



Cerian nanomateriaalit CVOC-yhdisteiden hapetuksessa

Veli-Matti Niska
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2022

LYHENNELUETTELO

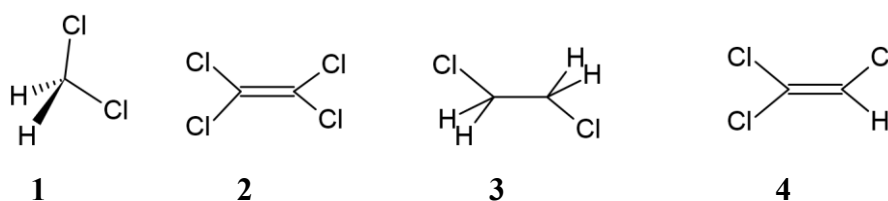
CTAB	Setrimoniumbromidi (Cetyltrimethylammonium Bromide)
CVOC	Kloorattu haihtuva orgaaninen hiilivety (Chlorinated Volatile Organic Compound)
DCE	1,2 dikloorietaani (1,2-Dichloroethane)
DCM	Dikloorimetaani (Dichloromethane)
MCM	Monokloorimetaani (Monochloromethane)
OSC	Hapenvarastointikyky (Oxygen Storage Capacity)
PCE	Tertrakloorieteeni (Perchloroethylene)
PVP	Polyvinyylipyrrolidoni (Polyvinylpyrrolidone)
TCE	Trikloorieteeni (Trichloroethylene)
T ₅₀ (T ₉₀)	Lämpötila missä reaktio saavuttaa 50 %:n (90 %:n) konversion
VOC	Haihtuva orgaaninen hiilivety (Volatile Organic Compound)

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENNELUETTELO	1
1. JOHDANTO	3
2. KATALYYTIT JA NANOMATERIAALIT	6
2.1. Katalyyttien ominaisuudet	6
2.2. Katalyyttien deaktivoituminen	7
2.3. Nanomateriaalien määritelmä	9
3. CERIAN NANOMATERIAALIT	11
3.1. Cerian rakenteelliset ominaisuudet	11
3.2. Cerian nanorakenteet	14
3.3. Cerian nanorakenteen muotoon vaikuttavat mekanismit	17
3.3.1. LaMer-mekanismi	17
3.3.2. Ostwaldin kypsyminen.....	18
3.3.3. Kirkendall-efekti	19
3.3.4. Orientoitunut yhdistyminen ja yhteenkasvaminen.....	20
3.3.5. Finke–Watzky two step -mekanismi.....	21
3.3.6. Hiukkasensisäinen kasvu	21
3.4. Cerian nanomateriaalien synteesi	22
3.4.1. Hydro- ja solvoterminen synteesi	22
3.4.2. Terminen hajottaminen	23
3.4.3. Sooli-geelimenetelmä.....	23
3.4.4. Liekkiruiskutuspyrolyysi	23
3.4.5. Mikroemulsiomenetelmä	24
3.4.6. Ultraäänisynteesi.....	24
3.4.7. Sähkökemiallinen synteesi.....	24
3.4.8. 0D CeO ₂ :n nanomateriaalit	25
3.4.9. 1D CeO ₂ :n nanomateriaalit	27
3.4.10. 2D ja 3D CeO ₂ :n nanomateriaalit	28
3.5. Ceria CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa	32
3.5.1. Dikloorimetaanin katalyyttinen hapettaminen	34
3.5.2. Dikloorietaanin katalyyttinen hapettaminen	36
3.5.3. Trikloorieteenin katalyyttinen hapettaminen	37
4. YHTEENVETO	39
KIRJALLISUUSVIITTEET	40

1. JOHDANTO

Haihtuvia orgaanisia hiilivetyjä (VOC) on olemassa satoja riippuen määritelmästä. EU direktiivin 2010/75/EU 3 artiklan 45 kohta määrittelee VOC-yhdisteet seuraavasti: ”Tässä direktiivissä tarkoitetaan ”haihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä” orgaanista yhdistettä sekä kreosoottien osaa, jonka höyrynpaine 293,15 K:n lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa tai jolla on vastaava haihtuvuus tietyissä käyttöolosuhteissa.”¹ Klooratut haihtuvat orgaaniset hiilivedyt (CVOC), jotka kuuluvat haihtuviin orgaanisiin hiilivetyihin, ovat erityisen haitallisia sekä ympäristölle että ihmisten terveydelle.² CVOC-päästöt ovat pääasiassa seurausta ihmisen toiminnasta. Suomeen tuotavista CVOC-yhdisteistä neljä yleisintä ovat dikloorimetaani (DCM) (1), tetrakloorieteeni (PCE) (2), 1,2-dikloorietaani (DCE) (3) ja trikloorieteeni (TCE) (4).³ Kuvassa 1 näkyy kunkin yhdisteen molekyyli rakenne.



Kuva 1. Yleisimmät Suomeen tuotavat CVOC-yhdisteet dikloorimetaani (DCM) (1), tetrakloorieteeni (PCE) (2), 1,2-dikloorietaani (DCE) (3) ja trikloorieteeni (TCE) (4).

Dikloorimetaani (metyleenikloridi, DCM) on väritön ja palamaton huoneenlämmössä nestemäinen kloorattu hiilivety ja sitä käytetään yleisesti teollisuudessa orgaanisena liuottimena.⁴ DCM altistus aiheuttaa ihon ja silmien ärsytystä, vahingoittaa keskushermostoa, verta, maksaa, sydäntä sekä keuhkoja. Sen hengittäminen aiheuttaa huimausta tai uneliaisuutta ja on mahdollisesti tappavaa. Lisäksi DCM:n epäillään olevan karsinogeeninen yhdiste.^{5,6} DCM:a käytetään liuottimena metallien puhdistukseen ja rasvanpoistoon, liimojen ja maalien poistoon, polymeerien ja kalvojen valmistukseen sekä lääkkeiden valmistukseen.⁷

Tetrakloorieteeni (perkloorietyleni, PCE) on väritön ja palamaton huoneenlämmössä nestemäinen raskas kloorattu hiilivety, joka on paljon käytetty liuotin kuivapesuloissa, minkä lisäksi teollisuudessa sitä käytetään tekstiilien käsittelyyn, metallipintojen puhdistukseen ja katalyyttien regenerointiin öljyteollisuudessa. Raaka-aineena PCE:ä käytetään fluorattujen hiilivetyjen, fluorattujen polymeerien ja fluorattujen johdannaistuotteiden valmistuksessa.⁴ Lyhyt aikainen PCE

altistus ärsyttää ihoa, silmiä ja hengityselimiä, kun taas pitkäaikainen altistus vahingoittaa lisäksi maksaa ja munuaisia. PCE on myös todennäköisesti syöpää aiheuttava yhdiste.⁶

