

Sinteza i strukturna karakterizacija cerij-cirkonij katalizatora dopiranog europijem

Jezidžić, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:967885>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-21**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Anđela Jezidžić

SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA CERIJ-CIRKONIJ

KATALIZATORA DOPIRANOG EUROPIJEM

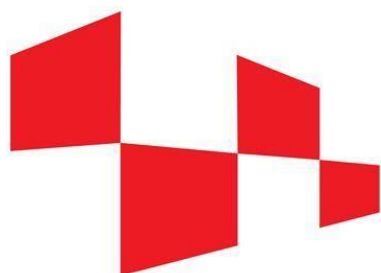
(SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CERIA-ZIRCONIA
CATALYST DOPED WITH EUROPIUM)

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelji: Dalibor Tatar, mag. chem.

Osijek, 2022.



HRZZ

Hrvatska zaklada
za znanost

**JEDINSTVO UZ
POMOĆ ZNANJA**

Ovaj je završni rad izrađen na Odjelu za kemiju u sklopu projekta znanstvene suradnje Hrvatske zaklade za znanost - Jedinstvo uz pomoć znanja „ Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava CeO_2-ZrO_2 “ (HRZZ-PZS-2019-02-2467) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa te uz neposrednog voditelja Dalibora Tatara

SAŽETAK:

U ovom radu sintetizirano je 4 fazno čistih čvrstih otopina cerij-cirkonij oksida dopiranih s 10 mol% europija. Dopiranje cirkonija i europija u kristalnu rešetku cerijeva(IV) oksida dovodi do povećanja katalitičke aktivnosti te termičke stabilnosti katalizatora. Cerijev dioksid je široko upotrebljivani spoj u raznim katalitičkim reakcijama, između ostalih i fotokatalitičkim reakcijama. Zbog miješanog valentnog stanja ($Ce^{3+/4+}$), dolazi do brze izmijene elektrona te do zavidnih redoks svojstava, koji se dodatno mogu poboljšati dopiranjem drugih elemenata u kristalnu rešetku, najčešće drugih lantanoida i/ili prijelaznih metala manjeg ionskog radijusa (Zr, Y). Sintetizirani uzorci su okarakterizirani koristeći rentgensku difrakciju na prahu, termogravimetrijsku analizu te IR spektroskopiju, dok je fotokatalitička aktivnost praćena na UV/VIS spektrofotometru s halogenom lampom od 20 W. Fotokatalitička aktivnost je praćena na razgradnju 3 AZO boje, od kojih je primjećena najbolja razgradnja na metil crveno (40% kroz 15 minuta).

Ključne riječi: cerij, cerij-cirkonij, dopiranje, fotokataliza, katalizator, sol-gel sinteza

ABSTRACT:

In this work, 4 phase-pure solid solutions of ceria-zirconia doped with 10 mol% europium were synthesized. Doping zirconium and europium into the crystal lattice of cerium(IV) oxide leads to an increase in catalytic activity and thermal stability of the catalyst. Cerium dioxide is a widely used compound in various catalytic reactions, including photocatalytic reactions. Due to the mixed valence state ($Ce^{3+/4+}$), there is a rapid exchange of electrons and enviable redox properties, which can be additionally improved by doping other elements into the crystal lattice, usually other lanthanides and/or transition metals with a smaller ionic radius (Zr, Y). The synthesized samples were characterized using X-ray powder diffraction, thermogravimetric analysis and IR spectroscopy, while the photocatalytic activity was monitored on a UV/VIS spectrophotometer using a 20 W halogen lamp. The photocatalytic activity was monitored for the degradation of 3 AZO dyes, of which the best degradation was observed on methyl red (40% in 15 minutes).

Keywords: catalysts, ceria, ceria-zirconia, doping, photocatalysis, sol-gel synthesis.

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD: | 1 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 2 |
| 2.1. CERIJEV (IV) OKSID..... | 2 |
| 2.2. HETEROGENA (FOTO)KATALIZA..... | 3 |
| 2.3. METODE SINTEZE | 4 |
| 2.3.1. MODIFICIRANA SOL-GEL METODA | 4 |
| 3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA..... | 6 |
| 3.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA..... | 6 |
| 3.1.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXR) | 6 |
| 3.2. IR SPEKTROSKOPIJA | 7 |
| 3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)..... | 8 |
| 3.4. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA..... | 8 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 10 |
| 4.1. KEMIKALIJE I APARATURA | 10 |
| 4.2. SINTEZA | 10 |
| 4.3. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI..... | 11 |
| 4.3.1. PXR | 11 |
| 4.3.2. IR SPEKTROSKOPIJA | 11 |
| 4.3.3. TGA..... | 11 |
| 4.3.4. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA..... | 12 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA | 13 |
| 5.1. PXR | 13 |
| 5.2. FTIR..... | 13 |
| 5.3. TGA..... | 14 |
| 5.4. UV/VIS | 15 |
| 6. ZAKLJUČAK | 18 |
| 7. POPIS LITERATURE: | 19 |

1. UVOD:

Cerij, kao najzastupljeniji element iz skupine lantanoida, jedan je od najkorištenijih elemenata u katalitičke svrhe. Istraživanja cerija u obliku dioksida, odnosno CeO_2 započela su još 1980-tih godina, a u današnje vrijeme koristi se kao aktivna faza katalizatora ili kao nosač aktivne faze u katalizatorima. U novije vrijeme, istraživanja CeO_2 usmjerena su na istraživanja na nanoskali te kako dodatak određenih elemenata (kationa) utječe na katalitičku aktivnost cerija. U kristalnu strukturu cerija se dodaju različiti kationi, radi modificiranja fizikalno/kemijskih svojstava te poboljšavanja katalitičke aktivnosti. Istraživanja su pokazala da se dodatkom određenih elemenata, poput cirkonija (Zr^{4+}) mogu poboljšati termička svojstva cerija, dok se dodatkom lantanoida (poput La^{3+} , Eu^{3+} , $\text{Pr}^{4+/3+}$, Y^{3+}) povećavaju defekti kristalne rešetke, odnosno dolazi do nastanka defekata te povećanja udjela $3+$ oksidacijskog stanja cerija, što je pak direktno odgovorno za povećanje termičke stabilnosti, katalitičke aktivnosti te povećanja kapaciteta otpuštanja i pohrane kisika.

