g natrijeva hidroksida u 250 mL destilirane vode i dobro promiješati dobivenu otopinu. Kako je reakcija izrazito egzotermna, NaOH granule trebaju se otapati postupno, a ne odjednom. Na isti se način pripravlja i vodena otopina NaOH koncentracije 8 M, gdje je potrebno otopiti 80 g NaOH.

Pripravljeno je osam uzoraka pri čemu su uvjeti sinteze prikazani u Tablici 2 i 3.

Uzorak 1 pripremljen je otapanjem 0.485 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 8M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 16 h pri 120 °C.

Uzorak 2 se pripremljen je otapanjem 0.323 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 12 M NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 16 h pri 180 °C.

Uzorak 3 pripremljen je otapanjem 0.485 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 12 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 24h pri 120°C.

Uzorak 4 pripremljen je otapanjem 0.323 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 12 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 16 h pri 120 °C.

Uzorak 5 pripremljen je otapanjem 0.485 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 12 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 24 h pri 180 °C.

Uzorak 6 pripremljen je otapanjem 0.323 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 8 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 24 h pri 120 °C.

Uzorak 7 pripremljen je otapanjem 0.323 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 8 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 24 h pri 180 °C.

Uzorak 8 pripremljen je otapanjem 0.485 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 56 mL 8 M otopine NaOH. Pripremljena otopina zagrijavana je u autokavu 16 h pri 180 °C.

Dobiveni produkt je talog blijedo žute boje. Nakon hlađenja autoklava produkti su centrifugirani uz brzinu od 3500 okretaja/minuti i isprani demineraliziranom vodom. Ispiranje je ponovljeno još dva puta. Ispiranje taloga potpomognuto je agitacijom u ultrazvučnoj kupelji. Dobiveni produkti na kraju su sušeni 24 sata na temperaturi 60 °C u statičkom zraku.

3.3. Metode karakterizacije dobivenih uzoraka

3.3.1. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija praha je metoda koja služi za istraživanje strukture materijala 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. Najčešće se koristi za identifikaciju kristalnih faza – kvalitativnu analizu te za kvantitativnu analizu. Pomoću rendgenske difrakcije također je moguće odrediti parametre elementarne ćelije kristala, veličinu kristalita, stupanj kristalichnosti uzorka, detektirati naprezanja u strukturi itd. [27].

Kristalna faza u uzorcima identificirana je rendgenskom difrakcijom praha koristeći pritom Shimatzu XRD 6000 difraktometar (Slika 5) s $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) zračenjem uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni između 5 i $70^\circ 2\theta$ s korakom 0.02° i zadržavanjem od 0.6 s po koraku. Veličina kristalita izračunata je iz pomoću difrakcijskih maksimuma korištenjem Scherrerove jednadžbe:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

gdje je D veličina kristalita, k je faktor oblika (za sferične kristalite kubične simetrije $k = 0.94$), λ je valna duljina $\text{CuK}\alpha$ zračenja, β je puna širina difrakcijskog maksimuma na polovici njegove visine korigirana za instrumentalno proširenje, a θ je Braggov kut.



Slika 5 Rendgenski difraktometar Shimatzu XRD 6000

3.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpcijske-desorpcijske izoterme

Površinska svojstva uzoraka istraživana su N₂ adsorpcijskim - desorpcijskim izotermama pri čemu se analiza izvodila na uređaju pri 77 K. Uzorci su prethodno otplinjeni pri 100 °C pod dinamičkim vakuumom od 13 mPa kako bi se uklonile površinski adsorbirane nečistoće. Površine su računane pomoću podataka dobivenih iz desorpcije primjenom Brunauer-Emmett-Teller (BET) metode [28]. Veličina i volumen pora su izračunati Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodom [26].

3.3.3. Taguchi eksperimentalni dizajn

Kao ključan ishod, odnosno izlazna informacija, eksperimenta odabrana je specifična površina. Kako bi se odredio utjecaj svake varijable na izlaz (specifičnu površinu), treba izračunati omjer signal-šum (*SN*). Postoje tri pristupa Taguchi dizajnu: „niže je bolje“, „više je bolje“ i „nominalno je bolje“. U ovom slučaju korišten je pristup „više je bolje“ te su vrijednosti specifične površine pretvorene u omjer signal - šum korištenjem jednadžbe:

$$SN = -10 \log \left[\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (3)$$

gdje je *m* broj ponavljanja za svaki eksperiment, a *y_i* srednja vrijednost ishoda za dani eksperiment.

Koristeći Taguchi eksperimentalni dizajn, moguće je odvojiti utjecaje pojedinih čimbenika na svakoj razini [29]. Prvo se izračuna srednja *SN* vrijednost za svaki faktor i za svaku razinu. Primjerice, srednju *SN* vrijednost za faktor A (koncentracija NaOH) na razini 1 (8 molL⁻¹) moguće je izračunati prosjekom *SN* vrijednosti za eksperimente 1, 6, 7 i 8 prema jednadžbi:

$$SN_{A1} = \frac{SN_1 + SN_6 + SN_7 + SN_8}{4} \quad (4)$$

Utjecaj faktora je definiram apsolutnom razlikom između srednjeg *SN* omjera između dvije razine. Jednadžba 5 prikazuje kako je utjecaj faktora A apsolutna razlika između utjecaja faktora A na razini 1, *SN_{A1}*, i utjecaja faktora A na razini 2, *SN_{A2}*:

$$R_A = |SN_{A1} - SN_{A2}| \quad (5)$$

Što je veći utjecaj faktora, R , to je veći efekt varijable na promatrani učinak [29], u ovom slučaju na specifičnu površinu.

3.3.4. Analiza varijance (ANOVA)

Kako bi se utvrdilo koji su faktori statistički značajni za postizanje velike specifične površine, provedena je analiza varijance (ANOVA). ANOVA je statistička tehnika za procjenu stupnja razlike ili sličnosti između dva ili više skupa podataka. U ovom je slučaju korištena Oneway ANOVA (JMP®, Version 11. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2013) za procjenu razine značajnosti svakog procesnog parametra na promatranu značajku, odnosno na specifičnu površinu. Iz SN omjera ukupni SN omjer izražen je preko jednadžbe:

$$\overline{SN} = \frac{1}{n} \sum_{1}^n SN_n \quad (6)$$

gdje je n broj eksperimenata prema ortogonalnoj matrici, \overline{SN} ukupna srednja vrijednost SN omjera i SN_n je SN omjer za n -eksperiment. Na taj se način izračuna cjelokupna srednja vrijednost SN omjera i ona iznosi 42.46.

Ukupna suma kvadrata signal-šum omjera s varijacijama zbog cjelokupne srednje vrijednosti dana je jednadžbom:

$$SS_t = \sum_{n=1}^n (SN_n - \overline{SN})^2 \quad (7)$$

Suma kvadrata za svaki faktor zbog varijacije oko ukupne srednje vrijednosti dana je jednadžbom:

$$SS_i = \frac{n}{i} \sum_{j=1}^j (SN_{ij} - \overline{SN})^2 \quad (8)$$

gdje i označuje faktor, a j razinu, stoga je SN_{ij} srednja vrijednost SN omjera za i -ti parameter j -te razine.

Suma kvadrata pogrešaka koreliranih prema svim faktorima dana je jednažbom:

$$SS_e = SS_t - \sum_{i=1}^n SS_i \quad (9)$$

Srednji kvadrat svakog faktora dobiva se dijeljenjem sume kvadrata sa stupnjevima slobode. Na sličan način srednji kvadrat pogreške se dobiva dijeljenjem sume kvadrata rezidualne pogreške sa stupnjevima slobode.

Dijeljenjem srednjeg kvadrata za svaki faktor sa srednjim kvadratom pogreške dobiva se F -omjer prema jednažbi:

$$F = \frac{MeanSS_i}{MeanSS_e} \quad (10)$$

Vrlo visok F -omjer znači kako utjecaj varijance premašuje varijancu pogreške za značajan iznos.

Kako bi se utvrdilo je li neka od razlika između srednjih vrijednosti statistički značajna, izračuna se P -vrijednost za svaki parameter i uspoređi se sa razinom pouzdanosti. Visoka P -vrijednost sugerira da se podaci značajno ne razlikuju, ali u slučaju da je P - vrijednost niska izgledno je kako postoji značajna razlika između skupova podataka. Uglavnom, faktor pouzdanosti, $\alpha = 0.05$, se koristi kao granična vrijednost koja označava 5% - tni rizik identificiranja nepostojeće razlike između podataka.

3.3.5. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu. Za kvalitativnu analizu sintetiziranih uzoraka korišten je infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) Bruker Vertex 70 (Slika 6). Iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca infracrvenog spektra dobivaju se podaci o kemijskoj prirodi te funkcionalnim grupama koje su prisutne u uzorku.



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

3.3.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda karakterizacije kojom se dobiva slika površinskog reljefa uzorka prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka pod visokim povećanjem i razlučivanje detalja koje je nemoguće postići konvencionalnom optičkom mikroskopijom. Pomoću te metode se može odrediti morfologija uzorka, veličina čestica i pora [27].

Mikrostruktura uzoraka ispitivana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) koristeći Tescan Vega3 SE Easy Probe (Slika 7). Na uzorke je nanesen sloj zlata korištenjem Quorum SC 7620 neparivača.



Slika 7 Pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega3 SE Easy Probe.

3.3.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)