1,2-dikloorietaani (etyleenikloridi, DCE) on väritön ja huoneenlämmössä herkästi syttyvä viskoosinen neste, jonka pääasialle käyttökohde on vinyylidikloridin valmistus. Lisäksi DCE:a käytetään raaka-aineena kloorattujen etaanien ja etyleenien, sekä etyyliaamiinien valmistuksessa. DCE höyry ärsyttää ihoa, silmiä, hengityselimiä ja sen hengittäminen voi aiheuttaa keuhkopöhön. Lisäksi DCE vahingoittaa maksaa ja munuaisia, mikä voi johtaa toimintavajeeseen. DCE on mahdollisesti syöpää aiheuttava aine.^{6,7}

Trikloorieteeni (trikloorietyleeni, TCE) on väritön ja palamaton huoneenlämmössä nestemäinen raskas kloorattu hiilivety, jonka tärkein käyttökohde on muiden kemikaalien valmistus, kuten fluorattujen hiilivetyjen valmistus jäädytys- ja ilmastointilaitteistoja varten.⁴ TCE:n altistuksen vaikutukset ovat ihon, silmien ja hengityselimien ärsyntyminen ja keskushermoston, maksan ja munuaisten vahingoittuminen. Lisäksi TCE:n pitkäaikainen tai toistuva altistuminen aiheuttaa syöpää, sekä vahingoittaa ihmisen lisääntymistä tai kehitystä.⁶

Katalyyttinen hapettaminen on tehokas menetelmä CVOC-yhdisteiden hajottamiseen ja sitä on mahdollista hyödyntää alhaisissa lämpötiloissa. CVOC-yhdisteiden täydellisen hapettumisen lopputuotteina saadaan hiilidioksidia (CO₂), vettä (H₂O) ja vetykloridia (HCl). Tämän menetelmän tutkimuksessa ja kehityksessä tärkeää on paitsi katalyyttien kehittäminen entistä aktiivisemmaksi niin myös selektiivisemmäksi haitallisten sivutuotteiden, kuten kloorin (Cl₂) ja fosgeenin (COCl₂) muodostumisen minimoimiseksi.^{8,9,10}

Teollisuuden päästökaasut sisältävät yleensä useita erilaisia VOC-yhdisteitä eri pitoisuuksina, mistä johtuen on tärkeää kehittää menetelmiä ja katalyyttejä, jotka pystyvät tehokkaasti hajottamaan VOC-yhdisteiden sekoituksia. Katalyyttinen hapettaminen on hyvä tämän kaltaisten päästöjen käsittelymenetelmä.¹¹ CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa käytetyt katalyytit ovat pääasiassa kolmea eri tyyppiä: jalometallikatalyytit, siirtymämetallioksidikatalyytit ja zeoliittikatalyytit. Jalometallikatalyyttien etuna on korkea aktiivisuus, mutta ne ovat alttiita kloorimyrkytykselle, happojen vaikutukselle ja sintraantumiselle. Siirtymämetallioksidikatalyytit ovat aktiivisuudessaan jalometallikatalyyttejä heikompia, mutta ne ovat vastustuskykyisempiä kloorimyrkytykselle ja halvempia kuin jalometallikatalyytit. Zeoliittikatalyyttien etuja ovat suuri pinta-ala ja runsas happamuus sekä korkea aktiivisuus, mutta niiden ongelma on hiilen muodostus.⁸ Happamuuden merkitys CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa on suuri, koska CVOC-yhdisteiden hapettuminen alkaa hiilivetyjen adsorboituessa happopaikkoihin.^{12,13}

CVOC-yhdisteiden hapetuksessa on mahdollista, että HCl:n sijasta hapetusreaktiossa muodostuu Cl₂ kaasua Deaconin reaktion mukaisesti (HCl + O₂ ⇌ Cl₂ + H₂O).¹⁴ Koska Cl₂ kaasua on haitallinen

sivutuote CVOC-yhdisteiden hapetuksessa, on prosessiin lisättävä vetylähde, esim. vesihöyryä, jotta reaktio saadaan otollisemmaksi halutun HCl:n muodostumiselle.³ Ceriumdioksidi- (CeO_2) eli ceriakatalyytit ovat tehokkaita CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa, mutta niiden aktiivisuus laskee nopeasti hapetustuotteina muodostuvien HCl:n tai Cl_2 :n adsorboituessa CeO_2 :n aktiivisiin kohtiin.¹⁵ CeO_2 -katalyyttien deaktivoitumista voidaan estää lisäämällä siihen siirtymämetalleja (Mn, Cu, Fe tai Co), lataamalla se ruteniumilla (Ru) tai lisäämällä siihen Brønsted-happopaikkoja esimerkiksi muokkaamalla CeO_2 -katalyytin pintaa V, Mo, W, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} tai HZSM-5 avulla.¹⁶

Tässä tutkielmassa perehdytään CeO_2 :n nanomateriaalien ominaisuuksiin, niiden synteesimenetelmiin ja sovelluksiin CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa. CeO_2 :n nanomateriaalien ominaisuuksista esitellään erityisesti niiden morfologiaa ja erilaisia ulkopintoja. Nanorakenteiden muodostumiseen perehdytään nukleaatio- ja kiteenkasvumeکانismien kautta. CeO_2 :n synteesimenetelmien esittelyssä keskitytään erityyppisiin synteesimenetelmiin, synteesiin vaikuttaviin muuttujiin, lopputuotteiden morfologiaan ja ulkopintoihin. Lopuksi tehdään katsaus viimeisimpiin tutkimuksiin CeO_2 :n ja CeO_2 -pohjaisten katalyyttien käytöstä DCM:n, DCE:n ja TCE:n katalyyttisessä hapettamisessa.

2. KATALYYTIT JA NANOMATERIAALIT

2.1. Katalyyttien ominaisuudet

Katalyytti koostuu yleensä aktiivisesta yhdisteestä, tukiaineesta ja pienestä määrästä promoottoria. Cerian kyky vastaanottaa ja luovuttaa happea muuttamalla hapetuslukujen +3 ja +4 välillä, mahdollistaa sen käytön aktiivisena komponenttina tai tukiaineena useissa katalyyttisissä reaktioissa. Aktiivisena tukiaineena ceriaa voidaan käyttää useissa katalyyttisissä reaktioissa, kuten hiilimonoksidin (CO) hapettamisessa, typpioksidin (NO) pelkistyksessä, vesikaasun siirtoreaktiossa ja reformointireaktioissa. Eniten ceriaa käytetään CO:n hapetuksessa, sillä se parantaa katalyyttien hapenvarastointikykyä ja tehostaa matalan lämpötilan aktiivisuutta.¹⁷

Suuren pinta-alan omaavan tukiaineen tarkoitus on saada aikaan aktiivisen aineen optimaalinen dispersio (leviäminen) ja suojata katalyyttiä sintraantumiselta. Tukiaineena käytettävän cerian tärkeitä ominaisuuksia ovat hydrofobisuus, korkea hapenvarastointikyky ja hyvät hapetuspelkistysominaisuudet. CVOC-yhdisteitä hapetettaessa, ongelmaksi saattaa tulla kloorin aiheuttama katalyytin deaktivoituminen HCl:n tai Cl₂:n voimakkaasta adsorboitumisesta johtuen.¹⁸