U ovom radu uspješno je sintetizirano 4 uzorka različitih kombinacija cerij-cirkonij oksida dopiranih s 10 mol% europijem. Za sintezu spojeva korištena je modificirana sol-gel metoda. Dobiveni spojevi strukturno su okarakterizirani rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA), te pomoću UV/VIS spektrofotometra određen je fotokatalitički učinak sintetiziranih uzoraka.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. CERIJEV(IV) OKSID

Cerij (Ce) je element s nižom cijenom od ostalih metala rijetkih zemalja zato što ga ima u izobilju (66.5 ppm u Zemljinoj kori). Njegov oksid, cerijev dioksid (CeO_2), ima širok raspon primjene poput katalize, senzora kisika, solarnih ćelija, gorivih stanica, zaštitni UV materijal itd., zbog jedinstvenih redoks svojstava $\text{Ce}^{3+/4+}$ i sposobnosti transporta/skladištenja kisika. Najznačajnija primjena u području katalize je CeO_2 kao promotor trosmjernih katalizatora u automobilskim pretvaračim od 80-ih godina prošlog stoljeća. Katalitička aktivnost CeO_2 značajno ovisi o morfologiji, veličini čestica, koncentraciji slobodnih mjesta kisika itd. Stoga morfologija i veličina čestica mogu se prilagoditi primjenom različitih eksperimentalnih uvjeta, poput vrste i koncentracije prekursora koji sadrže cerij, količine tenzida, sastava otapala, pH vrijednosti, te temperature i vremena reakcije. [1] Radi poboljšanja termičke stabilnosti u rešetku CeO_2 dodaju su ioni lantanoida. Ovisno o kationu dopiranom u CeO_2 , njegovoj veličini, mijenja se interatomska udaljenost te tako nastaju strukturni nedostaci i naboj. Nastale strukturne promjene utječu na svojstva materijala kao što su transport kisika, interakcija s reaktantima itd., a također i na katalitičku aktivnost katalizatora. [2]

Dopiranjem CeO_2 s ZrO_2 dolazi da smanjenja parametara kristalne rešetke, zbog manjeg Zr^{4+} ionskog radijusa (i.r.) u usporedbi s vrijednostima Ce^{4+} . Osim što dolazi do stvaranja strukturnih nedostataka, time slobodnih radnih mjesta kisika, Zr^{4+} (i.r.=0.84 Å) smanjuje se naprezanje rešetke koje nastaje širenjem rešetke CeO_2 nakon redukcije Ce^{4+} (i.r.=0.97 Å) u Ce^{3+} (i.r.=1.143 Å). Zr^{4+} i Ce^{4+} osim različitih ionskih radijusa imaju i različitu strukturu pri sobnoj temperaturi (ZrO_2 , monoklinski kristalni sustav, prostorna skupina $P2_1/c$; CeO_2 : kubno-fluoritni kristalni sustav, prostorna skupina $Fm-3m$).

Dopiranjem s trovalentnim kationima rijetkih zemalja, RE^{3+} , dolazi do povećanja broja defekata u kristalnoj strukturi CeO_2 , direktno odgovornih za katalitičku aktivnost spoja. Odnosno, povećanjem defekata, dolazi do povećanja Ce^{3+} te poboljšanja redoks svojstava. Zatim dolazi do nastanka upražnjenih mjesta za kisik, odnosno kisikovih vakancija te povećanja koeficijenta difuzije kisika.

Veličina iona i sile koje određuju raspored iona u kristalu ovise o temperaturi i mogu se promijeniti dovoljno da određena struktura može prijeći u drugi kristalni sustav na način da postane nestabilna. Oba oblika su u ravnoteži pri temperaturi faznog prijelaza. [3]

Kapacitet skladištenja/ispuštanja kisika (OSC) jedna je od važnijih funkcija potrebnih za trosmjerne katalizatore automobila (TWC) kako bi se učinkovito uklonili štetni spojevi poput ugljikovodika, CO i NO_x u automobilskim ispušnim plinovima. OSC je direktno ovisan o kristalnoj strukturi cerij – cirkonij krute otopine. Tijekom postupka ispuštanja kisika volumen kristalne rešetke Ce povećava se proporcionalno promjeni stanja oksidacije Ce s Ce⁴⁺ na Ce³⁺. Energija naprezanja koja proizlazi iz tog povećanja volumena ograničila bi svaku daljnju valentnu promjenu Ce. Uvođenjem Zr kationa u rešetku Ce nadoknađuje povećanje volumena i olakšava promjenu valencije. Dokazano je da se energija redukcije Ce⁴⁺/Ce³⁺ u modelima kubičnih CeO₂–ZrO₂ otopina znatno smanjuje čak i kod malih količina ZrO₂. To bi bio glavni razlog što se poboljšava homogenost atoma Ce i Zr u čvrstoj otopini i poboljšava performanse OSC. [4]

2.2. HETEROGENA (FOTO)KATALIZA

Heterogena kataliza je važno multidisciplinarno područje. Napredak postojećih katalizatora, otkrivanje novih funkcionalnih materijala za katalizu najvažnijih kemijskih reakcija je glavni cilj istraživanja danas. Čvrsta otopina cerijevog(IV) oksida i cirkonijevog(IV) oksida (engl. *Ceria-zirconia* – CZ) naširoko se koristi u heterogenoj katalizi zbog svog izvanrednog svojstva za oslobađanje značajnih količina kisika u okoliš redukcijom Ce⁴⁺ u Ce³⁺ bez gubitka svoje prvobitne strukture. Koristi se u trosmjernim katalizatorima (engl. *Three-Way catalysts* – TWC) u kontroli emisije plinova u benzinskim motorima. Heterogena kataliza se može smatrati površinskim fenomenom gdje plinovita faza dolazi u kontakt s čvrstim katalizatorom pri čemu se plinovi transformiraju u željene produkte.[5] Količina kisika koja se može izmijeniti pomoću reducibilnog oksida u plinovitoj fazi ili kao komponente aktivnog metala zove se kapacitet pohrane/otpuštanja kisika (engl. *Oxygen storage/release capacity* – OSC) pa se materijali koji posjeduju tu sposobnost nazivaju materijalima za pohranu kisika.[6] Čvrsta otopina cerijevog (IV) oksida i cirkonijevog oksida (CZ) standardna je komponenta TWC-a, ali se također koristi u širokom spektru drugih katalitičkih reakcija. [7] Zr⁴⁺ se tipično dodaje cerijevom (IV) oksidu kako bi poboljšao njegovu termičku stabilnost.