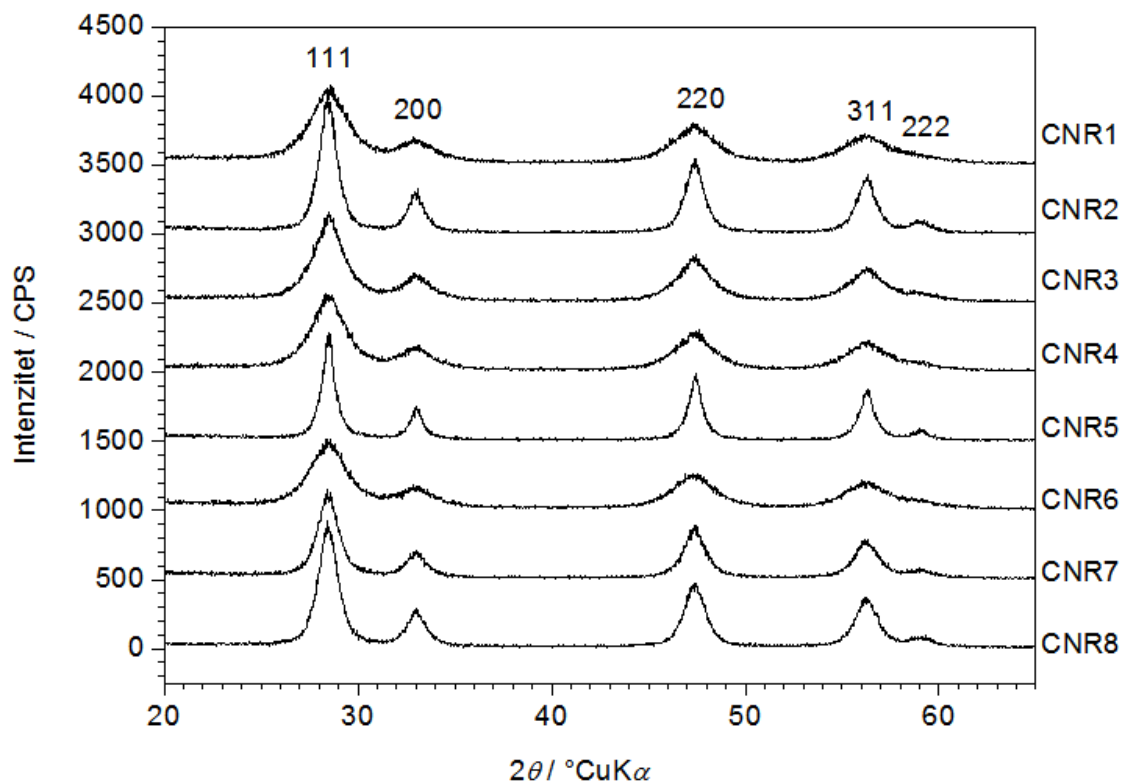
Primjenom TGA metode kvalitativno i kvantitativno se određuju konverzijske temperature te promjene mase krutina i kapljevina, paralelnim mjerenjem toplinskih tokova u uzorku i referentu kao funkcije temperature i vremena. Katalitička učinkovitost uzoraka za oksidaciju čađe ispitala se prema metodi Sudarsanama i suradnika [30] gdje je 10 ± 1 mg katalizatora (uzorka) pomiješano s 10 ± 1 mg aktivnog ugljena Norit DLC Super 30 carbon black (CabotNorit Nederland BV) u α -aluminijском nosaču uzorka pomoću špatule te je nosač uzorka stavljen u termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409 (Slika 8). Oksidacijski eksperiment sastojao se od zagrijavanja smjese katalizatora i čađe pri brzini zagrijavanja od 10 Kmin^{-1} od sobne temperature do $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ pod protokom sintetičkog zraka brzinom od $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Svako je ispitivanje bilo ponavljano tri puta kako bi se potvrdila ponovljivost dobivenih rezultata.



Slika 8 Termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409.

4. Rezultati

4.1. Rendgenska difrakcija

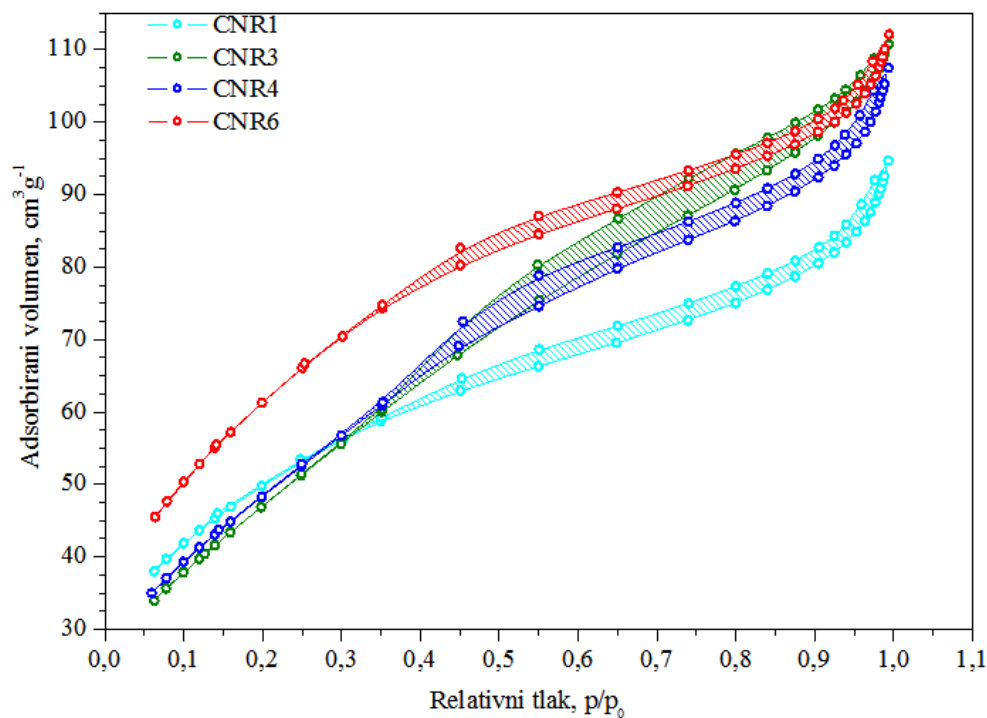


Slika 9 Difraktogrami pripravljenih uzoraka nanočestica cerijeve (IV) oksida, CeO₂.

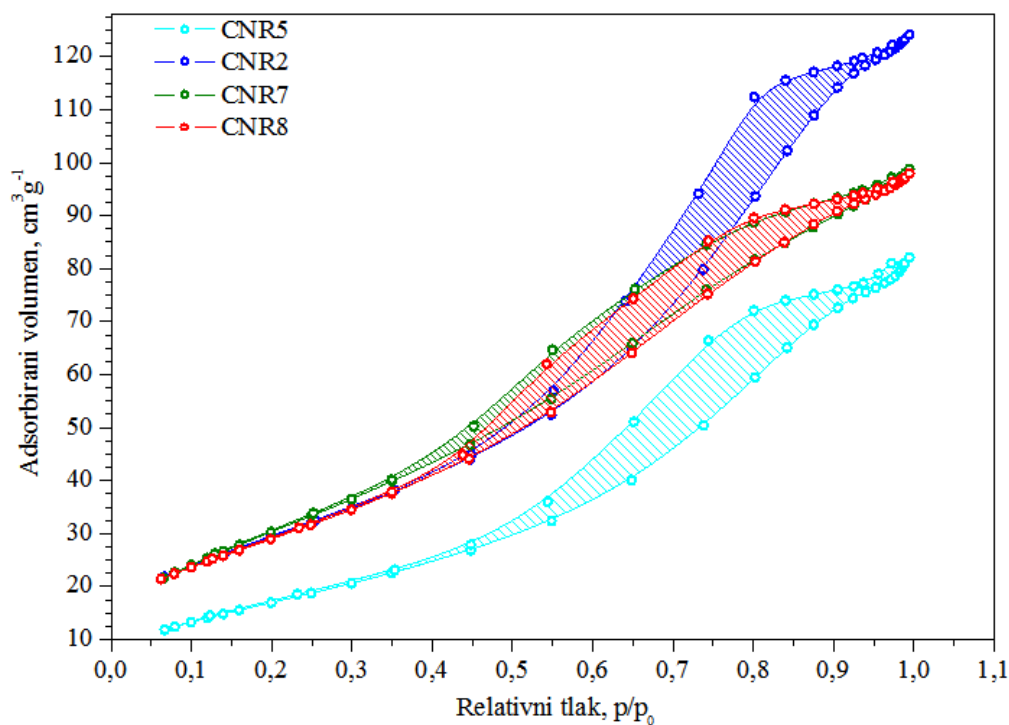
Tablica 4 Veličina kristalita dobivena pomoću Sherrerove metode korištenjem širine difrakcijskog maksimuma [220].

| Uzorak | Veličina kristalita (nm) |
|--------|--------------------------|
| CNR1 | 5.9±0.3 |
| CNR2 | 14.3±1.0 |
| CNR3 | 7.5±0.5 |
| CNR4 | 6.5±0.4 |
| CNR5 | 21.4±1.5 |
| CNR6 | 6.2±0.4 |
| CNR7 | 12.3±0.9 |
| CNR8 | 12.5±0.8 |

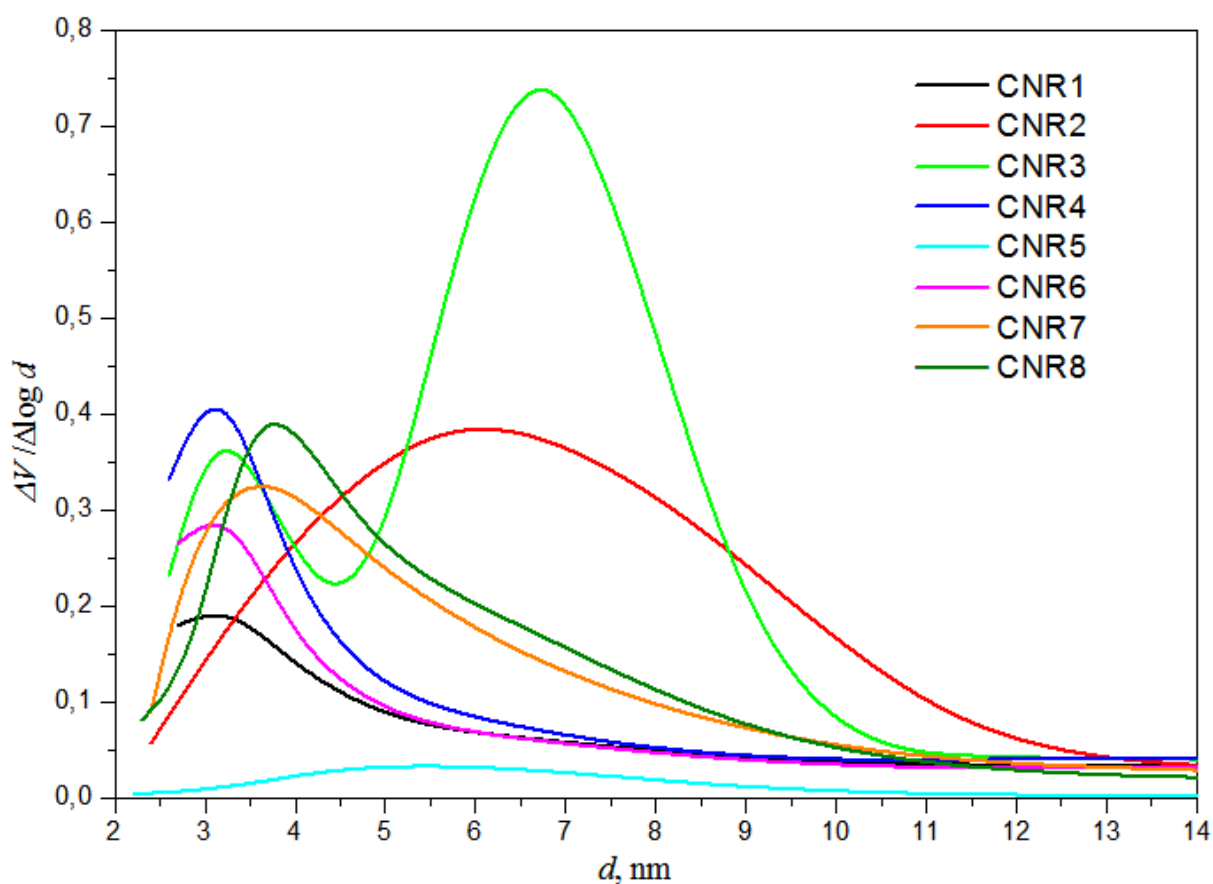
4.2. Adsorpcijsko - desorpcijske izoterme



Slika 10 N₂ adsorpcijske – desorpcijske izoterme uzoraka CNR1, CNR3, CNR4 i CNR6.