Katalyytiltä yleisesti vaadittavia ominaisuuksia ovat korkea aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus. Katalyytin aktiivisuus tarkoittaa sen kykyä nopeuttaa katalysoitavaa reaktiota alentamalla reaktion aktivoitumisenergiaa. Aktiivisuutta mitataan konversiolla, missä tarkastellaan sitä, kuinka paljon reaktion lähtötuotteista kuluu reaktion tuotteiden muodostukseen. Yleensä katalyytin aktiivisuutta tutkitaan syttymiskokeella, missä aktiivisuutta kuvataan seuraamalla tutkittavan yhdisteen konversiota lämpötilan suhteen tietyissä koeolosuhteissa. Katalyytin syttymiskokeesta saatavaa kuvaaja kutsutaan syttymiskäyräksi. Konversiolämpötiloja T₅₀ ja T₉₀, eli lämpötiloja, joissa saavutetaan yhdisteen 50 % ja 90 % konversio, käytetään katalyyttien reaktiivisuuden kuvaamiseen toistensa suhteen.¹⁴

Katalyytin selektiivisyys kuvaa kuinka hyvin katalyytti parantaa katalysoitavan reaktion haluttujen lopputuotteiden muodostumista ja sen kykyä minimoida reaktiossa ei-haluttujen tuotteiden muodostumista. Katalyytin stabiilisuus kuvaa kuinka hyvin katalyytti säilyttää aktiivisuutensa reaktiossa ajan kuluessa. Katalyytin stabiilisuutta tutkitaan stabiilisuuskokeella, missä reaktion lähtöaineita syötetään reaktoriin tutkittavissa olosuhteissa, kuten tutkittavassa lämpötilassa, ja reaktorista poistuvien tuotteiden pitoisuudet analysoidaan. Stabiilisuuskokeesta saaduista tuotteiden pitoisuuksista tai lähtöaineiden konversioista voidaan tehdä kuvaaja, missä ne esitetään ajan suhteen. Tästä kuvaajasta pystytään arvioimaan katalyytin stabiilisuutta tutkitulla aikavälillä sen mukaan, että säilyykö katalyytin aktiivisuus vai muuttuuko se ajan kuluessa.

2.2. Katalyyttien deaktivoituminen

Katalyytti on materiaali, joka laskee toivotun kemiallisen reaktion aktivoitumisenergiaa ja ideaalisessa tapauksessa katalyytti ei itse kulu kyseisessä reaktiossa. Todellisissa tapauksissa katalyyttien aktiivisuus ja/tai selektiivisyys kemiallisessa reaktiossa laskee, mitä kutsutaan katalyytin deaktivoitumiseksi.¹⁹ Tärkeitä katalyytin deaktivoitumista kuvaavia parametrejä on esitetty taulukossa 1.²⁰ Katalyytin deaktivoituminen tapahtuu erilaisilla tavoilla, jotka voidaan jakaa kolmeen eri tyyppiin:^{20,21}

1. kemiallinen deaktivoituminen,
2. terminen deaktivoituminen ja
3. mekaaninen deaktivoituminen.

Nämä deaktivoitumistyytit voivat esiintyä yksin tai yhdessä toisten deaktivoitumistyyppien kanssa. Katalyyttien deaktivoitumistyytit voidaan myös jakaa eri tavalla viiteen ryhmään seuraavasti:¹⁹

1. myrkyttyminen,
2. likaantuminen,
3. terminen kulumisen,
4. mekaaninen deaktivoituminen sekä
5. korroosio ja kiinteän aineen uuttuminen (leaching).

Tässä kirjallisuustutkimuksessa tarkastellaan ensimmäistä tapaa jakaa katalyyttien deaktivoituminen kolmeen ryhmään.

Katalyyttien deaktivoitumisen ennaltaehkäisy on yleensä helpompaa kuin deaktivoituneen katalyytin uudelleenaktivointi tai regenerointi. Monet myrkyt ja likaajat voidaan poistaa syöttestä suojapetien (guard bed), pesurien (scrubbers) ja/tai suodattimien avulla. Likaantumista sekä termistä ja kemiallista deaktivoitumista voidaan vähentää huolellisella reaktio-olosuhteiden säätämällä, kuten lämpötilan laskemisella sintraantumisen vähentämiseksi tai lisäämällä syötteesen vesihöyryä, happea tai vetyä hiilen muodostumisen vähentämiseksi. Mekaanista kulumista voidaan vähentää lisäämällä deaktivoitumiselle alttiiseen katalyyttimateriaalin tukiainetta tai promoottoria, joka vähentää kyseistä deaktivoitumista.²¹

Taulukko 1. Tärkeitä myrkyttymistä kuvaavia parametrejä.^{20,21}

Parametri	Määritelmä
Aktiivisuus (a)	Reaktionopeus ajan hetkellä t suhteessa reaktionopeuteen ajan hetkellä t = 0.
Alttius (σ) (Susceptibility)	Aktiivisuuden ja myrkkykonsentraation suhteen piirretyn käyrän negatiivinen kulmakerroin ($\sigma = (a - 1)/C(t)$); katalyytin herkkyyden mitta kyseessä olevalle myrkylle.
Myrkyllisyys	Kyseessä olevan katalyytin alttius kyseessä olevalle myrkylle suhteessa toiseen myrkkyyden.
Kestävyys (Resistance)	Käänteinen deaktivoitumisnopeus; ominaisuus, joka määrittää kuinka nopeasti katalyytti deaktivoituu.
Sietokyky (a(Csat))	Katalyytin aktiivisuus myrkyllisen kyllästymisen peittoasteessa (Activity of the catalyst at saturation coverage) (joidenkin katalyyttien aktiivisuus on olematon myrkyllisen kyllästymisen peittoasteessa).

Kemialliseen deaktivoitumiseen kuuluvat myrkyttyminen, höyry-kiinteä ja kiinteä-kiinteä reaktiot. Inhibitio eroaa myrkyttymisestä siinä, että sen aiheuttaa heikko adsorptio katalyytin pinnalle ja sen aiheuttama aktiivisuuden lasku on yleensä palautuvaa. Myrkyttyminen on seurausta voimakkaasta adsorptiosta katalyytin aktiivisiin paikkoihin, mikä johtaa aktiivisuuden laskuun. Aktiivisen paikan tukkimisen lisäksi myrkyllisyys voi heikentää aktiivisen paikan aktiivisuutta muuttamalla sen elektronisia ominaisuuksia.²²

Terminen deaktivoituminen sisältää katalyytin termisen kulumisen ja sintraantumisen. Sintraantuminen voi tapahtua metallille tai tukiaineelle.²² Katalyytin terminen deaktivoituminen johtuu katalyytin pinta-alan menetyksestä katalyyttifaasin kidekasvun seurauksena ja/tai tukiaineen pinta-alan menetyksestä tukirakenteen romahtaessa ja katalyytin pinta-alan menetyksestä huokosten romahtaessa katalyytin aktiivisen faasin päälle. Edellä mainittua deaktivoitumista kutsutaan sintraantumiseksi. Sintraantuminen tapahtuu yleensä korkeissa lämpötiloissa ($T > 500 \text{ °C}$) ja tavallisesti vesihöyry kiihdyttää sen vaikutusta.²¹