Heterogena fotokataliza pripada skupini naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). AOP-i koriste se za razgradnju mnogobrojnih organskih zagađivača, kao što su AZO boje, [8,9] a temelje se na stvaranju hidroksilnih radikala ($\text{OH}\bullet$) koji su snažni oksidirajući agensi. [10]

Fotokatalizatorima se štetne organske supstance mogu potpuno razgraditi do jednostavnih spojeva kao što su voda, ugljikov dioksid i odgovarajuće mineralne kiseline [8,11] Među najčešće korištene fotokatalizatore spadaju i CeO_2 i ZrO_2 , zbog povoljne veličine energetskog procijepa i elektronske strukture sa slobodnom vodljivom vrpcom i popunjenom valentnom vrpcom [12].

2.3. METODE SINTEZE

Pechinijeva metoda je metoda sinteze fino raspršenih miješanih oksida. Ime je dobila po Maggiu Pechiniju, izumitelju ove metode. Sintaza se odvija tako da se vodenoj otopini prekursora (oksida ili soli), iz kojih se želi dobiti miješani oksid, dodaje organska tvar koja djeluje kao kelirajući reagens za stvaranje gela kao međuprodukta koji zagrijavanjem izgara, i daje izrazito homogen produkt. Ova se metoda koristi za sintezu dielektrika, magnetnih i fluoerscentnih materijala, visokotemperaturnih superkondenzatora i katalizatora te dobivanje tankih filmova i prevlaka miješanih oksida, zbog svoje jednostavnosti, niske temperature, a ponekad i gotovog proizvoda kojeg nije potrebno žariti s izrazito malim veličinama čestica. Uz svoje prednosti ova metoda ima i mane, kao što su upotreba otrovnog etilen-glikola, korištenje velike količine organskih reagensa, nemogućnost stvaranja stabilnih kompleksa s nekim elementima i moguća regeneracija jednog o prekursora tijekom pirolize gela (Cu, Zn, Ru itd.). Postoji veliki broj modificiranih Pechinijevih metoda jedna od njih je i sol-gel metoda. [13,14]

2.3.1. MODIFICIRANA SOL-GEL METODA

Sol-gel metodom opisuje se priprava anorganskih polimera iz tekućih prekursora u sol, pa zatim u gel (mrežasta struktura). Ovom sintezom metalni alkoksidi se povezuju tako da tvore metalne kelatne komplekse, metal-oksan gelove ili organske polimerne gelove, koji sadrže različite metale. Gel se može dobiti na veliki broj načina. Općenito ga se definira kao nefluidnu trodimenzionalnu mrežu koja se prostire kroz fluid.

U ovoj metodi sinteze otopljene su metalne soli (nitrati) u vodenoj otopini limunske kiseline koja služi kao kelirajući agens. Nakon otapanja (disocijacije) postepeno dolazi do taloženja metalnih hidroksida, te bitna je modifikacija hidrolize. Za postizanje optimalne pH vrijednosti kako bi se karboksilne skupine deprotonirale, i kako bi se poboljšalo vezanje metalnih kationa na citrat, koristi se otopina amonijaka. Vrijednost pH otopine ima veliki utjecaj na nastanak i stabilnost metal-citrat kompleksa. Preniska pH vrijednost neće dovesti do nastanka metal-citrat kompleksa, budući da će sve karboksilne skupine biti protonirane. Dok će previsoka pH vrijednost dovesti do taloženja metalnih hidroksida. Otapanjem metalnih soli (nitrata) u otopini limunske kiseline nastaju metalni-citrati, namještanjem optimalne pH vrijednosti nastaje sol. Otopina se zagrijava dok ne nastane viskozna otopina metalnih citrata koja podsjeća na gel, pa se i naziva gelom. Sušenjem gela isparava voda te ostaje porozna amorfna struktura koja se dalje tretira na visokim temperaturama. Kontroliranom pirolizom limunska kiselina, koja predstavlja organsku matricu, raspada se u rasponu 300-400 °C. Prisustvo organske matrice osigurava na prvom mjestu da veličina kristalita ostanu male prilikom nukleacije, ali i da različiti metali ostanu izmiješani na atomskoj skali. Nakon raspada organske matrice potrebno je kontrolirano zagrijavanje na temperature više od 700°C da bi metalni oksidi kristalizirali. [15]

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA

Po prirodi elektromagnetski val, rentgenske zrake dio su elektromagnetskog spektra između ultraljubičastog UV i γ -zračenja. Valna duljina rentgenskih zraka od 1 Å odgovara veličini promjera atoma. Rentgenske zrake kao elektromagnetski val djeluju s elektronskim nabojem atoma. Kada se elektron nađe na putu elektromagnetskog zračenja, elektron se pobudi i vibrira te postaje novi izvor elektromagnetskog zračenja, iste frekvencije i valne duljine. Interakcijom osnovnog zračenja i elektrona, dolazi do raspršenja osnovnog snopa zračenja, a novonastali val je kuglasti (budući da mu je izvor točkasti – elektron).

Svaki elektron do kojeg dolazi zračenje postaje izvor novog osnovnog vala, a rezultanta svih osnovnih valova, u svakom trenutku, daje frontu prvobitnog vala (rentgenske zrake). Intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu, a znamo da se atom sastoji od većeg broja elektrona. Kada rentgensko zračenje pada na uzorak, ono pada na kristalnu rešetku. Rešetka kristala, sastavljena od niza pravilno raspoređenih atoma, zbog čega svaki atom djeluje kao izvor novog kuglastog vala. Intenzitet izlaznog vala bit će funkcija kuta raspršenja. Raspršeno zračenje linearno je polarizirano, za razliku od upadnog zračenja koje je nepolarizirano i širi se u svim smjerovima. Primjenom rentgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction*, XRD) obuhvaćene su morfološke, kompozicijske i kristalografske promjene. [15] Postoje dvije vrste rentgenske difrakcije, difrakcija na jediničnom kristalu te difrakcija na polikristalu, odnosno prahu. [16]

3.1.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD)

