Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti (ne)dopiranog cerijevog dioksida

Milišić, Laura

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:182:505891

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski sveučilišni studij kemije

Laura Milišić

Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti (ne)dopiranog CeO_2

(Investigation of photocatalytic activity of (un)doped ceria)

Završni rad

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelj: Dalibor Tatar, mag. chem.

Osijek 2022.godina



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:

Cerij je jedan od elemenata rijetkih zemalja. Njegova jedinstvena svojstva proizlaze iz nepopunjene 4 *f* orbitale i kontrakcije lantanoida te posjeduje dva oksidacijska stanja: +3 i +4. Prijelazom između Ce^{4+} i Ce^{3+} oksidacijskog stanja ne dolazi do narušavanja stabilnosti floritne strukture pa u CeO_2 može doći do promjene udjela kisika u ovisnosti o promjeni temperature, tlaka, električnog polja i prisutnosti dopanata. Transport kisika u kristalnoj rešetki CeO_2 rezultat je stvaranja točkastih defekata.

U ovom završnom radu sintetizirano je 4 uzorka koristeći ultrazvučno potpomognutu sintezu, a njihova svojstva su ispitana koristeći IR spektroskopiju, termogravimetrijsku analizu te rentgensku difrakciju na prahu. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka ispitana je na razgradnju dva organska bojila koristeći UV/VIS uređaj. Cilj ovog rada bio je utvrditi na koji način dopiranje CeO_2 utječe na njegovu fotokatalitičku aktivnost.

Ključne riječi: cerij, cerij-cirkonij, dopiranje, fotokataliza, ultrazvučno potpomognuta sinteza

Abstract:

Cerium is one of the rare earth elements. Its unique properties originate from the unfilled 4 *f* orbital and the lanthanoid contraction, and it has two oxidation states: +3 and +4. The transition between the Ce^{4+} and Ce^{3+} oxidation states does not affect the stability of the fluorite structure, so in CeO_2 the oxygen content can change depending on the change in temperature, pressure, electric field and the presence of dopants. Oxygen transport in the CeO_2 crystal lattice is the result of the formation of defects.

In this work, 4 samples were synthesized using ultrasound – assisted synthesis, and their properties were examined using IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray powder diffraction. The photocatalytic activity of the synthesized samples was tested for the degradation of two organic dyes using a UV/VIS device. The aim of this work was to determine how does doping of CeO_2 affects its photocatalytic activity.

Key words: cerium, ceria – zirconia, doping, photocatalysis, ultrasound – assisted synthesis

Sadržaj

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. Cerijev (IV) oksid 2
2.1.1. Dopiranje cerijevog dioksida 3
2.2. Ultrazvučno potpomognuta sinteza 4
2.3. Fotokatalitički efekt 5
2.3.1. Princip rada heterogene fotokatalize 6
3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA 8
3.1. IR spektroskopija 8
3.2. TGA 8
3.3. Rentgenska difrakcija na prahu 9
4. EKSPERIMENTALNI DIO 10
4.1. Kemikalije i pribor 10
4.2. Priprema otopina 10
4.3. Sinteza 11
4.4. Instrumentalne metode i uređaji 12
4.4.1. FTIR 12
4.4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 13
4.4.3. Rentgenski difraktometar za prah 14
4.5. Fotokataliza 15
5. REZULTATI I RASPRAVA 16
5.1. FTIR 16
5.2. TGA 16
5.3. Rentgenska difrakcija na prahu 17
5.4. Fotokataliza 18
6. ZAKLJUČAK 22
7. POPIS LITERATURE 23

1. UVOD

Jedan od najvećih problema današnjice je zagađenje okoliša i možda najvažnije pitanje koje si možemo postaviti je kako smanjiti i očistiti nastala zagađenja. Mnogi znanstvenici smatraju da je odgovor na to pitanje u fotokatalizi. Fotokataliza je multidisciplinarno područje koje obuhvaća fiziku i kemiju. Danas pod pojmom fotokatalizatora, označava se tvar koja se pobuđuje nakon apsorpcije kvanta svjetlosti te u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata u produkte. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa [1]. Kao fotokatalizatori najčešće se primjenjuju platina i paladij, ali iz ekonomskih razloga posljednjih nekoliko godina znanstvenici istražuju i koriste dostupnije i jeftinije metale poput Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Ce za dizajniranje fotokatalizatora nove generacije.

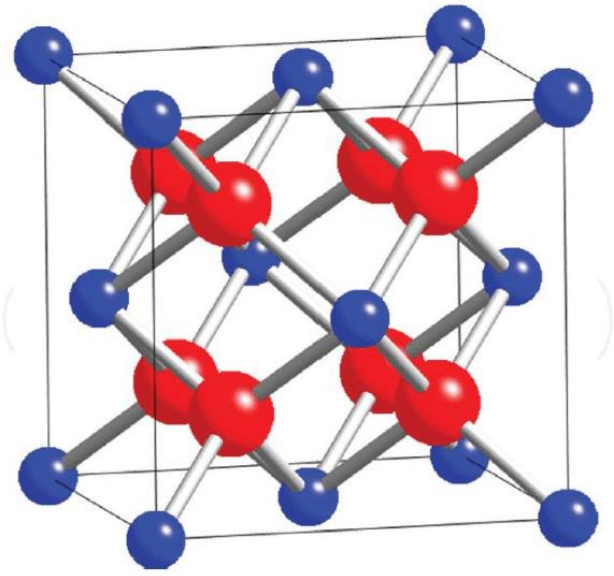
Ovaj rad bavi se istraživanjem svojstava dopiranog i nedopiranog cerijevog dioksida. Za sintezu spojeva korišten je ultrazvučno potpomognuti sintetski put. Dobiveni spojevi analizirani su termogravimetrijskom analizom (TGA), infracrvenom spektroskopijom (FTIR spektroskopija) te rendgenskom difrakcijom na prahu (XRD). Fotokatalitički učinak izmjeren je pomoću UV/VIS spektrofotometra.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Cerijev (IV) oksid

Cerij je jedan od elemenata rijetkih zemalja. Njegova jedinstvena svojstva proizlaze iz nepopunjene 4 *f* orbitale i kontrakcije lantanoida. Elektronska konfiguracija Ce je $4f^2 5d^0 6s^2$ te posjeduje dva oksidacijska stanja: +3 i +4. Izvanredna redoks svojstva, veliki kapacitet pohrane i otpuštanja kisika te mobilnost slobodnih mjesta kisika i reverzibilnih valentnih parova Ce^{4+}/Ce^{3+} čine cerij vrlo važnim materijalom za skladištenje kisika s širokom primjenom u katalizi, gorivim ćelijama, senzorima na kisik te ionskim baterijama [2, 3].