Mekaaniseen deaktivoitumiseen kuuluvat katalyytin likaantuminen ja kulumisen/murskaantuminen. Likaantumisen katalyytin pinnalle kertyy hiukkasia, jotka aiheuttavat aktiivisuuden laskun tukkimalla aktiivisia paikkoja ja/tai huokosia. Tärkein esimerkki likaantumisesta on hiilen muodostus.²¹

Yksinkertaisimmassa tapauksessa katalyytin aktiivisuus on suhteessa katalyytissä esiintyvien aktiivisten paikkojen määrään

$$k_{\text{obs}} = N_T k_{\text{intr}} \eta, \quad (1)$$

missä k_{obs} on k_{intr} ovat havaittu ja luontainen reaktion nopeusvakio, N_T on aktiivisten paikkojen kokonaismäärä ja η on tehokkuuskerroin. Täten katalyytin deaktivoituminen voi tapahtua kolmella tavalla: (1) aktiivisten paikkojen määrä katalyytissä vähenee (N_T laskee), (2) aktiivisten paikkojen laatu huononee (k_{intr} laskee) ja/tai (3) reaktioaineiden pääsy aktiivisiin paikkoihin heikentyy (η laskee). Katalyytin myrkyttyminen vähentää aktiivisia paikkoja seuraavasti:

$$N_T = N_T(1-\alpha), \quad (2)$$

missä α on myrkyttyneiden paikkojen suhteellinen osuus. Myrkkymolekyylien voimakas adsorptio katalyytin pintaan voi johtaa siihen, että katalyytin aktiivipaikat peittyvät pääasiassa myrkkymolekyyilleillä, jolloin katalyytti deaktivoituu aktiivisiin paikkoihin pääsyn heikentymisestä johtuen (η laskee, yhtälö 1). Katalyytin aktiiviset paikat voivat menettää aktiivisuuttaan kemiallisten faasimuutosten kautta höyry-kiinteä ja kiinteä-kiinteä reaktioiden seurauksena, mikä johtaa katalyytin luontaisen reaktion nopeusvakion laskuun. Höyry-kiinteä ja kiinteä-kiinteä reaktioiden aiheuttama kemiallinen deaktivoituminen eroaa myrkyttymisestä sillä, että niissä aktiivisuuden menetys on seurausta uuden inaktiivisen faasin muodostumisesta toisin kuin myrkyttymisessä, missä katalyytti menettää aktiivisuutta myrkkymolekyylien adsorboituessa aktiivisiin paikkoihin. Sintraantuminen ja likaantuminen voivat vähentää aktiivisia paikkoja tukkimalla niitä ja/tai heikentää pääsyä niihin tukkimalla katalyytin huokosia. Yleensä likaantuminen ja sintraantuminen eivät vaikuta katalyytin luontaiseen reaktion nopeusvakioon.^{19,21}

Myrkyttymisen aiheuttama deaktivoituminen voi olla palautuvaa tai palautumatonta. Kiinteän katalyyttimateriaalin nestefaasiin uuttumisesta aiheutuva deaktivoituminen on usein palautuvaa. Likaantumisen aiheuttama aktiivisuuden väheneminen on usein regeneroitavissa. Sintraantumisen aiheuttama deaktivoituminen on usein palautumaton. Mekaanisessa deaktivoitumisessa katalyyttimateriaalia menetetään kulumisen seurauksena tai katalyytti menettää pinta-alaa murskaantumisen seurauksena, mistä johtuen mekaaninen deaktivoituminen on palautumatonta.¹⁹

2.3. Nanomateriaalien määritelmä

Nanohiukkaset ovat hiukkasia, joiden halkaisija on alle 100 nm. Nanomateriaalit ovat materiaaleja, joiden vähintään yksi dimensio on nanomittaskaalassa (1–100 nm). Nanomateriaalit voidaan jakaa eri ryhmiin niiden dimensioiden perusteella. Kun nanohiukkasten kaikki dimensiot ovat alle 100 nm, voidaan luokitella 0D (zero dimensional) nanomateriaaleiksi. Esimerkkejä 0D nanomateriaaleista ovat mm. kvanttipisteet (quantum dots), nanoklusterit ja nanopallot. Nanomateriaalit, joilla kaksi

dimensiota on nanoskaalassa ja yksi dimensio makroskaalassa (>100 nm), luokitellaan 1D nanomateriaaleiksi. Esimerkkejä 1D nanomateriaaleista ovat nanoputket, nanosauvat (nanokepit, nanorods), nanojohdot ja nanonauhat. Nanomateriaalit, joiden yksi dimensio on nanoskaalassa ja kaksi muuta makroskaalassa, luokitellaan 2D nanomateriaaleiksi. Esimerkkejä 2D nanomateriaaleista ovat nanolevyt ja nanovyöt. 3D nanomateriaaleiksi luokitellaan nanomateriaalit, joiden kaikki dimensiot ovat nanoskaalaa suurempia. Tällainen 3D nanomateriaali koostuu nanoskaalassa olevista osista, jotka muodostavat isomman bulkkimateriaalin. Esimerkkejä 3D nanomateriaaleista ovat yhteen pakkautuneet nanoputket, nanosauvat tai nanojohdot, joiden kerrokset muodostavat isomman rakenteen. Yhteisymmärrys siitä ovatko 3D nanomateriaalit oikeita nanomateriaaleja vaihtelee.²³

3. CERIAN NANOMATERIAALIT

Cerian erityinen elektronikonfiguraatio ja rakenteelliset ominaisuudet mahdollistavat cerian ja siihen pohjautuvien katalyyttien monet käytännön sovellukset. Ceriakatalyyttien sovelluskohteita ovat kolmitoimikatalyytit (three-way catalysts, TWC), diesel moottorien katalysaattorit, kiinteäoksidi polttokennot (solid oxide fuel cells, SOFCs), protonin vaihtomembraani polttokennot (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs), reformointireaktiot, kuten höyryreformointi, kuiva reformointi ja autoterminen reformointi, vesikaasun siirtoreaktio (water-gas-shift, WSG), CO:n pienpitoisuuksien hapettaminen (preferential oxidation), VOC-yhdisteiden hapettaminen, dehalogenointi, osittainen hydraus, valokatalyyysi, termokemiallinen veden hajotus vedyn tuottamiseksi, orgaanisen kemian reaktiot, lääketieteen sovellukset ja muut.²⁴ Tärkeimmät cerian katalyyttiseen toimintaan vaikuttavat ominaisuudet ovat:

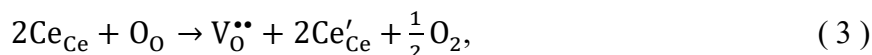
1. Ce^{3+} ja Ce^{4+} hapetuspelkistyspari,
2. ulkopinnan kiderakenne,
3. happivakanssit ja
4. happoemäsominaisuudet.

Viime vuosikymmenen tutkimus on erityisesti keskittynyt cerian nanomateriaaleihin, joiden fysikokemialliset ominaisuudet eroavat cerian bulkkimateriaalista.