Slika 11 N₂ adsorpcijske – desorpcijske izoterme uzoraka CNR2, CNR5, CNR7 i CNR8.



Slika 12 Krivulje raspodjele veličine pora pripremljenih uzoraka dobivene iz desorpcijske izoterme korištenjem BHJ metode.

Tablica 5 Specifične površine i dominantni radijusi pora uzoraka.

| Uzorak | Specifična površina (m ² g ⁻¹) | Dominantni radijus pora (nm) |
|--------|---|------------------------------|
| CNR1 | 181.7±0.5 | 3.3 |
| CNR2 | 108.6±1.0 | 6.2 |
| CNR3 | 175.0±1.9 | 3.2, 6.3 |
| CNR4 | 178.9±1.5 | 3.2 |
| CNR5 | 65.1±0.8 | 6.3 |
| CNR6 | 226.7±1.1 | 3.3 |
| CNR7 | 114.6±1.5 | 3.7 |
| CNR8 | 106.7±1.1 | 3.6 |

Vrijednosti SN omjera za sve uzorke izračunate uporabom Jednadžbe 3 prikazane su u Tablici 6.

Tablica 6. Omjer signala i šuma dobiven prema Jednadžbi 3 za svaki eksperiment.

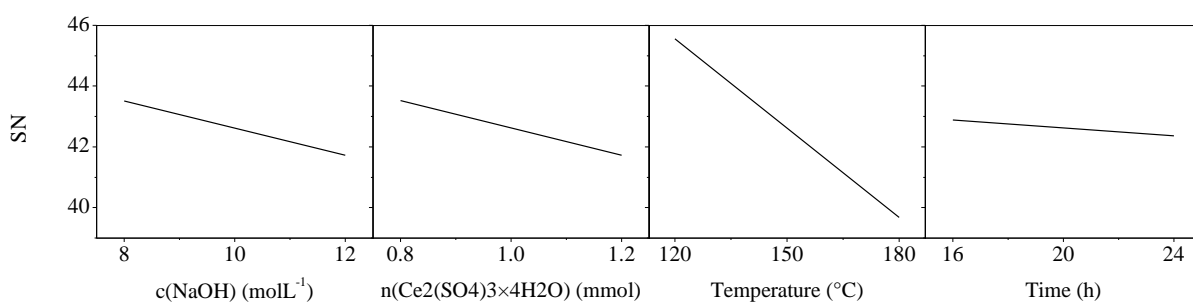
| Eksperiment | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SN omjer | 45.19 | 40.72 | 44.86 | 45.05 | 36.27 | 47.11 | 41.18 | 40.56 |

Vrijednosti SN omjera za svaki faktor i razinu, kao i utjecaji svakog faktora prikazani su u Tablici 7.

Tablica 7 SN omjeri za svaki faktor i razinu te utjecaji svakog faktora na specifičnu površinu.

| Faktor | SN_1 | SN_2 | R |
|--------|--------|--------|------|
| A | 43.51 | 41.73 | 1.78 |
| B | 43.52 | 41.72 | 1.80 |
| C | 45.56 | 39.68 | 5.88 |
| D | 42.88 | 42.36 | 0.52 |

Na Slici 13 dan je grafički prikaz utjecaja pojedinih faktora na specifičnu površinu za svaku individualnu faktorsku razinu.



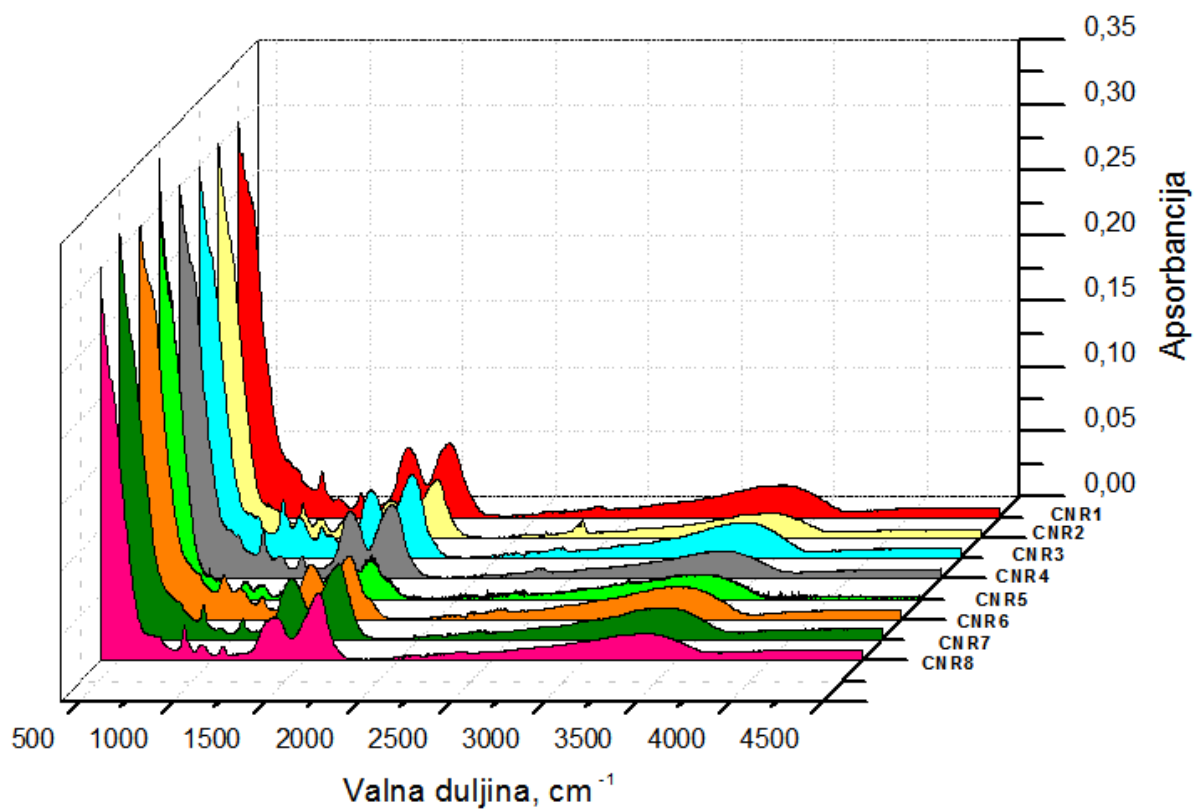
Slika 13 Grafički prikaz utjecaja faktora na specifičnu površinu.

Rezultati analize varijance za *SN* omjer postizanja najveće specifične površine dani su u Tablici 8. Dane su vrijednosti SS_i , SS_e i SS_t , srednji kvadrat svakog faktora i pogreške dobivene dijeljenjem sume kvadrata sa stupnjevima slobode te F - omjer i P - vrijednost.

Tablica 8 Sažetak Analize varijance za *SN* omjer.

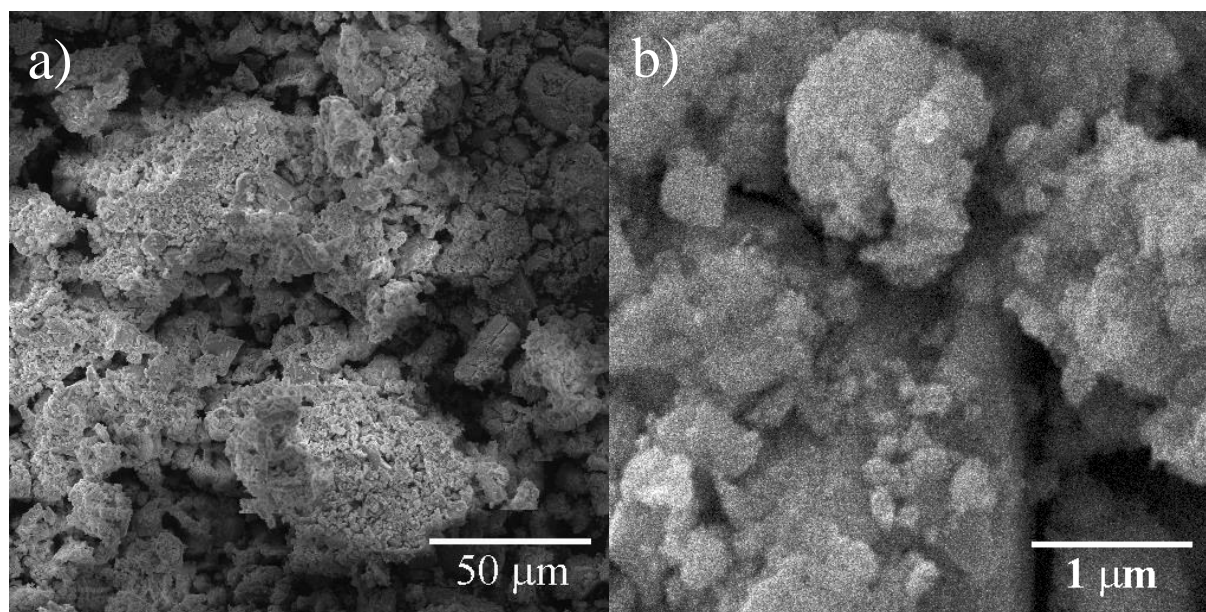
| Faktor | <i>DoF</i> | SS_i | Srednja vrijednost SS_i | F-omjer | P-vrijednost |
|---|-------------------|--------------------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| A, $c(\text{NaOH})$ | 1 | 6.38 | 6.38 | 3.38 | 0.16 |
| B, $c(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \times 4\text{H}_2\text{O})$ | 1 | 6.44 | 6.44 | 3.42 | 0.16 |
| C, temperatura | 1 | 68.89 | 68.89 | 36.54 | 0.01 |
| D, trajanje | 1 | 0,55 | 0,55 | 0.29 | 0.63 |
| SS_e | 3 | 5,66 | 1,89 | | |
| SS_t | 7 | 87,92 | | | |