Rentgenska difrakcija na prahu (engl. *Powder X-ray diffraction*) je vrsta rentgenske difrakcije, a njom se određuje kristalna struktura polikristalnog praškastog uzorka, parametri jedinične ćelije, molekulska struktura, prosječne veličine kristalita, orijentacija kristalita ili teksture teza proučavanje naprezanja u materijalu. Monokromatska rentgenska zraka pogađa fino usitnjeni praškasti uzorak. Pretpostavka je da se uzorak sastoji od nasumično posloženih malih kristala, u svakom mogućem smjeru (kristalnim ravninama). Kristal je krutina u kojoj su atomi, molekule ili ioni pravilno raspoređeni po određenom uzorku koji se ponavlja u 3 dimenzije. Kod ovako složenih kristala i ravnina kristalnih rešetki, dogodit će se difrakcija. Difraktirane zrake moguće je detektirati na dva načina: okruživanje uzorka trakom ili fotografskim filmom (Debye Scherrer

metoda i Gunier metoda) ili jednostavno korištenjem pokretnog detektora (kao što je Geigerov brojač, scintilacijski brojač ili slikovna ploča) povezanog na snimač grafa ili računalo. Detektor prepoznaje i mjeri intenzitet difrakcijskog zračenja. PXRD metoda je jedinstvena po tome što se mogu odrediti kristalne strukture i prisutne faze u uzorku, ali nije moguće odrediti kvantitativni sastav uzorka. [17] Može nam reći je li struktura fluoritna ili C-tipa ili obje. [18]

3.2. IR SPEKTROSKOPIJA

Promjene u energijskim vibracijskim razinama uzrokovane su apsorpcijom infracrvenog (IR) (engl. *Infrared*) zračenja jer energija IR zračenja odgovara energiji vibracije molekula. Do promjene u energijskim vibracijskim razinama u molekuli dolazi kada je elektromagnetsko zračenje iste valne duljine kao i valna duljina vibracije molekule. Mora postojati promjena dipolnog momenta kako bi molekula uopće mogla apsorbirati IR zračenje. Ukoliko dođe do promjene dipolnog momenta kod molekula, one će reagirati s električnom komponentom IR zračenja, što upućuje na molekule aktivne u IR području. Molekula ne mora imati stalni dipolni moment da bi apsorbirala infracrveno zračenje. Ukoliko ne dođe do promjene dipolnog momenta čak i kad vibriraju drugačijom amplitudom, ne dolazi do apsorpcije IR zračenja, stoga su takve molekule neaktivne u IR području. Takve molekule propuštaju infracrveno zračenje.

Svaka molekula ima karakteristične apsorpcijske vrpce, čiji položaj u IR spektru ovisi o raznim čimbenicima: polarnost molekule, jakost veze među atomima, relativna atomska masa te interakcije među vibracijama unutar molekule.

IR spektar, koji se dobije snimanjem takve poliatomne molekule je vrlo složen i ne može se u potpunosti objasniti. Određene grupe apsorbiraju u uskom području frekvencija, neovisno o ostatku molekule, te se ove frekvencije nazivaju frekvencijama funkcionalnih skupina (grupa). Svaka molekula ima karakterističan spektar. IR spektar koji neka molekula apsorbira mjeri se pomoću spektrofotometra, koji je posebno dizajniran. Postoje dvije vrste IR spektrofotometara: disperzivni i FT-IR spektrofotometri. Najčešće upotrebljavani su FT-IR spektrofotometri, istovremeno mjere podatke visoke spektralne rezolucije u velikom rasponu valnih duljina u vrlo kratkom vremenu. Pomoću Fourierovih transformacija grubi podaci se prevode u IR spektar.

3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

TGA (engl. *Thermogravimetric analysis*) je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. [19] Koristi se za karakterizaciju i identifikaciju materijala, sastava uzorka, određivanje anorganskog i organskog otapala u uzorku, udio aditiva te mehanizam i kinetiku razgradnje. Korisna je metoda za predviđanje strukture tvari. Ovo je analitička tehnika koja daje podatke o fizikalnim pojavama, npr. fazni prijelazima (isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija i desorpcija), te o kemijskim pojavama (kemisorpcija, desolvatacija, razgradnja itd.). Ovom metodom uzorak se programirano zagrijava u atmosferi zraka ili inertnom plinu uz kontinuirano mjerenje mase uzorka. Pomoću ove metode moguće je odrediti udio analita u uzorku koji tijekom zagrijavanja mijenja svoj sastav ili prelazi u plinovito stanje.

Gubitak i dobit težine mjere su pomoću termogravimetra koji se sastoji od nosača uzorka, a on je spojen sa termovagom i pećnicom koja osigurava kontinuirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi, reducirajućoj atmosferi ili oksidirajućoj atmosferi. [20]

Neki instrumenti, kod termogravimetrijske analize su u mogućnosti pokazivati, tj. bilježiti i razliku u temperaturi između koraka u kojima se odvija promjena mase (*DTA-differential thermal analysis* = razlikovna termička analiza) ili razliku u količini topline između koraka (*DSC-differential scanning calorimetry* = razlikovna pretražna kalorimetrija).

3.4. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

UV – VIS spektroskopija je grana znanosti koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari. Pomoću UV-Vis spektroskopije moguće je dobiti informacije o građi i sastavu tvari. Primjenjuje se u mnogim granama prirodnih znanosti, ali najviše u analitičkoj kemiji. Spektroskopija se dijeli prema spektralnom području. Kao rezultat spektroskopskog istraživanja dobije se spektar. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini, a svjetlost se koristi kako bi se izmjerila koncentracija tvari u otopini. Zbog svoje jednostavnosti, velike osjetljivosti, selektivnosti i točnosti ova metoda je široko primjenjiva. Veliki broj organskih i anorganskih spojeva može apsorbirati elektromagnetsko zračenje, pa se mogu lako kvantitativno odrediti. Ova metoda koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra, a UV/VIS spektrofotometar je uređaj koji služi za analizu tih elektromagnetskih zračenja. Spektrofotometar mjeri apsorbanciju kao funkciju valne duljine svjetlosti. [21,22]

Postoje dvije vrste spektrofotometra: jednosnopni i dvosnopni. Jednosnopni prvo mjeri intenzitet zračenja koji je prošao kroz referentni uzorak, a potom mjeri intenzitet kroz ispitivane uzorke, dok dvosnopni razdvaja monokromatsko zračenje na dva snopa i u isto vrijeme mjeri intenzitet za referentni i ispitivani uzorak.