3.1. Cerian rakenteelliset ominaisuudet

Cerium esiintyy hapetusluvulla 3+ ja 4+ ja niitä vastaavat oksidien rakenteet ovat Ce_2O_3 ja CeO_2 . Gibbsin energiat näille rakenteille ovat vastaavasti $\Delta G^0_{298} = -1796$ ja -1089 kJ mol⁻¹. CeO_2 omaa kuutioimaisen fluoriitin kiderakenteen toisin kuin Ce_2O_3 , jonka kiderakenne on heksagoninen. CeO_2 :n hilaparametri $a = 5,41134$ Å ja sen avaruusryhmä on $Fm\bar{3}m$. CeO_2 :n kiderakenne on pintakeskinen kuutiollinen (face-centered cubic, fcc). Tässä rakenteessa kahdeksan läheistä happi anionia koordinoituu jokaiseen ceriumkationiin kuution kulmissa ja jokainen happianioni koordinoituu neljään ceriumkationiin muodostaen tetraedrin. CeO_2 :n alkeiskopin Ce-kationien muodostaman häkin keskellä neljä happianionia muodostavat pienemmän kuution.²⁵ Cerian kyky pelkistyä Ce(IV):stä Ce(III):ksi ja hapettua takaisin Ce(IV):ksi mahdollistaa cerian ja ceriapohjaisten yhdisteiden käytön aktiivisena osana katalyyttistä hapettamista mm. pakokaasujen käsittelyssä, hiilivetyjen reformoinnissa ja vesikaasusiirtoreaktiossa. Tätä hapettumis-pelkistymis ominaisuutta kutsutaan hapenvarastointikyvyksi (oxygen storage capacity, OSC) ja se liittyy reaktiivisiin

happispesieksiin ja helpoiten saavilla olevaan happiatomeihin. Hapenvarastointikykyä voidaan mitata tutkimalla muodostuvan CO₂:n määrää suhteessa CO tai O₂:n kulutukseen.²⁶ Ei stoikiometrinen CeO_{2-x} muodostuu hapen vapautuessa Ce(IV):n pelkistyessä Ce(III):ksi, jolloin kiderakenteeseen muodostuu happivakansseja. Happivakanssin muodostumisreaktio Kröger–Vink-merkinnällä (Kröger–Vink notation) esitettynä on:



missä Ce_{Ce} on Ce(IV) ioni Ce:n hilapaikassa, O_O on O²⁻ ioni O:n hilapaikassa, Ce'_{Ce} on Ce(III) ioni Ce:n hilapaikassa ja V_O^{••} on neutraali happivakanssipaikka. Happivakanssit ovat reaktiivisia paikkoja, jotka voivat mahdollistaa hapetusreaktiot ja niillä on tärkeä osa hapenvarastointikyvyyssä.^{24,27}

CVOC-yhdisteiden katalyyttinen hapetus tapahtuu Mars-van Krevelen mekanismilla, minkä mukaan adsorboitunut CVOC-molekyyli hapettuu cerian pinnan hilahapen avulla ja hapettuneet tuotteet desorboituvat, jolloin katalyytin pintaan muodostuu happivakansseja, jotka happikaasu uudelleen hapettaa. Cerian pinnan happivakanssien ja hapen liikkuvuuden lisääminen ovat tärkeitä kehitettäviä ominaisuuksia suunniteltaessa VOC-yhdisteiden hapettamista. Muita tärkeitä cerian nanokatalyyttimateriaalien ominaisuuksia ovat spesifinen pinta-ala ja muoto, joista jälkimmäinen vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen riippuen siitä minkä tyyppinen katalyytin paljastunut ulkopinta on. VOC-yhdisteiden hapetuksessa käytettäviä erityyppisiä ceriakatalyyttejä ovat mm. cerian nanorakenteet, cerian ja metallioksidien sekoitteet ja jalometallit ceriatukiaineessa.²⁸

Kehittyneet synteesisen menetelmät mahdollistavat geometrisesti ja kooltaan hyvin tarkasti määriteltujen cerian nanorakenteiden valmistamisen. Cerian nanopartikkelit omaavat korkeamman hapenvarastointikyvyn kuin tyypilliset katalyytit. Tutkimukset ovat osoittaneet cerian nanorakenteiden reaktiivisuuden riippuvan ulkopinnan kidefaaseista. Cerian nanorakenteiden ulkopintojen kidefaasien erityyppiset virheet vaikuttavat VOC-yhdisteiden adsorptioon ja tämän lisäksi muodostuviin hapetustuotteisiin. Cerian nanorakenteiden ulkopinnan atomien järjestäytyminen ja virheet vaikuttavat hapen adsorptio- ja desorptioprosesseihin, liukenemiseen ja varastoitumiseen bulkkikiteessä. Taulukkoon 2 on kerätty CeO₂:n yleisimpien pintojen ominaisuuksia. Happivakanssien muodostuminen on helpointa CeO₂:n (110) kidetason pinnalla, seuraavaksi helpointa CeO₂:n (100) pinnalla ja vaikeinta CeO₂:n (111) pinnalla, kuten nähdään happivakanssin vaatimasta muodostumisenergiasta taulukosta 2. CeO₂:n pintojen katalyyttinen aktiivisuus on vastaavassa järjestyksessä (110) > (100) > (111). CeO₂:n pintojen stabiilisuusjärjestys on (111) > (110) > (100).²⁹ Pintojen stabiilisuusjärjestystä voidaan perustella niiden pintaenergian perusteella. Tutkimusten perusteella CeO₂:n (111) pinnalla on vähiten happivakansseja ja se on vähemmän aktiivinen kuin CeO₂ (100) ja CeO₂ (110) pinnat VOC-yhdisteiden hapetuksessa. CeO₂:n