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

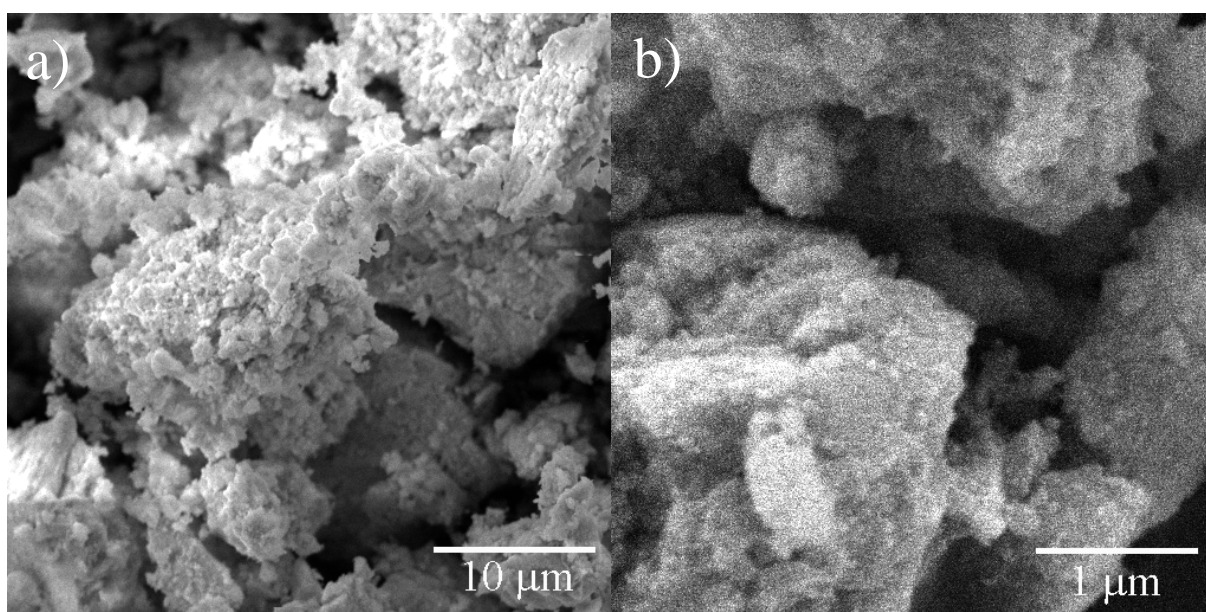


Slika 14 FTIR spektri pripremljenih uzoraka.

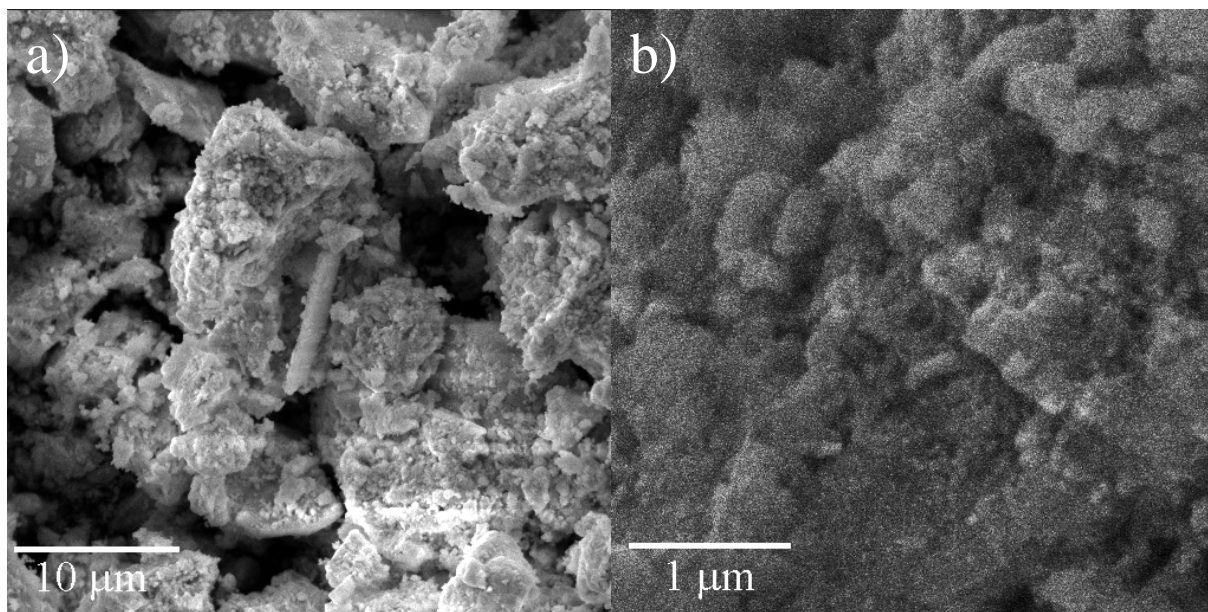
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)



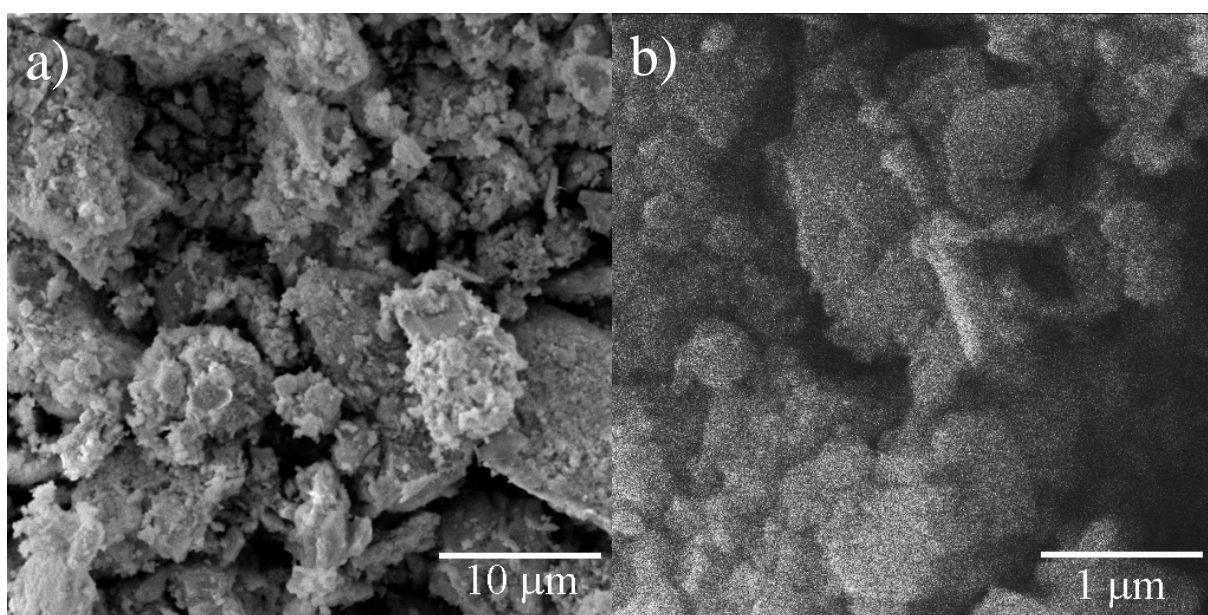
Slika 15 SEM mikrografije uzorka CNR1.



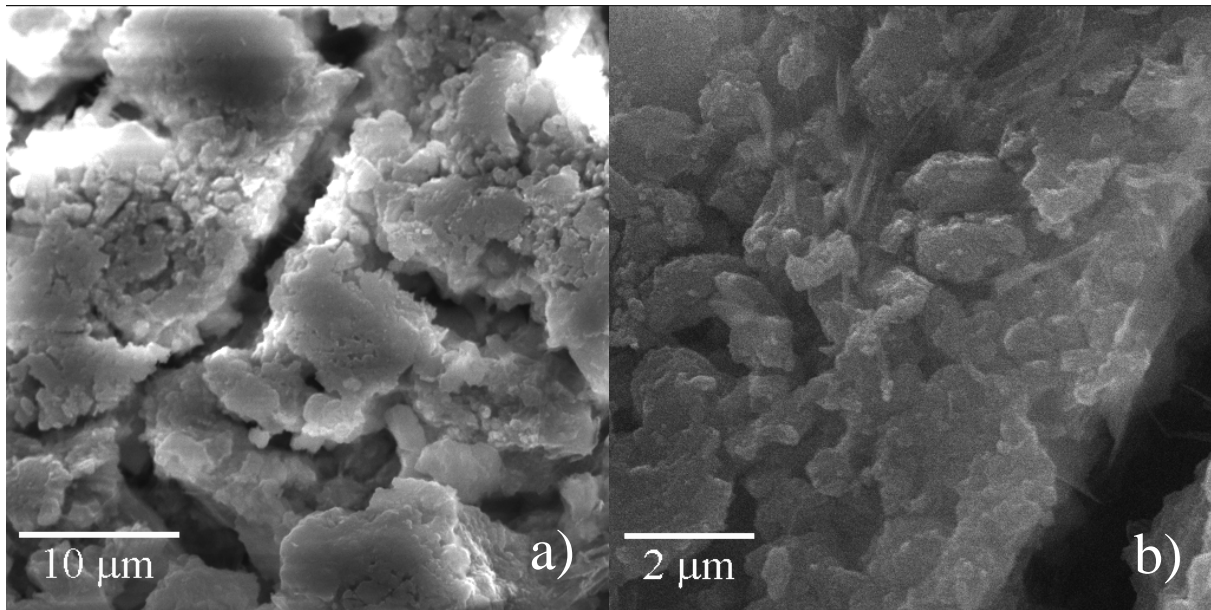
Slika 16 SEM mikrografije uzorka CNR2.



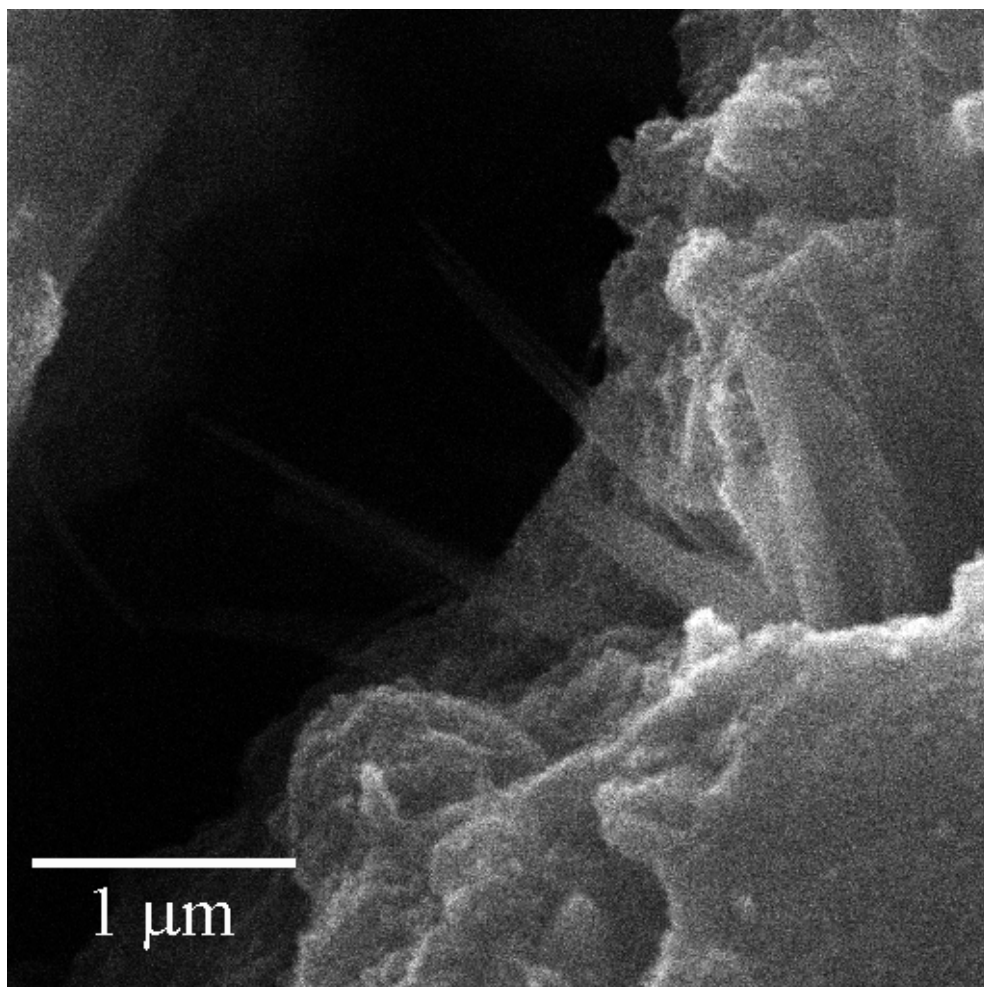
Slika 17 SEM mikrografije uzorka CNR3.