Molekule imaju sposobnost apsorbirati energiju u obliku vidljivog ili ultraljubičastog zračenja, ako sadrže vezne (π) ili nevezne (n) elektrone. Ti elektroni apsorpcijom prelaze u protuvezne orbitale. Elektroni koji se mogu pobuditi s velikom lakoćom imaju sposobnost apsorbirati fotone veće valne duljine. Postoje četiri tipa prijelaza: $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$ i $n-\sigma^*$, gdje * predstavlja protuveznu orbitalu.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. KEMIKALIJE I APARATURA

U tablici 1. su prikazani korištene kemikalije potrebne za sintezu ciljanih spojeva. U tablici 2. prikazan je popis aparature korišten tijekom sinteze za dobivanje fazno čistih spojeva.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija.

| NAZIV | Kemijska formula | Proizvođač | Država proizvodnje |
|----------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------|
| Cerijev(III) nitrat heksahidrat | $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | Acros Organics | SAD |
| Cirkonijev(IV) oksinitrat hidrat | $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ | Sigma Aldrich | Njemačka |
| Europij(III) nitrat pentahidrat | $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | Sigma-Aldrich | Njemačka |
| Limunska kiselina monohidrat | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ | T.T.T. | Hrvatska |
| Amonijak 25%, p.a. | NH_4OH | GRAM-MOL | Hrvatska |
| Metilen plavo | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | Sigma-Aldrich | Njemačka |
| Metil crveno | $C_{15}H_{15}N_3O$ | Sigma-Aldrich | Njemačka |
| Metil oranž | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ | Sigma-Aldrich | Njemačka |

Tablica 2. Popis korištene aparature.

| NAZIV | Proizvođač | Država proizvodnje |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------|
| Magnetska miješalica IKA C-MAG HS-7 | IKA | Njemačka |
| Peć za sušenje ST-01/02 | Instrumentaria | Hrvatska |
| Peć za kalcinaciju LT5/11/B410 | Nabertherm GmbH | Njemačka |

4.2. SINTEZA

10 g limunske kiseline otopljeno je u 100 mL ultračiste (MiliQ) vode. Nakon što je priređena otopina limunske kiseline ($w = 10\%$), redom su otopljeni kruti prekursori u obliku metalnih nitrata do potpunog otapanja. Nakon podešavanja otopine na pH vrijednosti 5 pomoću amonijaka, otopine su uparavane na magnetnoj miješalici uz konstantno miješanje do konstantne mase, odnosno do formiranja crne smole. Smola se sušila u sušioniku na $120^\circ C$ kroz 24h, nakon čega je dobivena crna zapečena smjesa (porozne strukture). Smjesa je sastrugana sa staklene čaše i usitnjena u tarioniku do finog crnog praha koji je zatim prebačen u porculanske lončiče tj. pripremljen za

kalcinaciju. Prah je zagrijavan u peći do 600°C, s korakom zagrijavanja od 4°C/min te vremenom stabilizacije 8 sati. Nakon kalcinacije i hlađenja na sobnu temperaturu unutar peći, primijećeno je da je unutar lončića prah rastao, do konačnog produkta – fini pahuljasti bijeli prah metalnih oksida.

4.3. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI

Nakon kalcinacije dobiveni praškasti uzorci (**uzorak 1:** $Ce_{0.3}Zr_{0.6}Eu_{0.1}O_2$, **uzorak 2:** $Ce_{0.2}Zr_{0.7}Eu_{0.1}O_2$, **uzorak 3:** $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Eu_{0.1}O_2$ te **uzorak 4:** $Ce_{0.7}Zr_{0.2}Eu_{0.1}O_2$) analizirani su pomoću rentgenske difrakcije na prahu kako bi se odredila fazna čistoća uzoraka; infracrvene spektroskopije za spektroskopsko potvrđivanje nastanka nanočestica metalnih oksida; termogravimetrijske analize za određivanje termičke stabilnosti te UV/VIS spektroskopije za određivanje fotokatalitičke aktivnosti. Sva mjerenja napravljena su na Odjelu za kemiju u Osijeku.

4.3.1. PXRD

Za rentgensku difrakciju na prahu korišten je difraktometar Aeris Research (Malvern PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo) s $CuK\alpha$ zračenjem (1.5406 Å). Difraktogrami su snimljeni u 2θ rasponu od 10 – 90°, s korakom snimanja 0.02, s vremenom od 19 sekundi po koraku. Snimljeni difraktogrami su obrađeni putem računalnog programa HighscorePlus te uspoređeni s izračunatim teorijskim difraktogramom čistog CeO_2 .

4.3.2. IR SPEKTROSKOPIJA

Uzorak za snimanje IR spektara pripremljen je na način da se pomiješa 1 – 5 wt% uzorka s bezvodnim KBr. Nakon homogeniziranja smjese, uzorak se prebacuje na nosač uzorka za snimanje IR spektara. Prije snimanja uzorka sa KBr-om, potrebno je snimiti čisti spektar KBr, kako bi se računalno uklonile interferencije u obliku pozadinskog šuma. IR spektri su snimljeni za sve uzorke, pri istim uvjetima te uspoređeni s literaturnim spektrima za CeO_2 . IR spektri snimljeni su na spektrofotometru FTIR 8400S (Shimadzu, Japan).

4.3.3. TGA

Uzorci su podvrgnuti istraživanju termičke stabilnosti na uređaju TGA/DSC1 (Mettler Toledo, SAD). Mjerenja termičke stabilnosti su izvršena u inertnoj atmosferi dušika, nosač uzorka bila je aluminijeva posudica (Al_2O_3 , 70 μ L), a testirani su u temperaturnom rasponu od 25 – 600 °C, s

brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Na analitičkoj vagi izvagana je prazna aluminijska posudica, zatim se doda uzorak u posudicu te ponovno važe radi utvrđivanja mase uzorka. Uzorak se potom postavlja u uređaj na analizu.