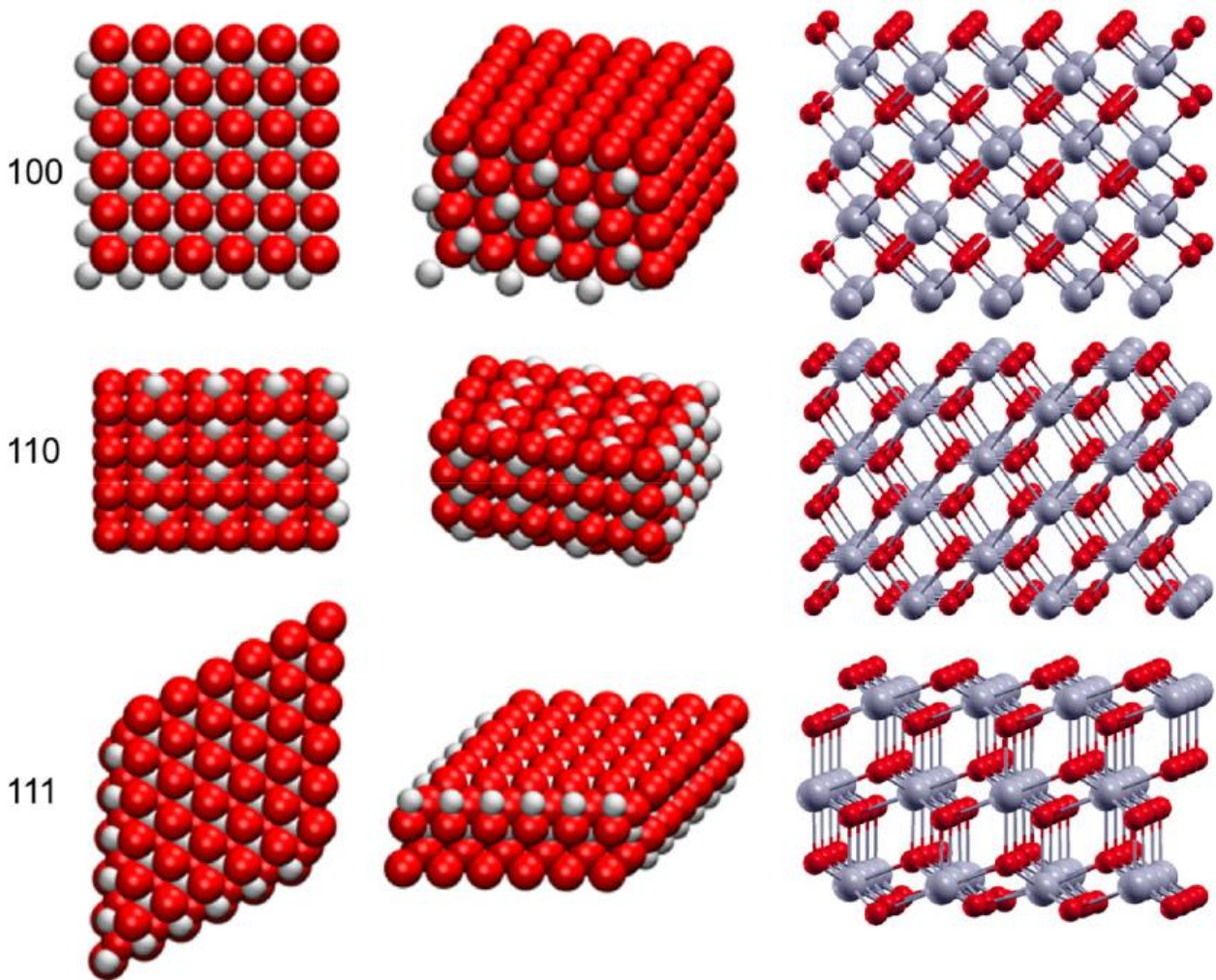
nanopartikkelien on myös havaittu pakkautuvan siten, että saman tyyppiset pinnat ovat vastakkain, kuten (111) ja (111) tai (200) ja (200), jolloin niiden välinen pintaenergia minimoituu.²⁵ CeO₂:n (111), (110) ja (100) pinnat on havainnollistettu kuvassa 2.²⁷

Taulukko 2. Yleisimpien CeO₂ pintojen ominaisuuksia.²⁷

	111	110	100
Koordinaatioluku	O(3), Ce(7)	O(3), Ce(6)	O(2), Ce(6)
Saturoimattomat koordinaatio paikat	O(1), Ce(1)	O(2), Ce(3)	O(2), Ce(2)
Pintaenergia (eV) ^a	0,69 (0,68)	1,26 (1,01)	2,05 (1,41)
Happivakanssin muodostumisenergia (eV) ^b	2,60	1,99	2,27

^a Relaksoituneen ja (relaksoitumattoman) pintaenergian arvot tiheysfunktionaaliteoria laskuista.³⁰

^b Happivakanssin muodostumisenergia laskettu tiheysfunktionaaliteorian ja paikan päällä tapahtuvan Coulomb-vuorovaikutuksen korjauksen avulla.³¹



Kuva 2. $\text{CeO}_{2:n}$ (100), (110) ja (111) pinnat päältä, sivusta ja perspektiivinäkymästä. Cerium-ionit ovat harmaina palloina ja happi-ionit punaisina palloina. Uudelleen painettu luvalla kirjallisuusviitteestä²⁷. Tekijänoikeus 2017 American Chemical Society.

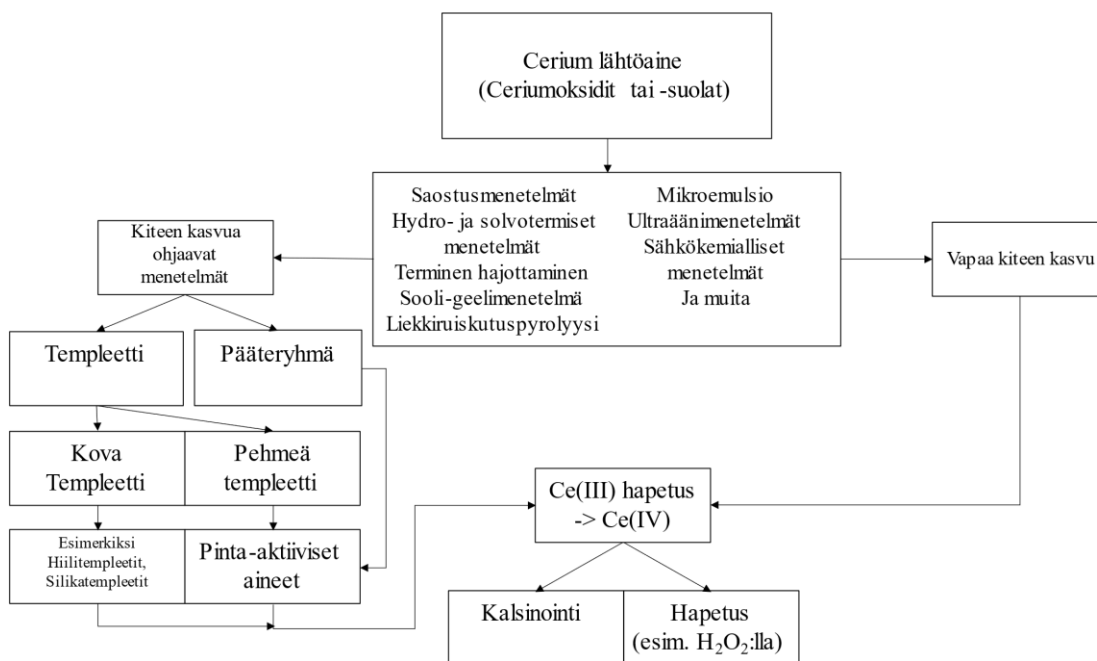
3.2. Cerian nanorakenteet

$\text{CeO}_{2:n}$ nanorakenteiden synteesi voidaan jakaa neljään seuraavaan vaiheeseen:

1. välituotteiden valmistus,
2. välituotteiden muokkaus,
3. välituotteiden hapetus oksideiksi ja
4. oksidituotteiden muokkaus.