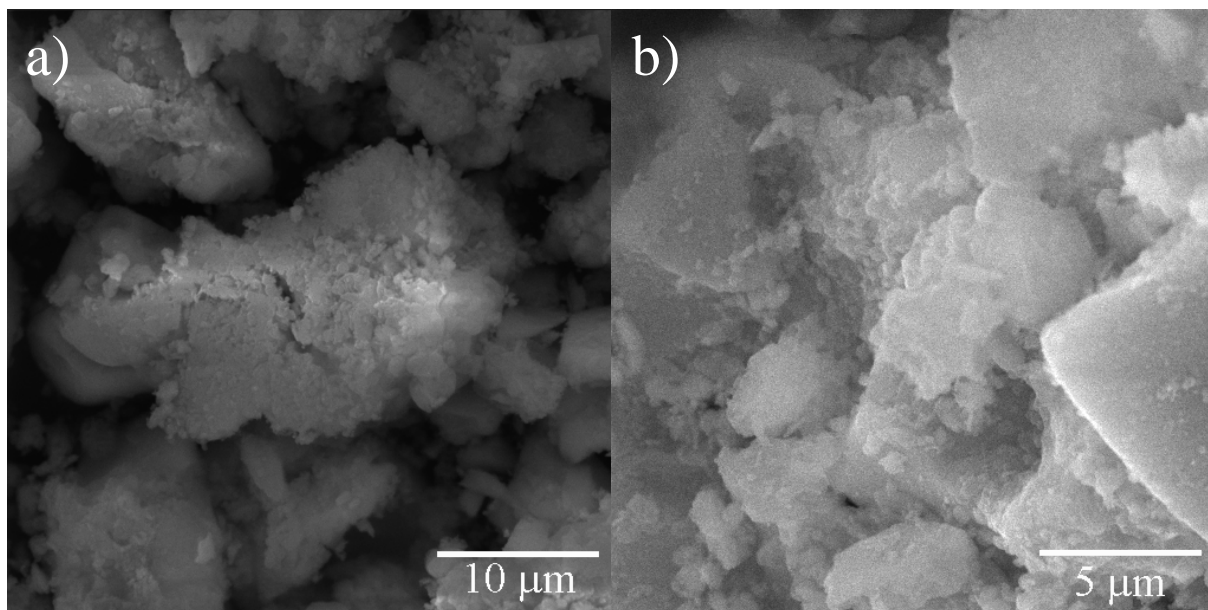
Slika 18 SEM mikrografije uzorka CNR4.



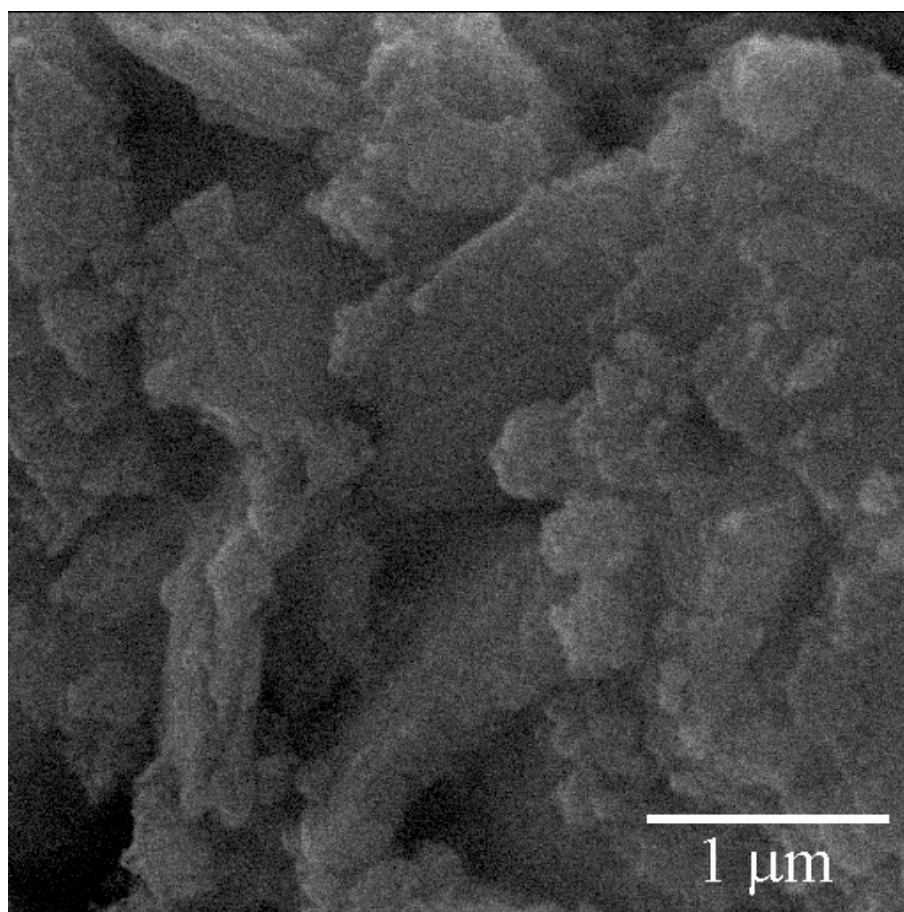
Slika 19 SEM mikrografije CNR5.



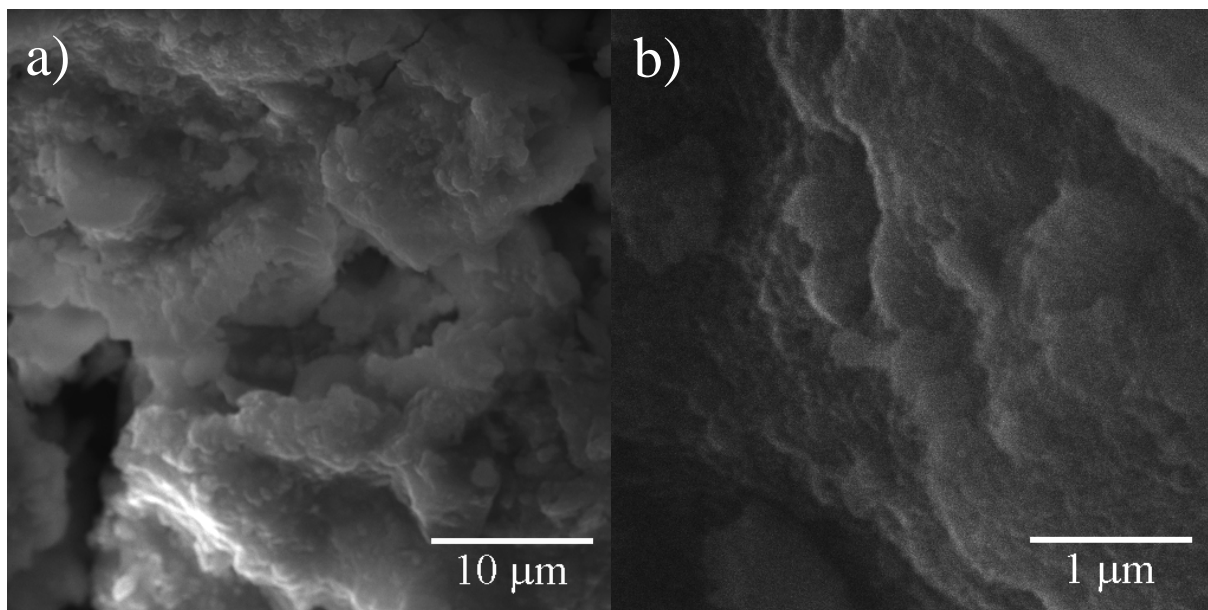
Slika 20 SEM mikrografija CNR5.



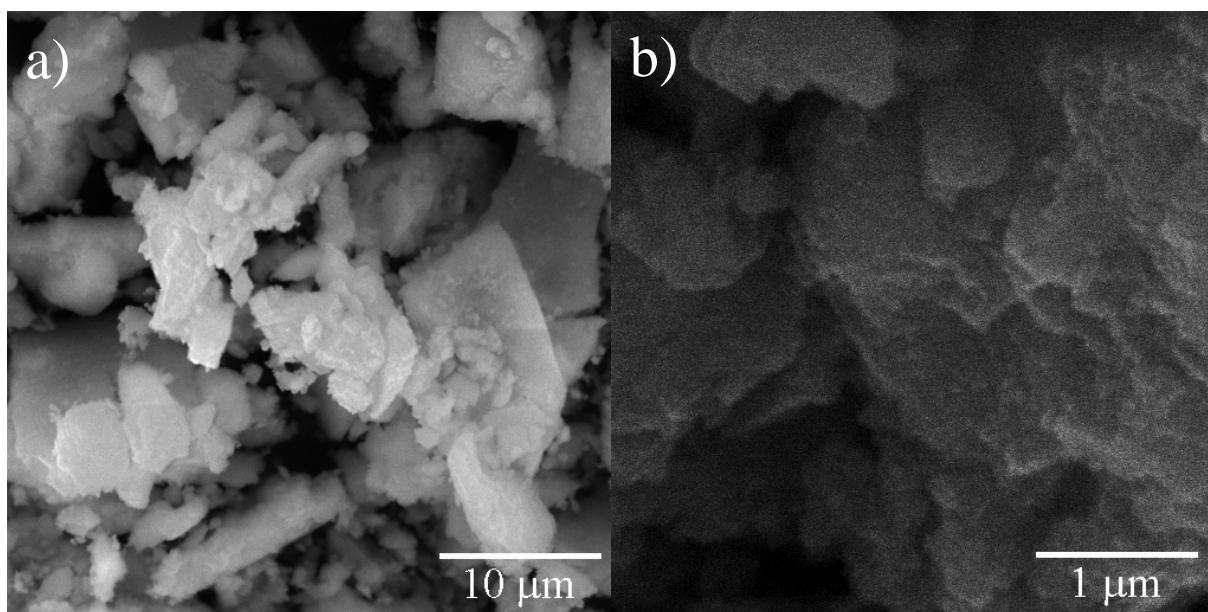
Slika 21 SEM mikrografije uzorka CNR6.