Oksidacijsko stanje +4 cerija je stabilnije od +3 te je prisutno u dioksidu CeO_2, odnosno spoju od interesa za ovaj rad. Cerijev (IV) oksid je tipičan spoj s fluoritnom kristalnom strukturom koja sadrži kubično zbijeni niz atoma metala s 8 atoma Ce^{4+} i 4 atoma O^{2-} kao što je prikazano na slici 1 [2].



Slika 1. Cerijev (IV) oksid [4].

Veliko zanimanje usmjereno je prema nanostrukturnim cerijevim spojevima poput nanokristala, sferne i šuplje strukture, porozne strukture, hijerarhijske i monolitne strukture. Nanostruktura cerija pokazuje mnogo atraktivnih svojstva poput velike specifične površine, male veličine kristalita i čestica, povećanje strukturnih defekata, povećanje poroznosti itd. [2].

Nanočestice CeO_2 mogu se koristiti u različite svrhe, a ponajprije u katalitičke, zbog jedinstvenih redoks svojstava i visokog kapaciteta skladištenja kisika. Prijelazom između Ce^{4+} i Ce^{3+} oksidacijskog stanja ne dolazi do narušavanja stabilnosti floritne strukture pa u CeO_2 može doći do promjene udjela kisika u ovisnosti o promjeni temperature, tlaka, električnog polja i prisutnosti dopanata. Transport kisika u kristalnoj rešetki CeO_2 rezultat je stvaranja točkastih defekata. Točkasti defekti unutar kristalne rešetke mogu biti posljedica toplinskih poremećaja ili interakcije s okolnom atmosferom, treba napomenuti da je najdominantniji defekt koji je primijećen kod CeO_2 Frenkelov defekt [5]. Pri Frenkelovom defektu dolazi do pomicanja atoma u intersticijski položaj i nastanka vakancije, odnosno praznog mjesta na mjestu gdje se atom nalazio prije pomicanja. Kod anionskog Frenkelovog defekta, ion kisika se premješta iz svoje početne pozicije u kristalnoj rešetci u intersticijsku poziciju, što dovodi do nastanka vakancije na njegovoj početnoj poziciji te defekta na intersticijskoj poziciji. Osim Frenkelovog defekta može se pojaviti i Schottkyjev defekt. Kod Schottkyjevog defekta ion kisika je uklonjen iz svoje pozicije u kristalnoj rešetci pri čemu je nastala vakancija. Kako bi došlo do neutralizacije naboja u kristalnoj rešetki dva Ce^{4+} iona se reduciraju u Ce^{3+} ione [5, 6].

Redukcija Ce^{4+} na površini CeO_2 opisana je Kröger-Vink izrazom predstavljenim jednadžbom 1. U navedenoj jednadžbi O_O^X predstavlja neutralni kisik na položaju za kisik, dok Ce_{Ce}^X predstavlja neutralni cerij na položaju za cerij. Za vrijeme oslobađanja molekularnog kisika u plinovitom stanju, dolazi do stvaranja vakancija s dvostrukim pozitivnim nabojem na položaju kisika ($V_O^{\bullet\bullet}$), dok na susjedna dva cerijeva atoma se smješta po jedan elektron (Ce_{Ce}^I) koji reducira Ce^{4+} u Ce^{3+}[7].

$$O_O^X + 2Ce_{Ce}^X \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2Ce_{Ce}^I + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (1)$$

2.1.1. Dopiranje cerijevog dioksida

Cerijev (IV) oksid je zbog svojih svojstava pogodan materijal za katalitičke reakcije, ali zabrinjava njegova termička stabilnost. Zbog toga je primijećeno da dopirani CeO_2 ima bolju termičku stabilnost i veći kapacitet skladištenja kisika. CeO_2 moguće je dopirati dodatkom prijelaznih metala, kao što su bakar, kobalt, nikal, cirkonij, kositar i drugi, ili dodatkom lantanoida zbog sličnih ionskih radijusa i svojstava [8, 9]. Dopiranjem CeO_2 dolazi do povećanja kapaciteta otpuštanja/pohrane kisika. Razlog tome je povećanje broja upražnjenih mjesta kisika, odnosno vakancija, zbog niskog valentnog stanja dopiranih metalnih iona.

Dolazi do povećanja pokretljivosti kisika i poboljšanja redoks svojstava pri niskoj temperaturi, što dovodi do boljih katalitičkih svojstava [7]. Mnogi radovi su dokazali da dodatkom Zr^{4+} kationa u kristalnu rešetku CeO_2 dolazi do boljih redoks svojstava, dolazi do povećanja defekata te poboljšanja katalitičke aktivnosti i termičke stabilnost. [10]

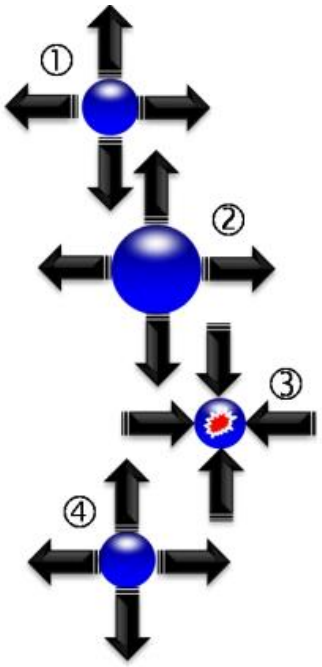
Nanočestice čistog i dopiranog CeO_2 sintetiziraju se različitim metodama od kojih su najpoznatije mikroemulzijska sinteza, sol-gel sinteza i hidrotermalna sinteza [7].

2.2. Ultrazvučno potpomognuta sinteza

Ultrazvuk podrazumijeva titranje čestica frekvencijom višom od 20 kHz. Prema frekvenciji titranja i slušnim mogućnostima dijelimo titranja na: infrazvuk (do 16 Hz), zvuk (16 Hz-20 kHz), ultrazvuk (više od 20 kHz) i hiperzvuk (više od 1010 Hz). Ultrazvuk ima veliku i različitu primjenu u ljudskim djelatnostima kao što su: medicina, hidroakustika, proizvodnji filtera, proizvodnji električkih elemenata, optičkih leća i drugim industrijama [11].

Ultrazvučna kemija ili sonokemija zasniva se na procesu formiranja, rasta i urušavanja mjehurića u polju djelovanja ultrazvuka što se naziva akustična kavitacija. Nastali uvjeti su ekstremni te se molekule otapala i otopljenih tvari unutar mjehurića razlažu i stvaraju visoko reaktivne radikale [12].

Kavitacijski mjehurići nastaju na mjestima širenja vala usred nastalog negativnog naboja i to prvo kao nukleus. U slučaju da je intenzitet ultrazvučnog polja mali, nukleus će prvo rasti u toku periode akustičnog ciklusa. U akustičnom ciklusu tlak je negativan te se nukleus komprimira u periodama s pozitivnim tlakom. U ovom procesu širenje je intenzivnije od tlaka i nukleus raste do mjehurića mikro dimenzija. Ako je intenzitet ultrazvučnog polja velik, nukleus će rasti bez kompresije. Kavitacijski mjehurić eksplodira, kao na slici 2, kada dosegne rezonantnu veličinu uslijed apsorpcije energije ultrazvučnog polja [13].