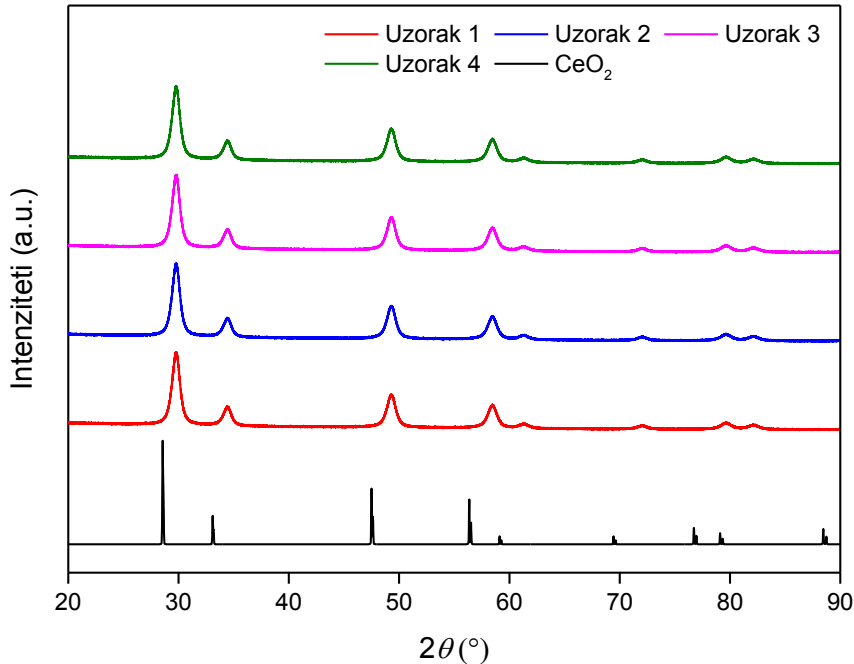
4.3.4. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

Snimljen je UV/VIS spektar vodenih otopina svake od boja na UV-1900 spektrofotometru (Shimadzu, Japan). Iz spektara je određena valna duljina pri kojoj je maksimalna apsorbancija za svaku od boja. Priređena je vodena disperzija sintetiziranih uzoraka u ultračistoj vodi koja se pomiješa s otopinom organske boje te miješa u mraku kroz 30 minuta, radi postizanja vremena stabilizacije. Nakon toga, djelovanje katalizatora na razgradnju organskih boja, odnosno fotokatalitički efekt praćen je u kinetičkom mode-u uređaja, kroz 15 minuta. Prilikom svih mjerenja, kao izvor zračenja korištena je halogena lampa od 20 W.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. PXRD

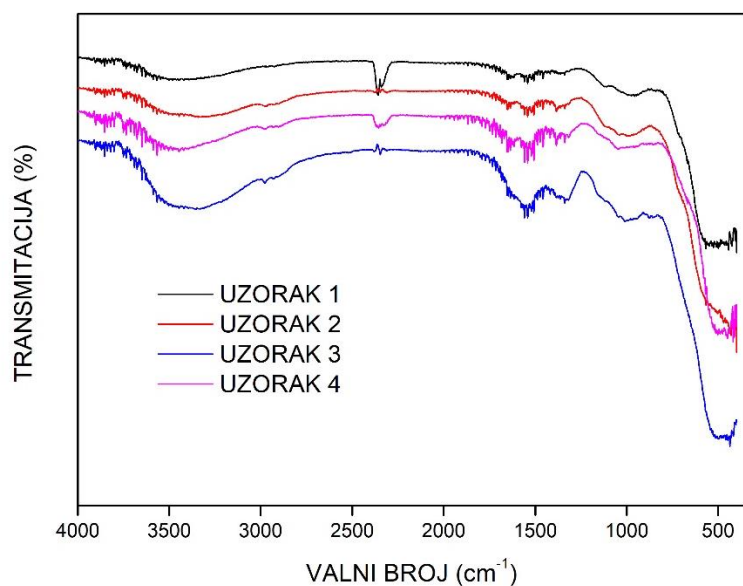
Snimljeni su difraktometri za sva četiri uzorka, te su uspoređeni s izračunatim teorijskim difraktogramom CeO₂ (slika 1). Iz dobivenih podataka vidljivo je da su svi uzorci fazno čisti. Uvidom u difraktograma vidljivo je da su veličine kristalita na nanoskali, zbog širine maksimuma, što je uobičajeno kod difraktograma nanočestica. Vidljiv je i pomak u 2θ kutevima, što upućuje na ugrađivanje dodatnih kationa u kristalnu rešetku cerija.



Slika 1. Difraktogrami sintetiziranih uzoraka i teorijski difraktogram čistog CeO₂.

5.2. FTIR

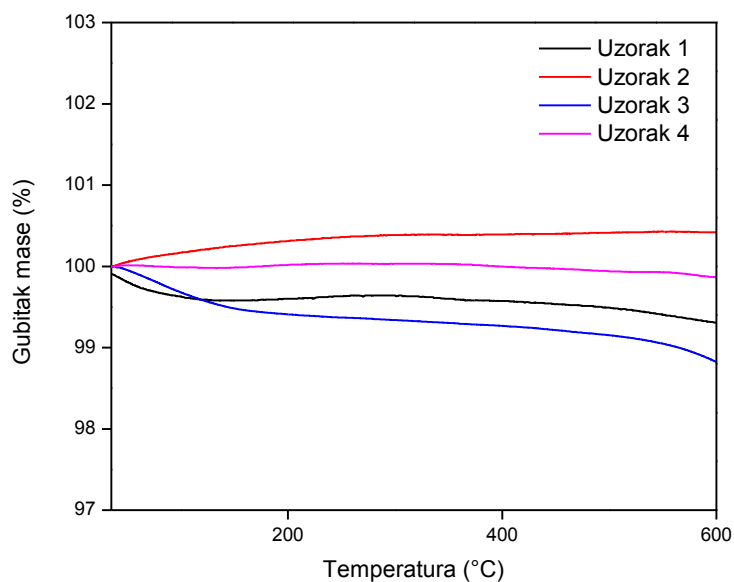
IR spektri sintetiziranih uzoraka prikazani su na slici 2. Primjećeno je da svi spektri prate isti trend. Vidljivo je OH istezanje na 3500 cm^{-1} , koje je karakteristično za vlagu koja je prisutna u zraku te u samom uzorku. Također su vidljiva istezanja pri 1400 i 1500 cm^{-1} karakteristično za molekule CO₂ apsorbirane na površini sintetiziranih uzoraka (iz zraka).