Välituotteiden valmistus alkaa lähtöaineiden, joita ovat mm. erilaiset Ce-suolat tai Ce-oksidit, ja synteesimenetelmän valinnalla. Synteesimenetelmät voidaan jakaa kiteen kasvua rajoittaviin menetelmiin ja vapaan kiteen kasvun menetelmiin. Monesti välituotteena saadaan erilaisia $\text{Ce}^{3+:n}$ ja muiden reaktioaineiden yhdisteitä tai seoksia, jotka voidaan puhdistaa ja hapettaa $\text{CeO}_{2:n}$

nanorakenteiksi kalsinoimalla tai esim. hapettamalla vetyperoksidilla (H_2O_2)^{32,33,34,35}. On myös mahdollista tuottaa CeO_2 :a suoraan esim. hydrotermisellä käsittelyllä.³⁶ CeO_2 :n nanomateriaalien synteesin yksinkertaistettu kaavio on esitetty kuvassa 3, jossa CeO_2 :n nanomateriaalien synteesi on jaettu kiteen kasvun mukaan ohjattuun ja vapaaseen kiteenkasvuun. Muita tapoja esittää CeO_2 :n nanomateriaalien synteesi ovat esimerkiksi synteesimenetelmien jako kemiallisiin ja fysikaalisiin menetelmiin ja niiden eri muuttujiin³⁷, synteesimenetelmien esittely muodostumismekanismien¹⁷ tai tuotteiden ominaisuuksien, kuten morfologian³⁸ mukaan. CeO_2 :n nanorakenteiden synteesissä on tärkeää huomioida tuotepartikkelien muoto, koko ja niiden ulkopintojen tyypit, sillä niillä kaikilla on vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen ja tehokkuuteen. Synteesimenetelmän muuttujia säätämällä voidaan vaikuttaa kiteen kasvuun ja ohjata sitä haluttuun lopputuotteeseen. CeO_2 :n nanomateriaalien synteesin lopputulokseen vaikuttavia muuttujia ovat mm. reaktioaika, lämpötila, paine, valittu lähtöaine ja sen määrä, käytetty liuotin, pinta-aktiivisen aineen käyttö, pH, ikääntymisaika ja -lämpötila sekä kalsinointiaika ja -lämpötila. CeO_2 :n nanomateriaalien synteesissä käytettyjä yleisesti käytettyjä menetelmiä ovat saostus^{33,39}, sooli-geelimenetelmä^{40,41}, hydro- ja solvotermiset menetelmät^{35,42,43,44,45,46,47} sekä sähkökemialliset menetelmät^{48,49}. Muita CeO_2 :n nanomateriaalien synteesimenetelmiä ovat mm. mikroaltoaavustettusynteesi^{50,51}, ultraäänimenetelmät^{52,53}, kemiallinen kaasufaasipinnoitus^{54,55}, liekkiruiskutuspyrolyysi^{56,57}, superkriittinen hydroterminen synteesi^{58,59,60} ja emulsio^{32,61}. Lopullinen CeO_2 :n nanomateriaalisynteesi voi vaatia useamman menetelmän käyttöä yhdessä.^{17,62}



Kuva 3. Kaavio CeO_2 :n nanomateriaalien synteesistä.

0D monikulmio CeO_2 :n nanorakenteet ovat kohtuullisen yksinkertaisia valmistaa esim. saostamalla emäksillä, kuten natriumhydroksidilla ($NaOH$)³³, urealla ($CO(NH_2)_2$)³⁹ tai ammoniakilla (NH_3)⁶³. Ceriumoksidit ja ceriumkarbonaatti ovat veteen liukenemattomia, kun taas ceriumkloridi ja ceriumnitraatti ovat vesiliukoisia ceriumsuoloja. Ceriumyhdisteiden eroja vesiliukoisuudessa voidaan hyödyntää saostuksessa, esimerkiksi saostamalla ceriumkarbonaattia ammoniumvetykarbonaatilla ceriumnitraatin vesiliuoksesta.⁶⁴ Nanorakenteet, joissa yksi tai useampi pituusdimensio on nanomittaskaalaa suurempia, vaativat tarkkaa reaktio-olosuhteiden hallintaa, jotta kiteiden kasvua voidaan ohjata haluttuun suuntaan. Kiteiden kasvua ohjataan tavallisesti käyttämällä pääteryhmää (capping agent) tai templettimenetelmää. Pääteryhmää käyttämällä voidaan nanopartikkelien kokoa säätää estämällä niiden aggregoitumista, jolloin saadaan muodostettua pienempiä nanopartikkeleita. Lisäksi sillä voidaan estää liian pienten kiteiden saostuminen. Pääteryhmällä voidaan myös ohjata kiteenkasvua haluttuun suuntaa, jos se adsorboituu cerian pinnoille spesifisesti. Templettimenetelmät voidaan jakaa pehmeisiin ja koviin menetelmiin, joista ensimmäiset perustuvat kiteen kasvun rajoittamiseen Ostwaldin kypsymisen kautta ja jälkimmäiset kiteen kasvun rajoittamiseen tilallisesti. Kovat templettimenetelmät koostuvat kahdesta vaiheesta, joista ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan Ce^{3+} välituotteiden ja templeetin sekoite ja seuraavassa vaiheessa templeetti poistetaan ja Ce^{3+} hapetetaan Ce^{4+} :ksi. Kovia templeettejä ovat esimerkiksi hiilinanoputket⁶⁵ ja piioksit⁴⁵. Pehmeitä templeettejä ovat pinta-aktiiviset aineet, kuten polyvinyyli pyrrolidoni (PVP)⁴². Yleisimpiä kovia ja pehmeitä templeettejä on listattu taulukkoon 3.

24,17

Taulukko 3. Yleisesti käytettyjä kovia ja pehmeitä templeettejä.¹⁷

Kovat templeetit	Pehmeät templeetit
Hiilinanoputket	Polyvinyyli pyrrolidoni
Polyakryyliamidit	Setrimoniumbromidi
ZnO nanosauvat	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
polystyreenipallot	Glykoli
SiO ₂ pallot	Polyetyleeniglykoli
Hiilipallot	Bentsyylialkoholi
Anodinen alumina ⁶⁶	Peretikkahappo