Slika 2. Akustična kavitacija [14].

Ako se sonifikacija provodi u vodenom mediju dolazi do nastajanja H· i ·OH radikala [14].

Najjednostavniji oblik sonokemijskog reaktora je ultrazvučna kupelj. U ultrazvučnoj kupelji pretvarači se nalaze na dnu reaktora, te se kod ultrazvučne kupelji zračenje prenosi u sustav neizravno [15].

2.3. Fotokatalitički efekt

Fotokataliza je poznata od 1930. godine, a u početku podrazumijevala je sve pojave vezane za fotokemijsku katalizu [1]. U današnje vrijeme, fotokatalizator je tvar koja prilikom dovođenja u pobuđeno stanje sudjeluje u kemijskum pretvorbama reaktanata u produkte, prilikom čega nastaju međuprodukti. Kvalitetan fotokatalizator bi trebao biti višestruko uporabljiv te ima mogućnost regeneracije nakon svakog reakcijskog ciklusa.

Fotokatalitička reakcija je promjena u kinetici kemijske reakcije, koja se potakne djelovanjem određenog raspona valnih duljina prilikom kontakta s fotokatalizatorom, odnosno aktivnom tvari. Povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija dolazi zbog pobude fotokemijski aktivnih reaktanata dodatkomm tvari koje djeluju kao katalizatori. Događa se aktivna fotoreakcija, ukoliko se početna aktivacija odvija na katalizatoru, a potom fotoaktivan katalizator reagira s adsorbiranom molekulom. Najčešće korišteni fotokatalizatori za reakcije heterogene fotokatalize su zapravo poluvodiči [1].

Brzina fotokatalitičke reakcije ovisna je o različitim čimbenicima: fizikalno – kemijska svojstva reaktanata, početna koncentracija reaktanata, relativna vlažnost, koncentracija kisika, temperatura, vrsta zračenja te intenzitet zračenja. Najvažniji utjecaj na rekciju ima vrsta fotokatalizatora [1].

2.3.1. Princip rada heterogene fotokatalize

Osnovni princip rada heterogene fotokatalize je teorija vrpci. Riječ je o dvije vrpce (valentnoj i vodljivoj vrpci) odijeljene energijskim područjem bez dopuštenih energijskih nivoa za elektrone (energijski procijep). Pri normalnoj, sobnoj temperaturi mali broj elektrona se termički pobudi iz valentne u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini energijskog procijepa. Kao katalizator, najčešće se koriste poluvodički materijali, koji osvjetljeni kvantom zračenja ($h\upsilon$) energije veće ili jednake energijskom procijepu pobuđuje elektrone (e-) iz valentne u vodljivu vrpcu. Na taj način u valentnoj vrpci zaostaje pozitivno nabijena šupljina (h^+) [1][13]. Prikaz toga je opisan formulom 2.

$$(\mathrm{TiO_2}) \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{CB}(\mathrm{TiO_2}) + h^+_{\mathrm{VB}}(\mathrm{TiO_2}) \qquad (2)$$

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci, kao i ioni zaostale šupljine u valentnoj vrpci, mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili pak može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije kao na slici 3 [1,13].

U prvom koraku dolazi do nastajanja parova elektron – šupljina unutar poluvodiča, a hidroksilni radikali mogu nastati na dva načina. Prvi način je reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode (formula 3.) ili s hidroksilnim ionom na površini titanijev dioksid TiO_2 (formula 4) [1, 13].

$$h^+_{\mathrm{VB}}(\mathrm{TiO_2}) + \mathrm{H_2O(ads)} \rightarrow \mathrm{TiO_2} + \mathrm{OH^{\cdot}(ads)} + \mathrm{H^+} \qquad (3)$$

$$h^+_{\mathrm{VB}}(\mathrm{TiO_2}) + \mathrm{OH^{\cdot}(ads)} \rightarrow \mathrm{TiO_2} + \mathrm{OH^{\cdot}(ads)} \qquad (4)$$

Molekularni kisik također može djelovati kao elektron – akceptor prilikom prijenosa elektrona (formula 5) [1, 13].

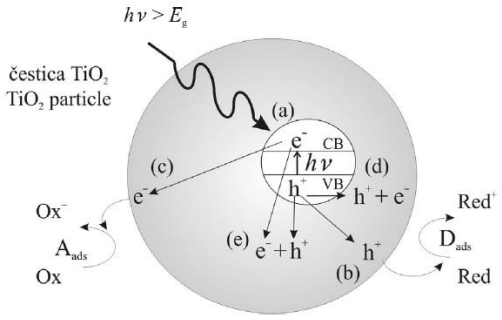
$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \qquad (5)$$

Nastali superoksidi mogu sudjelovati u reakcijama prikazanim relacijama (6) i (7) [1, 13].

$$O_2^- + \mathrm{H^+} \rightarrow HO_2^{\cdot} \qquad (6)$$

$$\mathrm{H}^+ + O_2^- + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (7)$$

Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali, koji su primarni oksidansi u razgradnji organskih boja. Kisik, ako je prisutan u visokim koncentracijama, može spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. Kod potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti koji nastaju su ugljikov dioksid i voda. Najčešće upotrebljivani heterogeni fotokatalizator je TiO_2, ali u novije vrijeme proučavaju se i drugi poluvodički materijali kao potencijalni fotokatalizatori [1].



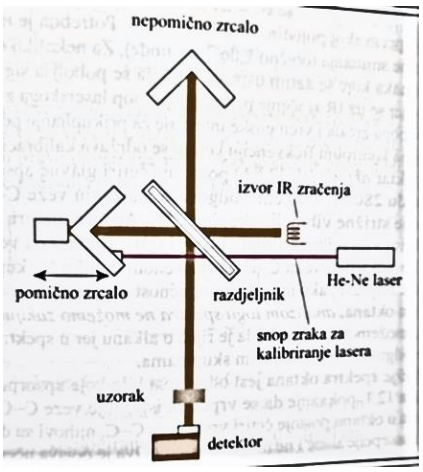
Slika 3. Glavni proces u čestici TiO_2 [1].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. IR spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna je metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina organskih i anorganskih spojeva u čvrstom i tekućem stanju. Infracrvena spektrofotometrija obuhvaća infracrveno područje zračenja (valne duljine od oko $8 \cdot 10^{-7}$m do $1 \cdot 10^{-4}$m) [17].