Slika 2. Rezultati IR analize nanočestica CZ-a dopiranih europijem.

5.3. TGA

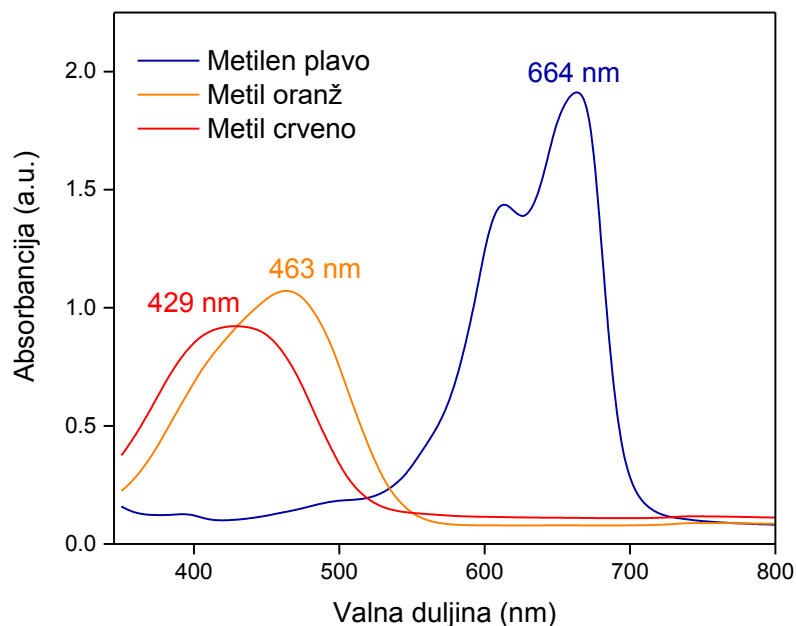
Mjerenja termičke stabilnosti uzoraka prikazana su na slici 3. Vidljivo je da nema značajne promjene mase (<2%), iz čega se može zaključiti da su uzorci termički stabilni do temperature od 600 °C.



Slika 3. Rezultati TG analize nanočestica CZ-a dopiranih europijem.

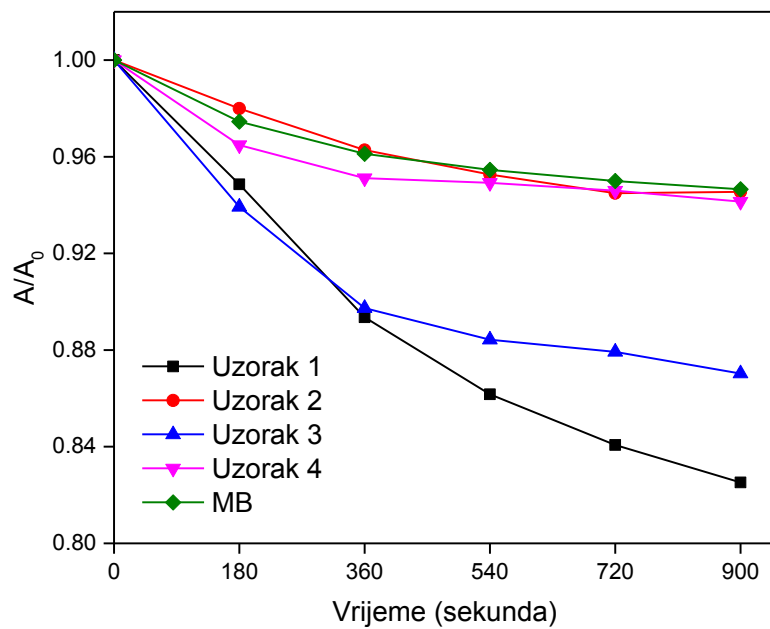
5.4. UV/VIS

Na slici 4 prikazani su UV/VIS spektri boja metil crveno, metil oranž i metilen plavo te valne duljine pri kojima imaju maksimalnu apsorbanciju na kojima su izvršena kinetička mjerenja razgradnje tih boja.

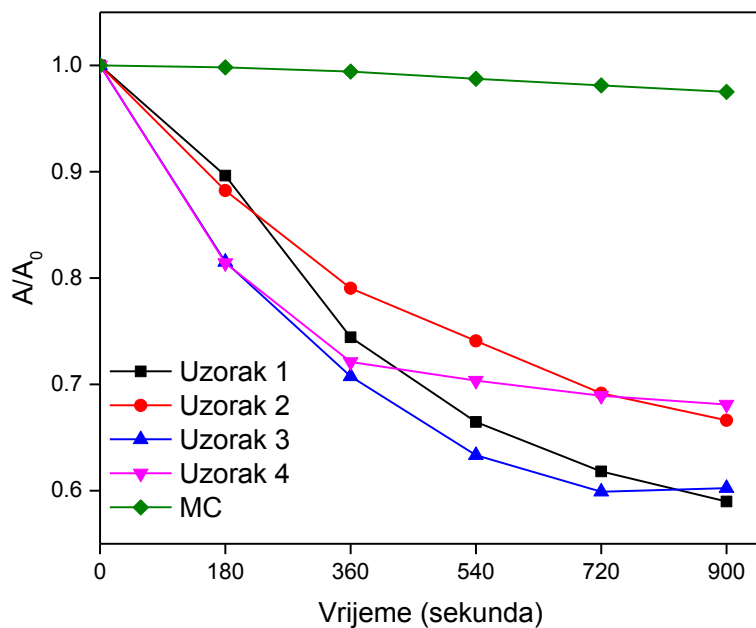


Slika 4. UV/VIS spektri korištenih organskih boja.