Slika 22 SEM mikrografija uzorka CNR6.



Slika 23 SEM mikrografije uzorka CNR7.



Slika 24 SEM mikrografije uzorka CNR8.

Slika 15 prikazuje dvije SEM mikrografije uzorka CNR1 kod manjeg a) i većeg b) povećanja. SEM mikrografija b) prikazuje nanočestice CeO_2 koje su agregirale u veće i nepravilne agregate.

Slika 16 prikazuje SEM mikrografije uzorka CNR2 pri manjem a) i većem b) povećanju. Na obje mikrografije vidljivi su agregati nepravilnog oblika i različitih veličina.

Slika 17 prikazuje SEM mikrografije uzorka CNR3 pri različitim povećanjima, a) pri manjem povećanju, b) pri većem povećanju. Kod Slike 17 b) vidljivi su agregati različitih oblika i veličina.

Slika 18 prikazuje SEM mikrografije uzorka CNR4 pri manjem a) i većem b) povećanju.

Slika 19 prikazuje SEM mikrografije uzorka CNR5 pri manjem a) i većem b) povećanju. Iz Slike 19 b) vidljive su strukture izduženih oblika što ukazuje na prisutnost jednodimenzionalnih struktura CeO_2 . Agregati nanočestica su nepravilni i različitih oblika.

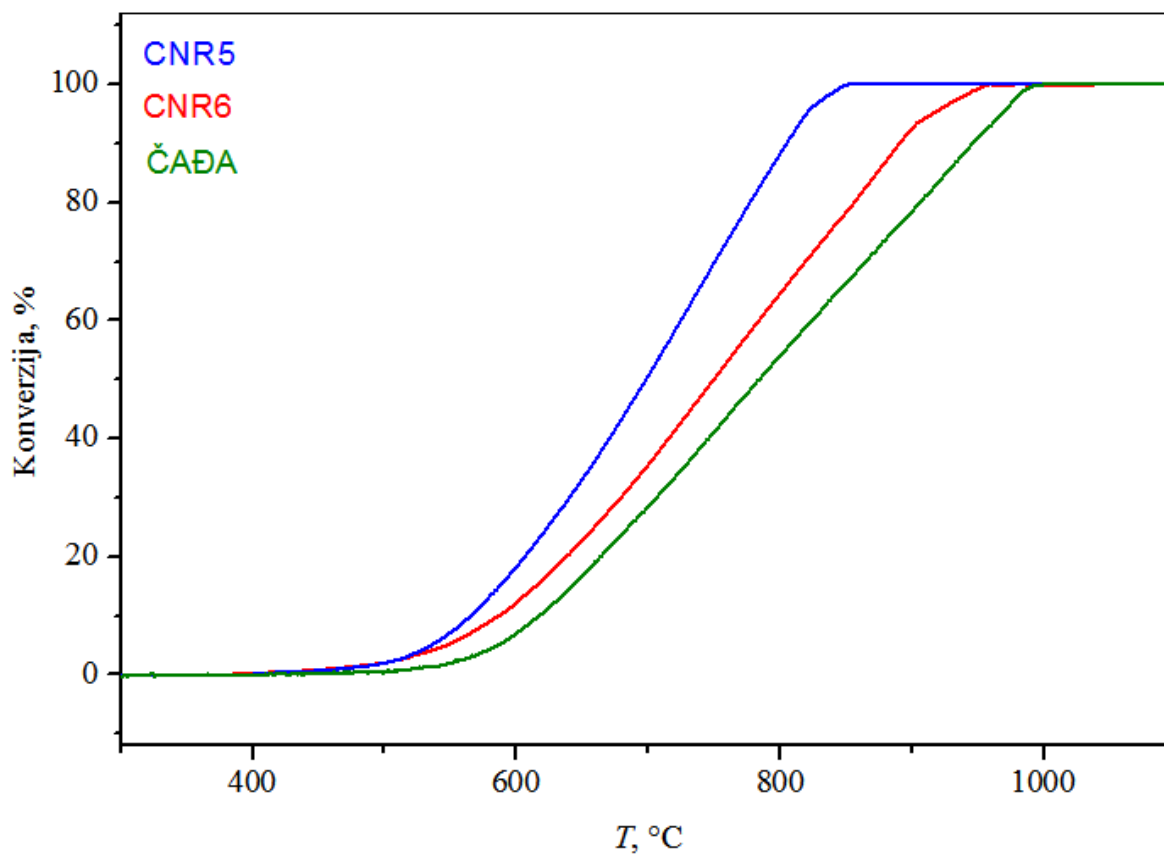
Slika 20 prikazuje SEM mikrografiju CNR5 uzorka na kojoj su jasno vidljive 1D strukture CeO_2 zajedno s agregatima nanočestica.

Slika 21 a) i b) prikazuje dvije SEM mikrografije uzorka CNR6 pri manjim povećanjima, dok Slika 22 prikazuje SEM mikrografiju istog uzorka pri većem povećanju. Iz navedenih mikrografija nije vidljiva prisutnost 1D struktura dok su agregati različitih oblika i veličina.

Slika 22 a) i b) prikazuje dvije SEM mikrografije uzorka CNR7 pri različitim povećanjima. Uzorak se sastoji od čestica agregiranih u agregate različitih veličina.

Slika 23 prikazuje SEM mikrografije CNR8 pri manjem a) i većem b) povećanju. Agregiranost je također prisutna kao i kod ostalih uzoraka.

4.5. Katalitički test - termogravimetrijska analiza (TGA)



Slika 25 Konverzija čađe u ovisnosti o temperaturi za uzorke CNR 5 i CNR6 pomiješane sa čađom u omjeru 1:1 te za čistu čađu.

5. Rasprava

Difraktogrami pripremljenih uzoraka cerijeva (IV) oksida, CeO_2 , (Slika 9) indeksirani su na temelju ICDD kartice broj 34-394. Široki difrakcijski maksimumi ukazuju na stvaranje nanokristalita. Razlika u difraktogramima različitih uzoraka prikazana na Slici 9 ukazuje na činjenicu da različiti uvjeti sinteze utječu na veličinu kristalita CeO_2 . Iz difraktograma nije primijećeno kako postoji značajna razlika u pozadinskom šumu. Prekomjerni pozadinski šum može ukazivati na prisutnost velike količine amorfne faze i lošu kristaličnost uzoraka. Jedini difrakcijski maksimum koji nije djelomično preklopljen s ostalima, [220], iskorišten je za izračun prosječne veličine kristalita. Veličina kristalita računata je primjenom Scherrerove jednadžbe, a dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 4. Vidljivo je kako uzorak CNR5 sadrži najveće kristalite, dok uzorak CNR6 sadrži najmanje. Intenziteti difrakcijskih maksimuma u svim uzorcima grubo prate profil intenziteta naveden u ICDD kartici.

Adsorpcijske-desorpcijske izoterme pripremljenih uzoraka prikazane su na Slici 10 i 11. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, izoterme pripremljenih uzoraka mogu biti svrstane u tip IV [31], tip koji se najčešće povezuje sa mezoporoznim materijalima. Petlja histerze je tipa H2 [31], gdje uzorci CNR1, CNR3, CNR4 i CNR6 imaju nešto užu, a uzorci CNR2, CNR5, CNR7 i CNR8 nešto širu petlju histerze. Uže petlje histerze (uzorci 1, 3, 4 i 6) se često povezuju s aglomeriranim sferičnim česticama nejednolike veličine i oblika čestica koje formiraju cilindrične pore [32]. S druge strane, široke petlje histerze (uzorci 2, 5, 7 i 8) povezuju se s porama u obliku proreza, koje se opažaju u agregatima pločastih čestica [33].

Specifične površine pripremljenih uzoraka dobivene BET metodom prikazane su u Tablici 5. Kao što je vidljivo, specifične površine značajno variraju s promjenom uvjeta sinteze. Uzorak CNR5 pokazuje najmanju, a CNR6 najveću specifičnu površinu. Dobivene specifične površine obrnuto su proporcionalne s izračunatim prosječnim veličinama kristalita, pa tako uzorak s najmanjom prosječnom veličinom kristalita, CNR6, ima najveću specifičnu površinu. Dobivena je SSA od $226 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ što je do sada najveća zabilježena specifična površina nanočestica cerijeva (IV) oksida dobivena hidrotermalnom sintezom. Važno je naglasiti kako je takav povoljan ishod dobiven bez ikakvih aditiva, koristeći najobičniju hidrotermalnu sintezu u kojoj su mijenjani samo reakcijski parametri. Ovakvim je pristupom sintezi izbjegnuto korištenje organskih tvari koje smanjuju katalitičku aktivnost cerijeva (IV) oksida te nisu ekološki prihvatljive.

Raspodjela veličina pora je izračunata iz desorpcijskog dijela izoterma pomoću BJJ modela (Slika 12). Dominantni radijusi pora prikazani su Tablici 5. Svi uzorci osim CNR3 imaju monomodalnu distribuciju veličine pora, dok CNR3 prikazuje bimodalnu distribuciju veličine pora. Sve pore su u području mezopora koje što je u skladu s mikrostrukturom agregata nanočestica.

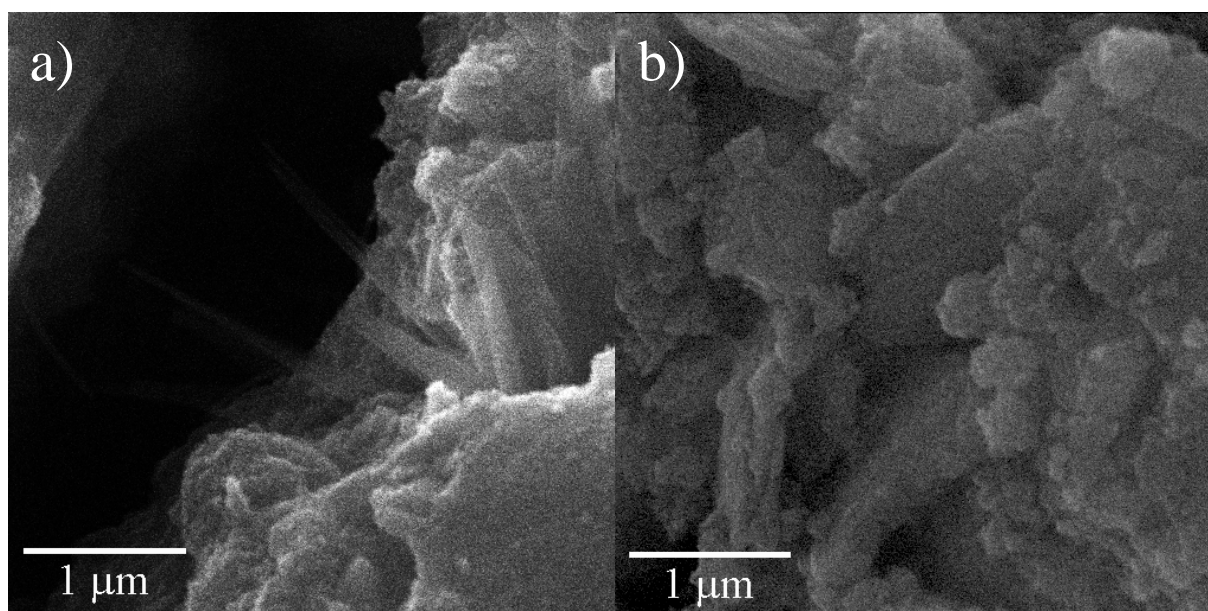
Vrijednosti *SN* omjera za sve uzorke prikazane su u Tablici 6 dok su vrijednosti *SN* omjera za svaki faktor i razinu, kao i utjecaji svakog faktora prikazani u Tablici 7. Grafički prikaz utjecaja faktora (Slika 13) prikladan je za vizualizaciju učinka za svaku individualnu faktorsku razinu. Nagib pravaca ukazuje na intenzitet utjecaja svakog pojedinog faktora na specifičnu površinu. Iz Slike 13 može se procijeniti kako je najutjecajniji faktor u hidrotermalnoj sintezi nano CeO₂ temperatura.