Infracrveni spektar koji se temelji na Fourierovoj transformaciji koristi se interferometrom za dobivanje spektra, a prikazan je pomoću animacije. Dio snopa prolazi kroz razdjelnik a dio se reflektira pod pravim kutom. Reflektirani snop zračenja dolazi do nepomičnog zrcala, dok propušteni snop zračenja dolazi do zrcala koje se pokreće stalnom brzinom. Snopovi se vraćaju sa zrcala i spajaju se u razdjelniku. Snop s pokretnog zrcala prevaljuje različit put od snopa s nepokretnog zrcala, pa dva snopa interferiraju tvoreći interferogram. Taj interferogram, koji istodobno sadržava sve frekvencije, prolazi kroz ćeliju za uzorak i dolazi do detektora (slika 5) [17].



Slika 4. Shema interferometra u FTIR-u[17].

3.2. TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) prati promjenu mase uzorka s povišenjem temperature u različitim atmosferama (neutralna prilikom zagrijavanja u N_2, oksidirajuća prilikom zagrijavanja u O_2, reduktivna prilikom zagrijavanja u H_2). Uzorak se zagrijava tako da temperatura raste zadanom brzinom, a promjena mase bilježi se na vagi ugrađenoj u uređaj. Neke od tehničkih karakteristika ovih uređaja su: visoka razlučivost; učinkovita

automatizacija – uređaj ima robota za uzorke; širok raspon mjerenja – uzorak može biti male ili velike mase; široka raspon temperature – od 25 do 1600 °C; DSC mjerenje protoka topline.

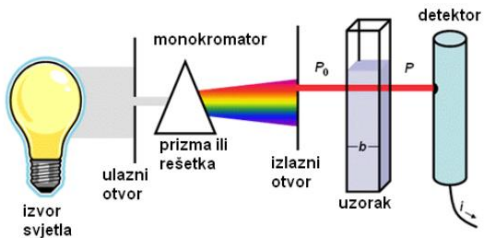
3.3. Rentgenska difrakcija na prahu

Rentgenska difrakcija jedna je od moćnijih analiza za određivanje fazne čistoće uzoraka, istraživanje pojedinih faza uzoraka te za strukturnu karakterizaciju. U potpunosti je nedestruktivna metoda karakterizacije materijala. Postoje dvije vrste rentgenske difrakcije: difrakija jediničnih kristala te difrakcija na prahu, odnosno polikristalnom uzorku. Prednost difrakcije praškastih uzoraka je u tome što su jedinični kristali u prirodi vrlo rijetki te što analiza nije usmjerena samo na jedan kristal. Najviše se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, zatim za određivanje parametara jedinične ćelije, prosječne veličine kristalita te određivanje kristalne i molekulske strukture. Uobičajeno, rentgenski difraktometar za analizu praškastih uzoraka radi u osnovnoj Bragg-Brentano konfiguraciji.

3.4. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija se zasniva na mjerenju ultraljubičastog i vidljivog valnog svjetla kao funkcije valne duljine. Ultraljubičasto zračenje nalazi se između 100 do 400 nm, dok se vidljivo zračenje svjetlosti nalazi u rasponu od 400 do 750 nm [17].

UV/VIS spektroskopija se zasniva na mjerenju količine zračenja koja je prošla kroz uzorak i uspoređivanju s količinom zračenja u kontrolnom snopu. Spektrometar ima izvor koji emitira sve frekvencije ultraljubičastog zračenja. Spektrometar radi na principu da zračenje prolazi kroz monokromator koji razlaže spektar i izdvaja jednu valnu duljinu. Taj se snop zatim razlaže u dva snopa, jedan prolazi kroz ćeliju s uzorkom , a drugi kroz kontrolnu ćeliju. Detektor kontinuirano mjeri omjer intenziteta referentne zrake i zrake koja prolazi kroz uzorak. Pisač crta krivulju ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini. Cijeli proces prikazan je na slici 5 [17].



Slika 5. Shematski prikaz UV/VIS spektrofotometra [18].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije i pribor

Za sintezu čistog CeO_2 i dopiranog CeO_2 korišteni su sljedeći prekursori: cerijev(III) nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), cironijev(IV) oksinitrat hidrat ($Zr(NO_3)_4 \cdot XH_2O$), lantan(III) nitrat heksahidrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) i mineralizator 0.1 mol/L otopine natrijeva hidroksida (NaOH). Detaljan opis prekursora i mineralizatora nalazi se u tablici 1. Za provjeru fotokatalitičkih svojstava korištene su organske boje metil oranž, metil crveno.

Tablica 1. Podaci o korištenim kemikalijama.

Kemikalija	**Kemijska formula**	**Proizvođač**	**Zemlja podrijetla**
Cerijev(III) nitrat heksahidrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Acros organics	SAD
Cironijev(IV) oksinitrat hidrat	$Zr(NO_3)_4 \cdot XH_2O$	Sigma-Aldrich	Njemačka
Lantan(III) nitrat heksahidrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	Njemačka
Natrijev hidroksid	NaOH	Gram-Mol	Hrvatska
Metil crveno	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Sigma-Aldrich	Njemačka
Metil oranž	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Sigma-Aldrich	Njemačka

4.2. Priprema otopina

Otopina natrijeva hidroksida pripremljena je na način da je otopljen kruti spoj u 100mL ultračiste vode (MiliQ) u odmjerenoj tikvici. Masa potrebna za pripremu otopine izračunata je pomoću jednadžbe 8.:

$$m(NaOH) = c(0.1\,M\ NaOH) \cdot V(otopine) \cdot M(NaOH) \qquad (8)$$

Otopine metil crveno i metil oranž pripremljene su razrjeđivanjem otopina veće koncentracije, kako bi se dobila otopina manje koncentracije, prikazano je jednadžbom 9.

$$c = \frac{c(konc.) \cdot V(konc)}{V} \qquad (9)$$

4.3. Sinteza

Za sintezu čistog CeO_2 i dopirani CeO_2 korišteni su metalni nitrati kao prekursori i mineralizator 0.1 mol/l otopina NaOH. Metalni prekursori otopljeni su u 2.5 ml vodene otopine te dokapani u prethodno pripremljenu otopinu od 100 mL 0.1 mol/L mineralizatora prilikom miješanja na miješalici (IKA C-MAG HS 7, Njemačka). Mase prekursora nalaze se u tablici 2. Nakon toga smjesa je miješana na magnetskog miješalici 30 minuta. Nakon miješanja, laboratorijska čaša sa smjesom postavlja se u ultrazvučnu kupelj (Bandelin Sonorex, Njemačka) (slika 6) na 60 minuta. Nakon isteka 60 minuta uzorci se uklanjaju iz ultrazvučne kupelji te pokriju parafilnom trakom i ostavljaju se da miruju tjedan dana, kao što je prikazano na slici 7.

Tablica 2. Potrebne mase reaktanat za sintezu nedopingiranog i dopingiranog CO2 .

	Kemijska formula	**m(Ce) / g**	**m(NaOH) / g**	**m(Zr) / g**	**m(La) / g**
Uzorak 1.	CeO_2	0.4344	0.4		
Uzorak 2.	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	0.2176	0.4	0.1161	
Uzorak 3.	$Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_2$	0.1743	0.4	0.1161	0.0432
Uzorak 4.	$Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$	0.2176	0.4		0.2165



Slika 6. Ultrazvučna kupelj.