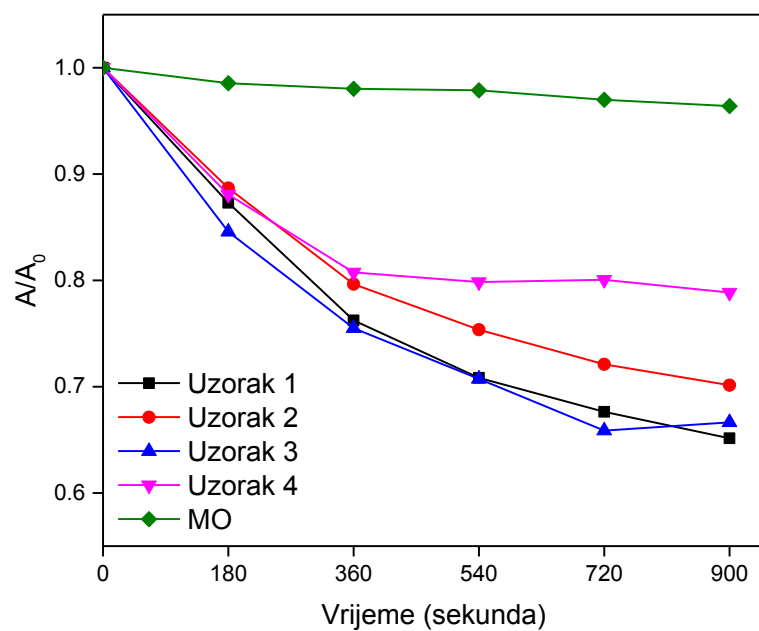
Pri vrijednostima valnih duljina danim na slici 4 praćena je promjena apsorbancije u ovisnosti o vremenu za pojedinu boju u prisustvu sintetiziranih uzoraka. Vrijednosti apsorbancija u intervalima mjerenja 15 min za organsku boju za svaki od uzoraka prikazane su na slikama 5-7. Vrijednosti su uspoređene s rezultatima razgradnje boja bez dodatka uzoraka kao katalizatora. Iz rezultata je vidljivo da svi uzorci kataliziraju razgradnju svih organskih boja. Najbolja razgradnja primjećena je za metil crveno od čak 40% za uzorke 1 i 3 kroz 15 minuta. Uzorci 1 i 3 najbolje razgrađuju metilen plavo i metil oranž, za metilen plavo 18% te metil oranž 34%. Uzorci 2 i 4 su pokazali nešto slabiju razgradnju za metil crveno i metil oranž, dok za metilen plavo razgradnja je zanemariva.



Slika 5. Graf ovisnosti apsorbancije boje metilen plavo sa sintetiziranim uzorcima o vremenu.



Slika 6. Graf ovisnosti apsorbancije boje metil crvenog sa sintetiziranim uzorcima o vremenu.



Slika 7. Graf ovisnosti apsorbancije boje metil oranž sa sintetiziranim uzorcima o vremenu.

6. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirane krute otopine oksida cerij-cironij dopiranih europijem: uzorak 1: $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_2$; uzorak 2: $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_2$; uzorak 3: $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_2$ te uzorak 4: $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_2$; modificiranom sol-gel metodom. Zatim je metodama strukturne karakterizacije određena fazna čistoća pomoću rentgenske difrakcije na prahu; infracrvenom spektroskopijom potvrđen je nastanak nanočestica metalnih oksida; termogravimetrijskom analizom utvrđena je termička stabilnost, a pomoću UV/VIS spektroskopije određena je fotokatalitička aktivnost. Uzorci su okarakterizirani kao fazno čisti, veličine nanočestica, termički stabilni pri temperaturama većim i od 600°C te da su (foto)katalitički aktivni.

Fotokatalitički efekt praćen je u kinetičkom mode-u UV/VIS spektrofotometra, u vremenu od 15 minuta prilikom čega je kao izvor zračenja korištena halogena lampa od 20 W. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da svi sintetizirani uzorci kataliziraju razgradnju svih korištenih organskih boja. Kao najbolji katalizatori za razgradnju boja pokazali su se uzorci 1 i 3, a najbolja razgradnja primijećena je za metil crveno čak 40%, zatim slijedi razgradnja metil oranža s 34% te za metilen plavo 18%. Uzorci 2 i 4 pokazuju nešto slabiju razgradnju za metil crveno i metil oranž, a za metilen plavo ta razgradnja je zanemariva.

Ovi rezultati ukazuju na potencijal za buduća istraživanja, s obzirom da su rezultati fotokatalitičke aktivnosti obećavajući, čak i korištenjem slabe halogene lampe te kroz samo 15 minuta.

7. POPIS LITERATURE:

1. Z-Q. Wang, M-J. Zhang, X-B. Hu, V. P. Dravid, Z-N. Xu, G-C. Guo. *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 403-406.
2. P-A. Primus, T. Ritschel, P. Y. Sigüenza, M. A. Cauqui, J. C. Hernandez-Garrido, M. U. Kumke. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 23349–23360.
3. M. Coduri, S. Checchia, M. Longhi, D. Ceresoli, M. Scavini. *Frontiers in Chemistry*, 2018, **6**, 526.
4. Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura. *Springer Science+Business Media*, 2007, **47**, 137–147.
5. P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **3** (1954) 41.
6. P. Li, X. Chen, Y. Li, Y. & J. W. Schwank, *Catalysis Today*, 2018, **327**, 90–115.
7. R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati, *Catalytic air pollution control*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
8. C. M. Teh, A. R. Mohamed, *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, **509**(5), 1648-1660.
9. L. Ćurković, D. Ljubas, S. Šegota, I. Bačić, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **604**, 309-316.
10. A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **389**(1), 1-8.
11. Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Nano Energy*, 2013, **2**(5), 1031-1045.
12. V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. C. Pillai, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **25**, 1-29.
13. https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075?sphrase_id=38841 posjećeno (26.9.2022.).
14. <https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics/Spray-roasting#ref609281> posjećeno (26.9.2022.).
15. Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over. *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9**, 2163–2172.
16. R. Di Monte, J. Kašpar. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **15**, 633–648.
17. C. Li, Y. Sun, I. Djerdj, P. Voepel, C-C. Sack, T. Weller, R. diger Ellinghaus, J. Sann, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over, *ACS Catalysis*, 2017, **7**, 6453-6463.

18. C. Li, Y. Sun, F. Hess, I. Djerdj, J. Sann, P. Voepel, P. Cop, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **239**, 628–635.
19. A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp. *Materials Horizon*, 2016, **3**, 91–112.
20. <http://struna.ihjj.hr/naziv/termogravimetrijska-analiza/34503/> posjećeno (16.9.2022.).
21. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition*, Wiley & Sons, New York, 2014.
22. M-F. Luo, G-L. Lu, X-M. Zheng, Y-J. Zhong, T-H. Wu, *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17**, 1553-1557.