Rezultati analize varijance (ANOVA) dani su u Tablici 8. Analiza rezultata pokazala je kako je za postizanje velike specifične površine jedini značajni parametar temperatura dok je utjecaj ostala tri parametra statistički beznačajan. Da bi se postigla što veća specifična površina, temperatura hidrotermalnog procesa mora se održavati na 120 °C. Važno je napomenuti kako se ovi rezultati temelje isključivo na razini čimbenika koji su uzeti u obzir u ovom istraživanju te bi korištenje drugih čimbenika moglo dati drugačije rezultate.

Zanimljivo je napomenuti kako visoka specifična površina omogućava veliki kapacitet adsorpcije što se može primijetiti i na FTIR spektru (Slika 14). Naime, samo jake vrpce ispod 700 cm⁻¹ mogu se pripisati Ce–O–C savijanjima [38, 39, 40]. Sve ostale vrpce posljedica su prisustva adsorbiranih vrsta; vrpce na ~3300 i ~1620 cm⁻¹ mogu se pripisati vodi na površini uzorka: O–H istezanjima i vodikovom vezom povezanim molekulama vode i O–H savijanjima [38, 39, 40]. Voda, odnosno hidroksilna skupina često se detektira u uzorcima cerijeva (IV) oksida bez obzira na metodu sinteze [38]. CO₂ je također nezaobilazno atmosfersko onečišćenje na cerijevom (IV) oksidu [41]. Vrpce na ~1540, ~1320, ~1060 i ~850 cm⁻¹ mogu se pripisati karbonatima [40, 41]. Fenomen adsorpcije CO₂ na cerijevom (IV) oksidu bio je primijećen u pojedinim radovima, a cerijev (IV) oksid velike specifične površine je naveden kao potencijalni adsorbens za ugljikov dioksid [13].

Razlozi zašto uzorci pripremljeni na nižim temperaturama imaju veću specifičnu površinu i manju veličinu kristalita vrijedni su rasprave. Hidrotermalna sinteza cerijeva (IV) oksida vrlo često kao rezultat daje jednodimenzionalne strukture [3, 6, 8]. Smatra se kako je u tijeku hidrotermalne i solvotermalne sinteze ključni faktor za formiranje 1D nanostrukturiranih

materijala difuzijski koeficijent [34]. Svaka kristalizacija iz otopine uključuje dva koraka: nukleaciju i rast. Niski difuzijski koeficijenti pogoduju nukleaciji, dok visoki difuzijski koeficijenti pogoduju rastu kristala što može utjecati na preferirani rast kristala u određenom smjeru [34]. Intenzivna nukleacija doprinosi nastanku 0D nanočestica, dok rast, zbog povećanog koeficijenta difuzije, doprinosi nastanku 1D nanoštapića [34]. Drugim riječima, niska temperatura sinteze trebala bi pogodovati kristalizaciji finih nanočestica dok bi viša temperatura trebala omogućiti formiranje 1D struktura. Važnost difuzijskog procesa za nastanak nanoštapića cerijeva (IV) oksida naglasio je Soykal i suradnici [35] u raspravi o mehanizmu orijentiranog vezanja koji omogućuje rast nanokristala CeO_2 u određenom smjeru. Nekoliko je autora prezentiralo dokaze kako je rast kristala orijentiranim vezanjem glavni razlog nastanka CeO_2 nanoštapića [8, 36]. Činjenicu da je temperatura ključni parametar za hidrotermalnu sintezu primijetilo je još nekoliko autora [34, 37].



Slika 26 SEM mikrografije uzoraka a) CNR5 i b) CNR6.

SEM mikrografije uzoraka CNR1 - CNR8 prikazane su na Slikama 15 - 24. Reprezentativne SEM mikrografije uzoraka CNR5 i CNR6, koji imaju najmanju i najveću specifičnu površinu, prikazane su na Slici 26. Uzorak CNR6 sastoji se od nepravilnih aglomeriranih nanočestica. Morfologija uzorka CNR5 je slična morfologiji uzorka CNR6, no uz nepravilne aglomerirane nanočestice moguće je primijetiti i 1D strukture. Uzorak CNR5 pripremljen je pri višoj temperaturi (180 °C) pa prema tome SEM analiza potvrđuje vezu između temperature i morfologije. Drugim riječima, viša temperatura će omogućiti formiranje 1D struktura, nanoštapića, iako tek djelomično budući da se u uzorku CNR5 oni nalaze zajedno s

aglomeriranim sferičnim nanočesticama. Fine nanočestice cerijeva (IV) oksida doprinose većoj specifičnoj površini, dok su grublji nanoštapići razlog manje specifične površine.

Katalitička učinkovitost pripremljenih uzoraka CeO_2 ispitivana je na uzorcima CNR5 i CNR6 na procesu oksidacije čađe prema metodi koju su razvili Sudarsanam i suradnici [30]. Za usporedbu, čista je čađa, bez dodatka CeO_2 , oksidirana pri identičnim uvjetima. Krivulje na Slici 25 prikazuju postotak oksidirane čađe u ovisnosti u temperaturi. Bez obzira na prisutnost katalizatora, oksidacija počinje pri temperaturi od oko 450 °C. Iz Slike 25 vidi se kako je proces oksidacije bez katalizatora sporiji i završava pri temperaturi od 995 °C. U uzorcima koji sadrže katalizator, oksidacija čađe se odvija brže i završava pri temperaturama od 850 °C za uzorak CNR5 i 960 °C za uzorak CNR6. Iznenadujuće je kako uzorak sa većom specifičnom površinom (CNR6) ima manju katalitičku aktivnost nego uzorak sa manjom specifičnom površinom (CNR5). Vjerojatan razlog veće katalitičke aktivnosti uzorka CNR5 je njegova specifična morfologija. Važnost morfologije i izloženosti površine kristala za katalitičku aktivnost često se spominje u radovima [3, 30, 42]. Zapaženo je kako nanoštapići cerijeva (IV) oksida pokazuju naročito visoku katalitičku aktivnost [3, 43]. Međutim, relativni značaj oblika i veličine čestica na fizikalna svojstva i katalitičku aktivnost cerijeva (IV) oksida još je uvijek predmet rasprave [3].

6. Zaključak

Taguchi eksperimentalni dizajn korišten je da bi se ispitaio utjecaj različitih parametara hidrotermalne sinteze na specifičnu površinu kao i na druga svojstva cerijeva (IV) oksida. Kao rezultat, pripremljen je nanokristalični CeO₂ specifične površine 226 m²g⁻¹ što je do sada najveća specifična površina uzoraka pripremljenih hidrotermalnom sintezom. Dokazano je kako je jedini značajan faktor koji utječe na specifičnu površinu temperatura te niža temperatura omogućuje dobivanje veće specifične površine. Razlog takvom ponašanju je difuzijski koeficijent, koji je ovisan o temperaturi. Kada je difuzijski koeficijent mali, favoriziran je proces nukleacije dok njegovo povećanje pogoduje rastu kristala i formiranju jednodimenzionalnih struktura. Jednodimenzionalne strukture koje se pojavljuju u uzorcima pripremljenim na višoj temperaturi imaju manje specifične površine. Velike specifične površine u uzorcima očekivano koincidiraju s malom veličinom kristalita, tako da uzorku sa specifičnom površinom od 226 m²g⁻¹ odgovara veličina kristalita od 5.9 nm. Katalitičkim testom uočeno je da jednodimenzionalni uzorci pokazuju bolju katalitičku aktivnost, što se objašnjava utjecajem morfologije nanočestica CeO₂ katalizatora na katalitičku aktivnost.

7. Zahvala

Posebnu zahvalu dugujem prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici koji mi je pružio priliku za izradu ovog rada pod svojim mentorstvom. Zahvaljujem mu na pomoći pri odabiru teme te stručnom znanju, savjetima, podršci i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

Dipl. ing. Ivi Mingi zahvaljujem na stručnim savjetima, strpljenju i ugodnoj radnoj atmosferi tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

Dr. sc. Vilku Mandiću zahvaljujem na pomoći pri provođenju SEM analiza.

Dipl. ing. Ivanu Simčiću zahvaljujem na pomoći pri izvedbi Taguchi eksperimentalnog dizajna i ANOVA izračunima.

8. Literatura

1. A. G. Macedo, S. E. M. Fernandes, A. A. Valente, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, and J. Rocha, Catalytic performance of ceria nanorods in liquid-phase oxidations of hydrocarbons with *tert*-butyl hydroperoxide, *Molecules*, 15 (2010) 747-765.
2. V. B. Mane, L. H. Mahind, K. D. Jadhav, S. A. Waghmode, S. P. Dagade, Structural Characterization of Nanosized Fe₂O₃-CeO₂ catalysts by XRD, EDX and TEM Techniques, *Applied Science Innovations Pvt. Ltd., Carbon—Sci. Technol*, 5(2) (2013) 260-264.
3. J. M. López, A. L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano, The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation, *Appl. Catal. B*, 174–175 (2015) 403-412.
4. X. Yin, Y. Zhang, Z. Fang, Z. Xu, W. Zhu, Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanorods using a strong base–weak acid salt as the precipitant, *Nanosci. Methods*, 1 (2012) 115-122.
5. A. Bumajdad, J. Eastoe, A. Mathew, Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 147–148 (2009) 56-66.
6. S. Chowdhury, M. Yasir, M. A. B. Bustam, K.-S. Lin, Hydrothermal synthesis and characterization of one dimensional ceria nanorod for chromium ion removal from wastewater, *J. Energy Technol. Policy*, 3 (2013) 489-494.
7. X. Ge, Z. Li, Q. Yuan, 1D Ceria Nanomaterials: Versatile synthesis and bio-application, *J. Mater. Sci. Technol.*, 31 (2015) 645-654.
8. Z. C. Gernhart, C. M. Marin, J. J. Burke, K. O. Sonnenfeld, C. L. Cheung, Additive-free synthesis of cerium oxide nanorods with reaction temperature-tunable aspect ratios, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 39-43.
9. N. Ohtake, Y. Yamane, K. Nakagawa, K. Katoh, S. Sugiyama, Hydrothermally synthesized ceria with a high specific surface area for catalytic conversion of ethanol to ethylene, *J. Chem. Eng. Japan*, 49 (2016) 197-203.
10. C. Y. Cao, Z.-M. Cui, C. Q. Chen, W.-G. Song, W. Cai, Ceria Hollow nanospheres produced by a template-free microwave-assisted hydrothermal method for heavy metal ion removal and catalysis, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9865-9870.