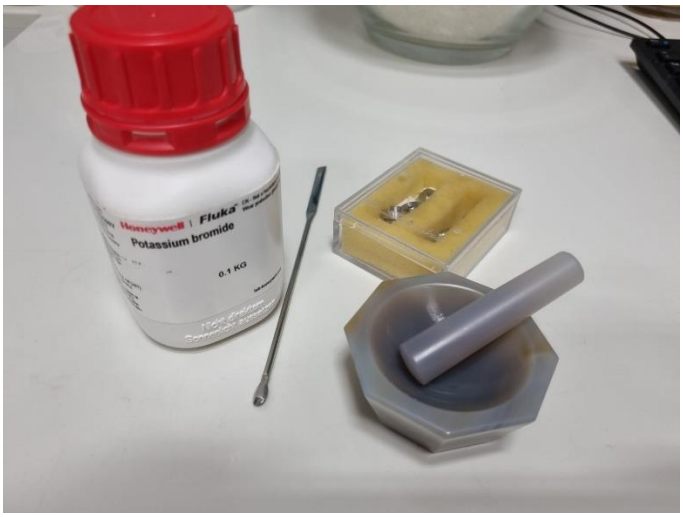
Slika 7. Uzorci ostavljeni na mirovanje tjedan dana.

Nakon tjedan dana, uzorci su bili pročišćeni uz pomoć vode, etanola i centrifuge (Rotina 380R, Hettich zentrifugen, Njemačka). Svaki uzorak bio je podvrgnut tri puta pročišćavanju s vodom i podvrgnut procesu centrifuge, te tri puta pročišćavanju s etanolom i podvrgnut procesu centrifuge. Tako pročišćeni uzorci sušeni su u sušioniku na 60°C. Nakon sušenja uzorci su usitnjeni u tarioniku te su uzorci bili spremni za dalju analizu.

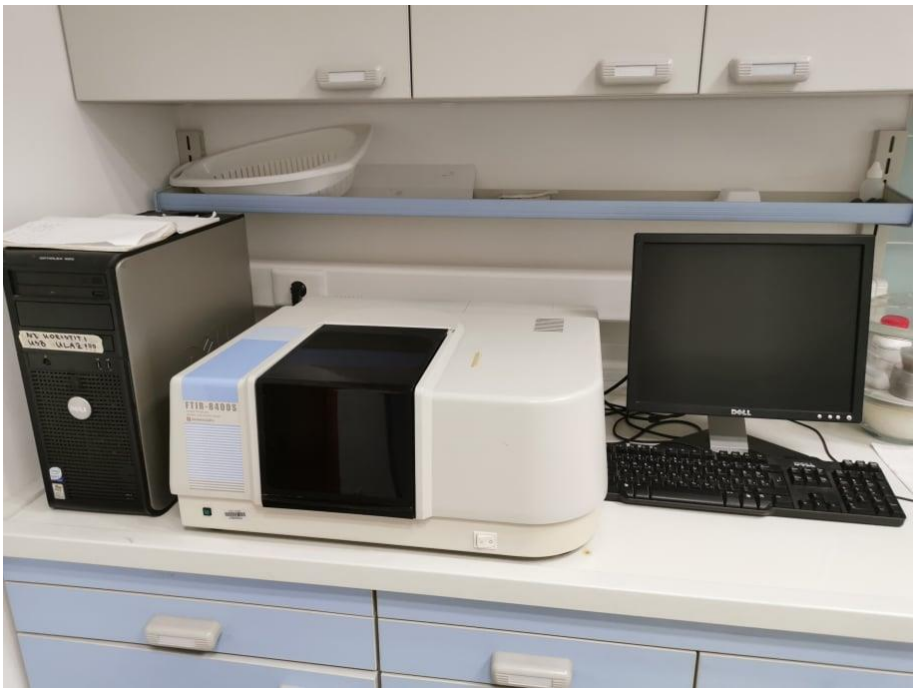
4.4. Instrumentalne metode i uređaji

4.4.1. FTIR

1 – 5 mg uzorka se pomiješa s cca 100 mg bezvodnog KBr, zatim se izmiješa u tarioniku do homogenog praha. Tako pripremljeni uzorak stavlja se na nosač uzorka te u instrument na analizu. Aparatura za pripremu uzorka za snimanje na IR spektrofotometru prikazana je na slici 8. U ovom radu korišten je model FTIR-8400S (Shimadzu, Japan), kao što je vidljivo sa slike 9, koji se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.



Slika 8. Aparatura za pripremu uzorka za snimanje na IR spektrofotometru.



Slika 9.Slika FTIR uređaj.

4.4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Na analitičkoj vagi izvaže se aluminijeva posudica (Al_2O_3, 70 µL). Usitnjeni uzorak, uz pomoć špatulice, prenese se u aluminijsku posudicu. Potrebno je izvagati praznu posudicu te posudicu s uzorkom, kako bi se mogla izračunati masa uzorka. Posudica s uzorkom se zatim postavlja na TG uređaj kako bi se analiza mogla izvršiti.

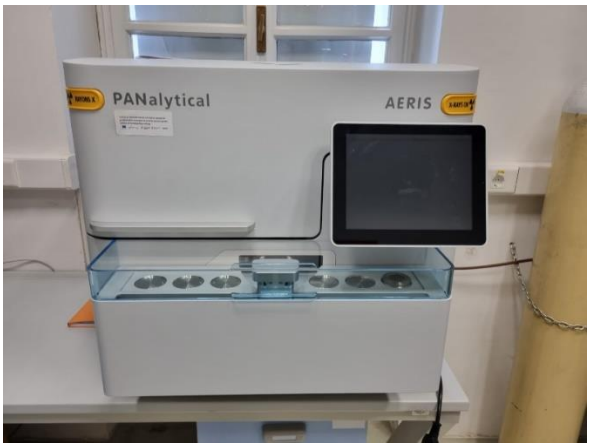
Uzorak se zagrijavao u atmosferi dušika uz temperaturu zagrijavanja 10°C/min do 600°C. Uređaj mjeri promjenu mase koja nastaje zagrijavanjem. U ovom radu korišten je model TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, SAD), kao što je vidljivo sa slike 10, koji se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.



Slika 8. Uređaj za termogravimetrijsku analizu.

4.4.3. Rentgenski difraktometar za prah

Prilikom svih analiza korišteno je CuKα zračenje (40 kV, 40 mA) s korakom snimanja 0.02 te vremenom 19 s po koraku. Difraktogrami su snimljeni u rasponu od 10 – 100 2θ (°). U ovom radu korišten je model Aeris Research (Malvern PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo), kao što je vidljivo sa slike 11, koji se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Dobiveni difraktogrami su uspoređeni s literaturnim te obrađeni putem HighScorePlus programa i prikazani koristeći OriginPro.



Slika 9. XRD uređaj.

4.5. Fotokataliza

Snimljen je UV/VIS spektar vodenih otopina boja metil oranž i metil crveno. Iz spektra je bila određena valna duljina maksimalne apsorbancije.

Za istraživanje fotokatalitičke aktivnost sintetiziranih uzoraka odabrane su dvije organske boje metil oranž i metil crveno koncentracije 50 μmol/L. Kako bi postigli stabilizacija analizirani uzorci dodani su otopini organskih bojila te su miješani na magnetskoj miješalici u vremenu od 30 minuta bez prisutnosti svjetlosti. U ovom radu korišten je model UV – 1900 Spektrofotometar (Shimadzu, Japan) sa halogenom lampom 20 W, kao što je vidljivo sa slike 12, koji se nalazi na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

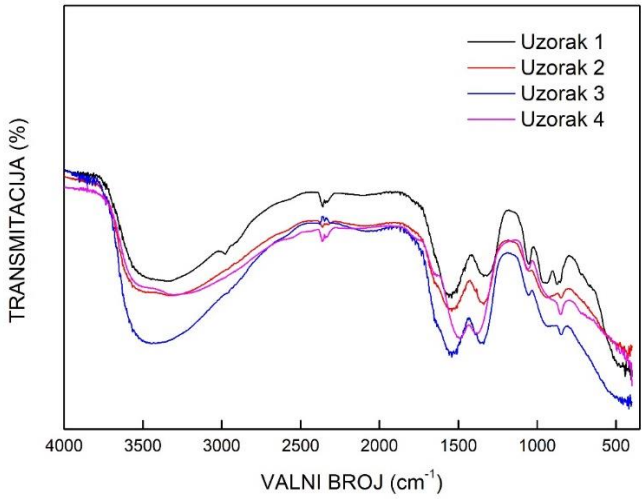


Slika 10. UV/VIS spektrofotometar.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. FTIR

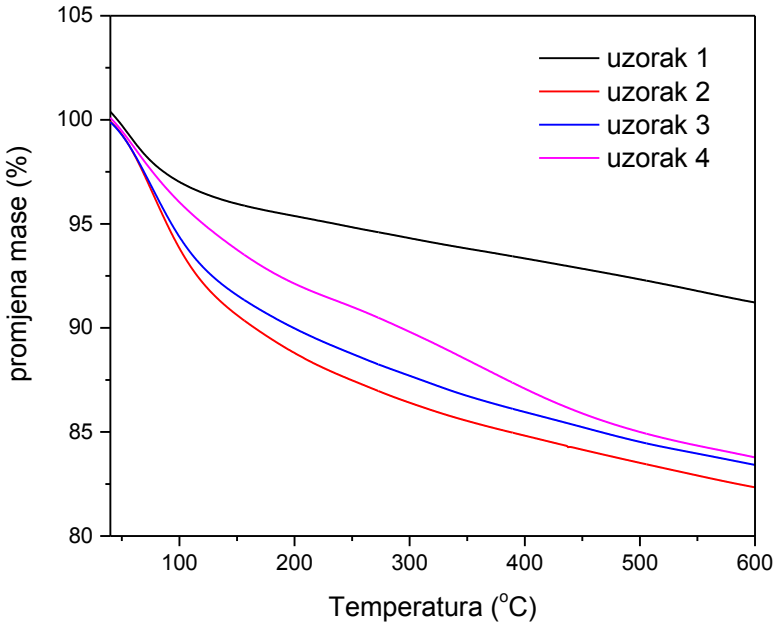
Na slici 13 vidljivi su preklopljeni IR spektri sva četiri uzorka. Svi spektri prate isti trend, vidljivo je OH istezanje na 3500 cm^{-1} što je karakteristično za vlagu koja se nalazi na površini uzoraka s vrlo malim veličinama čestica. Na 1400 i 1550 cm^{-1} vidljivo je istezanje, najvjerojatnije, molekule CO_2 također karakteristično za površinu katalizatora sa cerijem.



Slika 11. Rezultati FTIR analize nanočestica nedopiranog i dopiranog CeO_2.

5.2. TGA

Sa slike 14 vidljivo je da se gubitak mase odvija u dva koraka. U prvom koraku vidljiv je gubitak mase (<10%) u temperaturnom rasponu od 50-150°C. Ovaj gubitak se može pripisati gubitku vode apsorbirane na površini nanočestica. Nanočestice imaju veliku specifičnu površinu i zbog toga se voda mogla vrlo lako vezati na naš uzorak. U drugom koraku dolazi do konstantnog pada mase (<10%), a to bi se moglo pripisati gubitku ostatka otapala i izlasku zaostalih hidroksida od mineralizatora. Nakon 600°C uzorak postaje termički stabilan te se ne odvija daljnji gubitak mase.



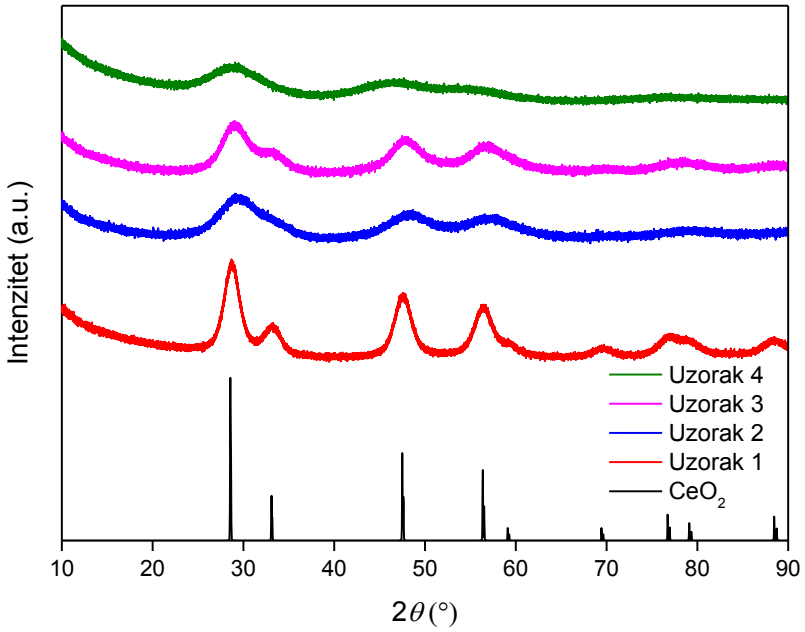
Slika 12. Rezultati TGA analize nanočestica nedopiranog i dopiranog CeO_2.

Tablica 3. Prikazane su promjene masa koje se događaju u 2 koraka za svaki uzorak.