11. K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2) (2007) 117-166.
12. J. Yang, L. Lukashuk, H. Li, K. Föttinger, G. Rupprechter, U. Schubert, High surface area ceria for CO oxidation prepared from cerium t-butoxide by combined sol–gel and solvothermal processing, *Catal. Lett.*, 144 (2014) 403-412.
13. Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo, Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture, *J. Colloid Interface Sci.*, 436 (2014) 52-62.
14. H. Mohamed, M. Hisyam Lee, M. Sarahintu, S. Salleh, B. Sanugi, The use of Taguchi method to determine factors affecting the performance of destination sequence distance vector routing protocol in mobile ad hoc networks, *J. Math. Stat.*, 4 (2008) 194-198.
15. D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, Cu-doped CeO₂ spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, *Catalysis Communications* 26 (2012) 164-168.
16. W. H. Wells, V. L. Wells, *The lanthanides, rare earth metals*, Patty's Toxicology, (2000).
17. K. Singh, J. Nowotny, V. Thangadurai, Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 1961-1972.
18. R. X. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, and T. Sato, Synthesis and UV-shielding, properties of ZnO-and CaO-doped CeO₂ via soft solution chemical process, *Solid State Ion*, 151 (2002) 235–241.
19. H. T. Chen, Y. M. Choi, M. L. Liu, and M. C. Lin, A first-principles analysis for sulfur tolerance of CeO₂ in solid oxide fuel cells, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 11117–11122
20. H. X. Mai, Q. Yuan, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, C. H. Yan, Z. X. Shen, and T. Yu, Single CeO₂ nanowire gas sensor supported with Pt nanocrystals: Gas sensitivity, surface bond states, and chemical mechanism, *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 9061–9065.
21. K. Byrappa, *Hydrothermal Processing*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2005).
22. A. Qasim, S. Nisar, A. Shah, M. S. Khalid, M. A. Sheikh, Optimization of process parameters for machining of AISI-1045 steel using Taguchi design and ANOVA, *Simulation Modelling Practice and Theory*, 59 (2015) 36-51.
23. A. Pander, A. Hatta, H. Furuta, Optimization of catalyst formation conditions for synthesis of carbon nanotubes using Taguchi method, *Applied Surface Science*, 371 (2016) 425-435.

24. A. Mittasch, W. Frankenburg, Early studies of multicomponent catalysts, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81-104.
25. S. Zrnčević, *Catalysis and catalysts*, Hinus, Zagreb (2005).
26. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of porevolume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc.*, 73 (1951) 373–380.
27. V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijaščić, *Equipment catalogue*, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb (2007).
28. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gasses in multimolecular layers, *J Am Chem Soc.* 60 (1938) 309–319.
29. P. J. Ross, *Taguchi Technique for Quality Engineering*, McGraw-Hill, New York, (1988).
30. P. Sudarsanam, B. Hillary, D. K. Deepa, M. H. Amin, B. Mallesham, 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.
31. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051-1069.
32. B. Nematollahi, M. Rezaei, E. Nemati Lay, Synthesis of nanocrystalline CeO₂ with high surface area by the Taguchi method and its application in methanation, *Chem. Eng. Technol.*, 38 (2015) 265-273.
33. I. V. Zagaynov, S. V. Kutsev, Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate, *Appl. Nanosci.*, 4 (2014) 339-345.
34. C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1454–1463.
35. I. I. Soykal, H. Sohn, B. Bayram, P. Gawade, M. P. Snyder, S. E. Levine, H. Oz, U. S. Ozkan¹, Effect of microgravity on synthesis of nano ceria, *Catalysts*, 5 (2015) 1306-1320.
36. Z. Yang, K. Zhou, X. Liu, Q. Tian, D. Lu, S. Yang, Single-crystalline ceria nanocubes: Size-controlled synthesis, characterization and redox property, *Nanotechnology*, 18 (2007) 185606.

37. P. X. Huang, F. Wu, B. L. Zhu, X. P. Gao, H. Y. Zhu, T. Y. Yan, W. P. Huang, S. H. Wu, D. Y. Song, CeO₂ nanorods and gold nanocrystals supported on CeO₂ nanorods as catalyst, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 19169-19174.
38. M. L. Dos Santos, R. C. Lima, C. S. Riccardi, R. L. Tranquilin, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 4509–4511.
39. G. Wang, Q. Mu, T. Chen, Y. Wang, Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by facile method at room temperature, *J. Alloys Compd.*, 493 (2010) 202–207.
40. Y. H. Liu, J. C. Zuo, X. F. Ren, L. Yong, Synthesis and character of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles by the precipitation method. *Metalurgija*, 53 (2014) 463-465.
41. C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today*, 50 (1999) 207-225.
42. S. Chowdhury, K.-S. Lin, Synthesis and characterization of 1D ceria nanomaterials for CO oxidation and steam reforming of methanol, *J. Nanomater.*, (2011) 157690.
43. K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes, *Journal Catal.*, 229 (2005) 206-212.

9. Sažetak

Provedena je serija hidrotermalnih sinteza nanočestica cerijeva (IV) oksida, CeO₂, pri čemu je za procjenu relativne važnosti parametara koji utječu na specifičnu površinu i na ostala svojstva CeO₂ korišten Taguchi eksperimentalni dizajn. Pripravljene CeO₂ nanočestice karakterizirane su različitim tehnikama uključujući rendgensku difrakciju (XRD), adsorpcijsko-desorpcijske izoterme, infracrvenu spektrometriju s Fourierovim transformacijama signala (FTIR), termogravimetrijsku analizu (TGA) i pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM). Optimalni uvjeti za dobivanje čestica s većom specifičnom površinom izračunati su korištenjem Taguchi modela s izvedbenom značajkom „više je bolje“. Utvrđeno je kako niža razina temperature hidrotermalne sinteze ima najveći utjecaj na dobivanje čestica s većom specifičnom površinom. Kao rezultat dobiven je mezoporozni nanokristalinični CeO₂ specifične površine 226 m²g⁻¹ što je do sada najveća specifična površina nanočestica CeO₂ dobivenih hidrotermalnom sintezom ikada. Takav ishod je dobiven bez ikakvih aditiva, koristeći najobičniju hidrotermalnu sintezu u kojoj su mijenjani samo reakcijski parametri. Ovakvim pristupom sintezi izbjegnuto je korištenje organskih tvari koje smanjuju katalitičku aktivnost cerijeva (IV) oksida i koje nisu ekološki prihvatljive. Dobiveni su vrlo fini kristaliti, veličine 5.9 nm te je pokazano kako je njihova veličina obrnuto proporcionalna sa veličinom specifične površine; što su manje veličine kristalita to je njihova specifična površina veća. Razlog važnosti temperature kao parametra koji najviše utječe na specifičnu površinu je njen utjecaj na difuzijski koeficijent. Mali difuzijski koeficijent favorizira nukleaciju, dok se njegovim povećavanjem favorizira rast kristala i formiranje jednodimenzionalnih struktura (nanoštapića). Utvrđeno je kako prisutnost 1D struktura u uzorku izaziva manju specifičnu površinu. Izabrani uzorci bili su testirani kao katalizatori za oksidaciju čađe te se ispostavilo kako je morfologija uzorka odlučujući faktor za katalitičku aktivnost.

Ključne riječi: hidrotermalna sinteza, nanočestice cerijeva (IV) oksida, specifična površina, Taguchi eksperimentalni dizajn

10. Summary

Hydrothermal synthesis of CeO₂ was optimized on two reactant concentrations, synthesis temperature and duration in order to achieve material having greatest specific surface area (SSA). Taguchi method of experimental design was employed in evaluation of the relative importance of synthesis parameters. CeO₂ nanoparticles were characterized using X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption isotherms, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Optimum conditions for obtaining particles with greater SSA were calculated according to Taguchi's model „higher-the-better“. Synthesis temperature was found to be the only parameter significant for enabling nanoparticles with greater SSA. Mesoporous nanocrystalline ceria with SSA as great as 226 m²g⁻¹ was achieved, which is unprecedented for the hydrothermally synthesized ceria. The reason for this achievement was found in temperature dependence of the diffusion coefficient which, when small favors nucleation yielding with fine particles, while when great favors crystal growth and formation of one-dimensional structures. The occurrence of 1D-structure in sample exhibiting smallest SSA was confirmed. Very fine crystallites with crystallite size as low as 5.9 nm has been obtained being roughly inverse proportional to SSA. It is important to stress that such favorable outcome has been achieved without any additives using plane hydrothermal process, only by adjustment of reaction parameters. In such manner no organic contaminants, that can reduce catalytic activity of ceria, were introduced. Selected samples were tested as catalyst for soot oxidation. Catalyst morphology turned out to be decisive factor for catalytic activity.

Keywords: ceria nanoparticles, hydrothermal synthesis, specific surface area, Taguchi design

11. Životopis

Rodena sam 11. studenog 1992. godine u Zagrebu. Pohadala sam osnovnu školu "Rude" u Rudama te gimnaziju "Antun Gustav Matoš" u Samoboru gdje sam i maturirala. Upisala sam preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2011. godine, a 2015. godine obranila sam završni rad „Sinteza nanočestica zlata mikroemulzijskom tehnikom“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice i neposrednim vodstvom dr. sc. Marijana Gotića. Stručnu praksu i završni rad radila sam u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sintezu novih materijala na Institutu "Ruđer Bošković" u Zagrebu. Akademske godine 2015./2016. upisala sam prvu godinu diplomskog studija Primijenjene kemije, modul specifični materijali i napredne tehnologije, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Suradnja s dr. sc. Marijanom Gotićem i dr. sc. Tanjom Jurkin na Institutu „Ruđer Bošković“ rezultirala je koautorstvom postera „Microemulsion synthesis of gold nanoparticles using different reducing agents“ koji je prezentiran na međunarodnoj konferenciji 13th Symposium on Radiation Chemistry - Balatonalmadi, Mađarska, 29. 8. - 3. 9. 2015. te koautorstvom članka „Synthesis of gold nanoparticles under highly oxidizing conditions“ koji je prihvaćen za objavljivanje u časopisu Gold Bulletin.