	Uzorak 1		**Uzorak 2**		**Uzorak 3**		**Uzorak 4**	
Korak	*1.*	*2.*	*1.*	*2.*	*1.*	*2.*	*1.*	*2.*
Promjena mase (%)	4	4.8	9.4	8.2	8.4	8.2	6.3	10
Temperatura (°C)	50-150	150-600	50-150	150-600	50-150	150-600	50-150	150-600

5.3. Rentgenska difrakcija na prahu

Uzorci su snimljeni te uspoređeni s izračunatim difraktogramom čistog CeO_2 (slika 15). Može se uočiti da zbog tipa sinteze nastaju kristaliti izuzetno malih veličina kristalita. Iako difraktogrami gotovo svih uzoraka djeluju kao da je riječ o amorfnim uzorcima, maksimumi najviših intenziteta odgovaraju izračunatom difraktogramu. Prema tome, evidentno je da je riječ o fazno čistim spojevima, ali veličina čestica manjim od 10 nm.



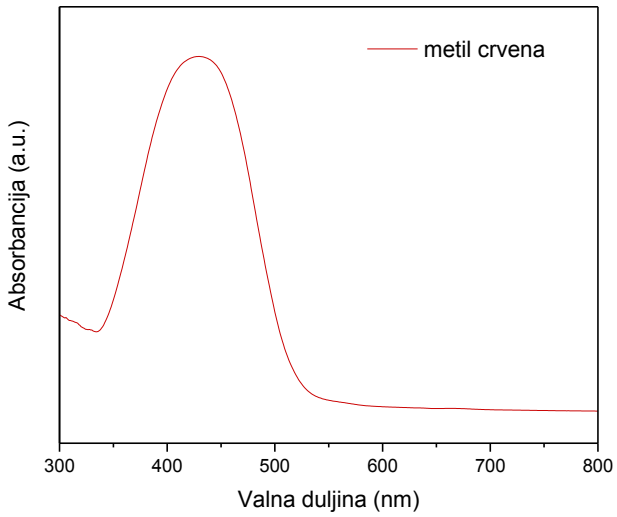
Slika 15. Preklopljeni difraktogrami sintetiziranih uzoraka s teorijskim izračunatim difraktogramom.

5.4. Fotokataliza

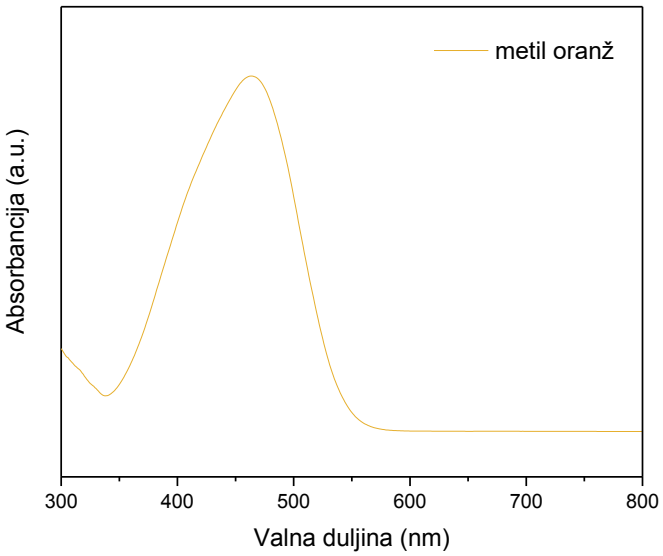
UV/VIS spektri boja metil crveno i metil oranž prikazani su na slikama 16 i 17, a valne duljine pri kojima je maksimalna apsorpcija nalaze se u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednost valnih duljina pri maksimalnoj apsorbanciji za svaku boju.

Boja	**λ_{max}(nm)**
Metil crveno	429
Metil oranž	463



Slika 16. UV/VIS spektar za organsku boju metil crveno.



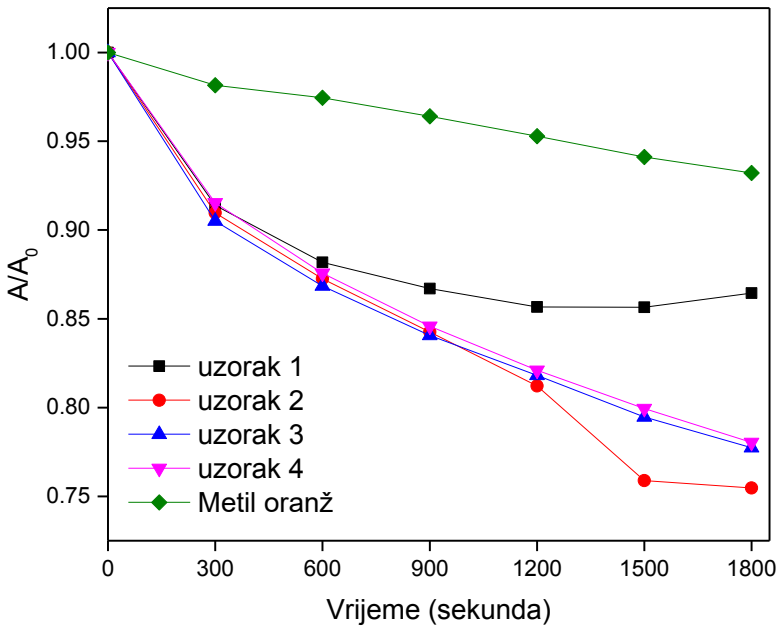
Slika 17. UV/VIS spektar za organsku boju metil oranž.

Pri maksimalnim vrijednostima valnih duljina koje su dane u tablici 4. praćena je promjena apsorbancije u ovisnosti o vremenu za četiri uzorka i boju. Rezultati su prikazani u tablicama 5 i 6.

Tablica 5. Vrijednosti apsorbancije u vremenskim intervalima od 300 sekundi tijekom reakcije uzoraka i boje metil oranž.

Vrijeme (sekunda)	**Apsorbancija**			
	uzorak 1	*uzorak 2*	*uzorak 3*	*uzorak 4*
0	0.7911	0.7934	1.1509	1.1503
300	0.7230	0.7217	1.0416	1.0529
600	0.6976	0.6923	0.9995	1.0073
900	0.6859	0.6685	0.9675	0.9729
1200	0.6777	0.6444	0.9416	0.9444
1500	0.6776	0.6021	0.9146	0.9196
1800	0.6839	0.5988	0.8947	0.8976

Iz rezultata (slika 18.) može se zaključiti da sva četiri uzorka uspješno razgrađuju metil oranž. Najbolja razgradnja, od skoro 25%, može se primijetiti kod uzorka 2. Usporedno s razgradnjom organske boje metil oranža bez dodatka uzorka, može se zaključiti da je dodatak uzoraka, odnosno katalizatora doprinijelo razgradnji te ova mjerenja pokazuju uspješnost korištenja sintetiziranih uzoraka kao fotokatalizatora.

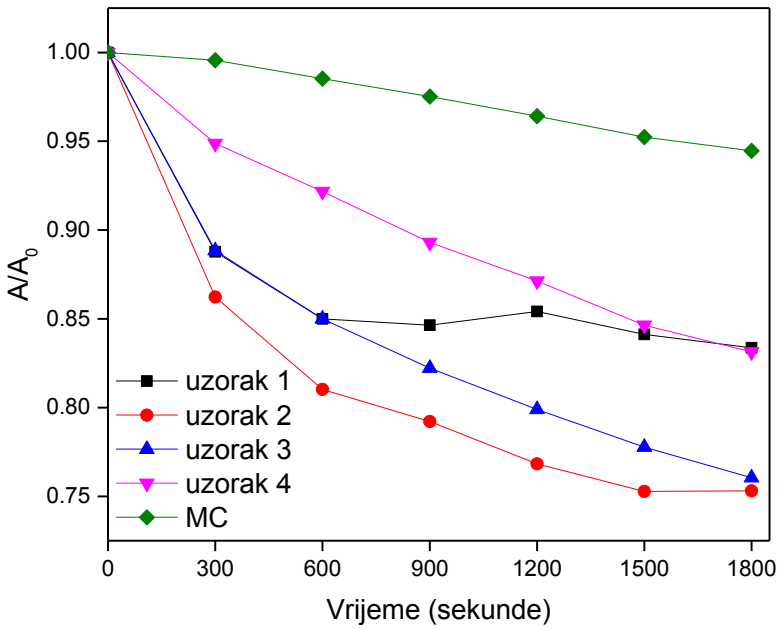


Slika 18. Graf ovisnosti apsorbancije metil oranža sa i bez dodatka sintetiziranih uzoraka o vremenu u pravilnim intervalima.

Tablica 6. Vrijednosti apsorbancije u vremenskim intervalima od 300 sekundi tijekom reakcije uzoraka i boje metil crveno.

Vrijeme (sekunda)	**Apsorbancija**			
	uzorak 1	*uzorak 2*	*uzorak 3*	*uzorak 4*
0	0.5970	0.5865	1.0938	0.7455
300	0.5300	0.5057	0.9717	0.7073
600	0.5074	0.4752	0.9297	0.6871
900	0.5053	0.4646	0.8993	0.6657
1200	0.5099	0.4506	0.8739	0.6495
1500	0.5022	0.4415	0.8507	0.6310
1800	0.4977	0.4417	0.8318	0.6198

Iz dobivenih rezultata (slika 19) možemo zaključiti da uzorak 2 najbolje razgrađuje metil crveno u vremenu od 30 minuta, čak 25%. Usporedno s razgradnjom organske boje metil crveno bez dodatka uzorka, može se zaključiti da je dodatak uzoraka, odnosno katalizatora doprinijelo razgradnji te ova mjerenja pokazuju uspješnost korištenja sintetiziranih uzoraka kao fotokatalizatora.



Slika 19. Graf ovisnosti apsorbancije metil crveno sa i bez dodatka sintetiziranih uzoraka o vremenu u pravilnim intervalima.

6. ZAKLJUČAK

Ultrazvučno potpomognuta sinteza uspješna je metoda za sintezu nanočestica vrlo malih veličina. Ova metoda sinteze je ekološki prihvatljiva jer troši minimalnu količinu energije i štetnih otapala. Iskorištenje reakcije je prihvatljivo s obzirom na tip sinteze, a skoro svaka sinteza je rezultirala fazno čistim spojem.

Dobiveni uzorci bili su podvrgnuti različitim vrstama analize. Termički su i strukturno okarakterizirani kako bi se potvrdila njihova termička stabilnost do 600°C koristeći termogravimetrijsku analizu. Kako bi smo potvrdili IR spektar naših uzoraka s literaturnima, naše uzorke smo podvrgnuli IR analizi, a provođenjem XRD analize mogli smo potvrditi faznu čistoću uzoraka.

Sva četiri uzorka su testirani na fotokatalitičku aktivnost u vremenskom periodu od 30 minuta. Obradom rezultata može se zaključiti da najbolju razgradnju štetnih organskih bojila pokazuje uzorak 2, ali to ne znači da je tako u realnom sustavu. Postoji mogućnost da jedan od drugih uzoraka ima slabiju aktivnost u prvih 30 minuta, ali u dužem vremenskom periodu bi postigao bolju aktivnost. S druge strane, halogena lampa korištena za fotokatalitičke reakcije u ovom radu nije dovoljne snage da bi se u potpunosti aktivirao potencijal fotokatalizatora, stoga razgradnja organskih bojila od čak 25%, bez dodatka kokatalizatora, je izvrstan i zadovoljavajući rezultat.

U budućim istraživanjima mogao bi se istražiti utjecaj dopiranja ostalih lantanoida i/ili elemenata prijelaznih metala te njihov utjecaj na fotokatalitičku aktivnost cerija kao fotokatalizatora.

7. POPIS LITERATURE

[1] F. Jović, V. Tomašić, *Kemija u industriji* **60** (2001), 387-403.

[2] W. Tang, P, Gao, *MRS Communications*, **6** (2016), 311-329.

[3] X. Yao, X. Yang, R. Yu, P. Xu, J. Chen and X. Xing, *Materials Research Bulletin*, **61** (2015), 22-25.

[4] S. B. Khan, *Cerium Oxide Applications and Attributes*, IntechOpen, Austrija, 2019.

[5] A. Trovarelli, A., *Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO_2, In Catalysis by Ceria and Related Materials*, World Scientific, Singapur, 2002.

[6] D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, *Catalysis Communications*, **26** (2012) 164-168.

[7] N. Yang, A. Belianinov, E. Strekov, A. Tebano, D.C. Daniele, C. Schlueter, T.L. Lee, A.P. Baddorf, N. Wisinger, S. Jesse, S.V. Kalinin, G. Balestrino, C. Aruta, *ACS Nano* **8** (2014), 12494–12501.

[8] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, **179** (1998), 203-221.

[9] T. Wen-Xiang, G. Pu-Xian*, MRS Communications*, **6** (2016), 311–329.

[10] C. Li, Y. Sun, F. Hess, I. Djerdj, J. Sann, P. Voepel, P. Cop, Y. Guo, B. Smarsly, H. Over, *Applied Catalysis B: Environmental*, **239** (2018), 628-635.

[11] I. Samaržija, I. Rezić, M. Somogyi Škoc, *Tedi*, **7** (2017), 14-20.

[12] H. Drmić, A. Režek Jambrak, *Croatian journal of food science and technology*, **2** (2010), 22-33.

[13] L. A. Crum, *Journal of the custical Society of America*, **68** (1980), 203-211.

[14] https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:645824, posjećeno 16.06.2022.

[15] S. Asgharzadehahmadi, A.A. Abdul Raman, R. Parthasarathy, B. Sajjadi, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **63** (2016), 302–314.

[16] E. Radetić, L. Radetić, I. Melnjak, I. Grčić, *Inženjerstvo okoliša*, **5** (2018), 17-25.

[17] L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017.

[18]https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Odredjivanje_struktura_organskih_spojeva_nastavni_tekst.pdf, posjećeno 20.6.2022.