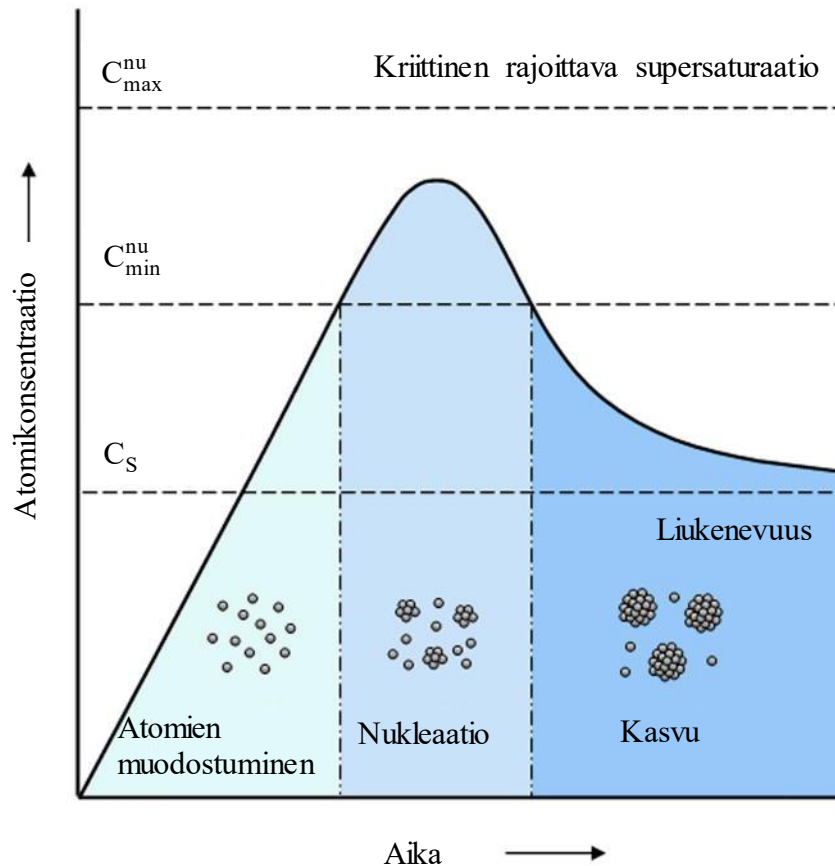
3.3. Cerian nanorakenteen muotoon vaikuttavat mekanismit

Nanometallikiteiden kiteytymisprosessi alkaa nukleaatiosta eli ytimen muodostumisesta. Nukleaatiossa tarvittavat aineosat ovat atomeja, jotka tavallisesti saadaan hajottamalla lähtöaineena toimivasta yhdisteestä tai pelkistämällä sitä nollavalenssisten atomien muodostamiseksi. Nukleaatio on hyvin pienen mittakaavan tapahtuma, missä muutamat atomit tai ionit muodostavat pienikokoisia klustereita. Koska nukleaatio tapahtuu atomitasolla, on sen suora havainnointi erittäin vaikeaa, sillä kun kiteet ovat havaittavissa elektronimikroskooppilla on kiteenkasvu ohittanut nukleaatiovaiheen. Nukleaation suoran seuraamisen vaikeuden takia on kehitetty vaihtoehtoisia tapoja sen tutkimiseksi, kuten teoreettiset mallit, suurempien kolloidisten partikkelien käyttö nukleaation mallikappaleina, tasaisilla atomipinnoilla tapahtuvan nukleaation tutkiminen kehittyneillä elektronimikroskooppimenetelmillä, kuten scanning probe microscopy (SPM), ja tarkasti määritellyn atomimäärän omaavien metalliklustereiden valmistaminen ja niiden kiteyttäminen suuremmiksi kiteiksi röntgenkristallografisten tutkimusten tekemiseksi.⁶⁷

Koska kiteenkasvulla on tärkeä merkitys CeO₂:n nanomateriaalien synteessin lopputuotteen morfologiaan ja paljastuneiden ulkopintojen kideetasoihin, esitellään seuraavissa kappaleissa muutamia kiteenkasvua kuvaavia mekanismeja.

3.3.1. LaMer-mekanismi

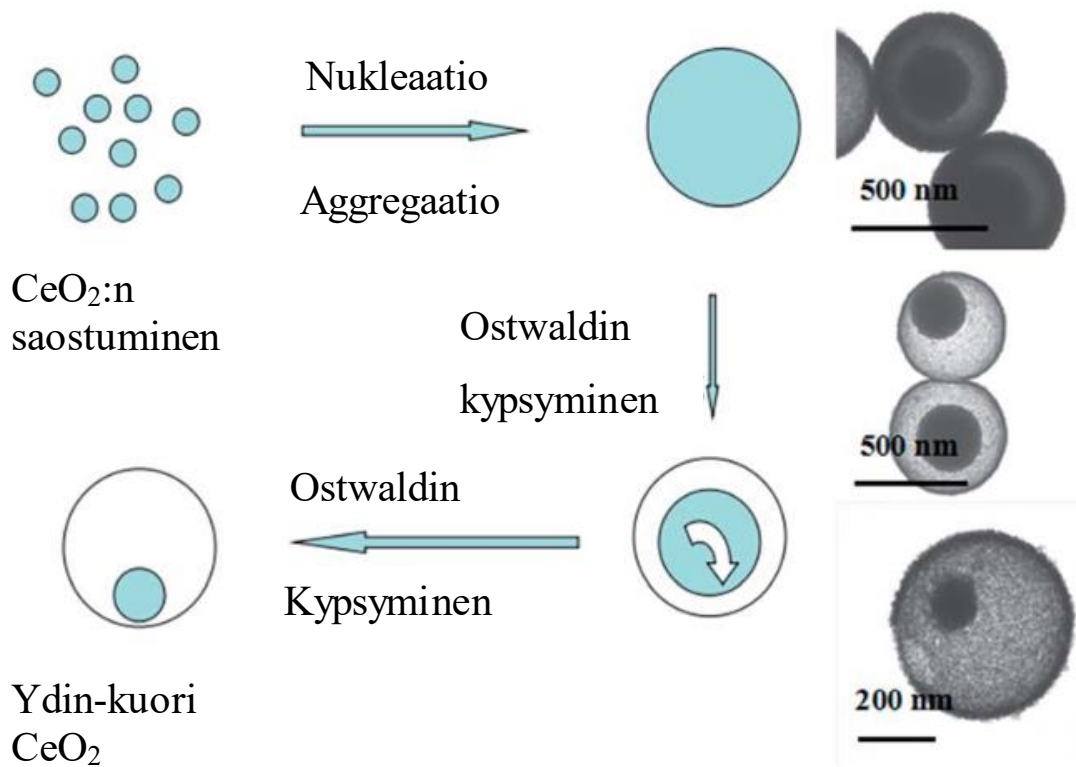
LaMer ja Dinegar⁶⁸ ehdottivat vuonna 1950 mekanisme lähtöainetta hajottamalla muodostettujen atomien nukleaatiolle ja kiteenkasvulle. LaMer-mekanismi on kiteenkasvua kuvaava vaiheittainen teoria, jossa ensimmäisessä vaiheessa liuoksen atomien konsentraatio kasvaa monomeerien määrän lisääntyessä liuoksessa. Toisessa vaiheessa, kun liuoksen konsentraatio ylittää nukleaation vaatiman alarajan (C_{\min}^{nu} , kuva 3), alkaa äkillinen nukleaatio. Nukleaation edessä monomeerien määrä liuoksessa vähenee muodostuneiden klustereiden kasvaessa ja kolmantena vaiheena alkaa kiteytyminen klusterien saavuttaessa kriittisen koon. LaMer mekanismi atomien konsentraation ja ajan suhteen kolmessa eri vaiheessa on havainnollistettu kuvassa 4.⁶⁷



Kuva 4. Atomien konsentraatio ajan suhteen ja vaiheittainen kiteenkasvumekanismi, joka koostuu atomien muodostumisesta, nukleaatiosta ja monomeerien muodostamien klustereiden kasvusta. Mukailten luvalla kirjallisuusviitteestä⁶⁷. Tekijänoikeus 2009 John Wiley and Sons.

3.3.2. Ostwaldin kypsyminen

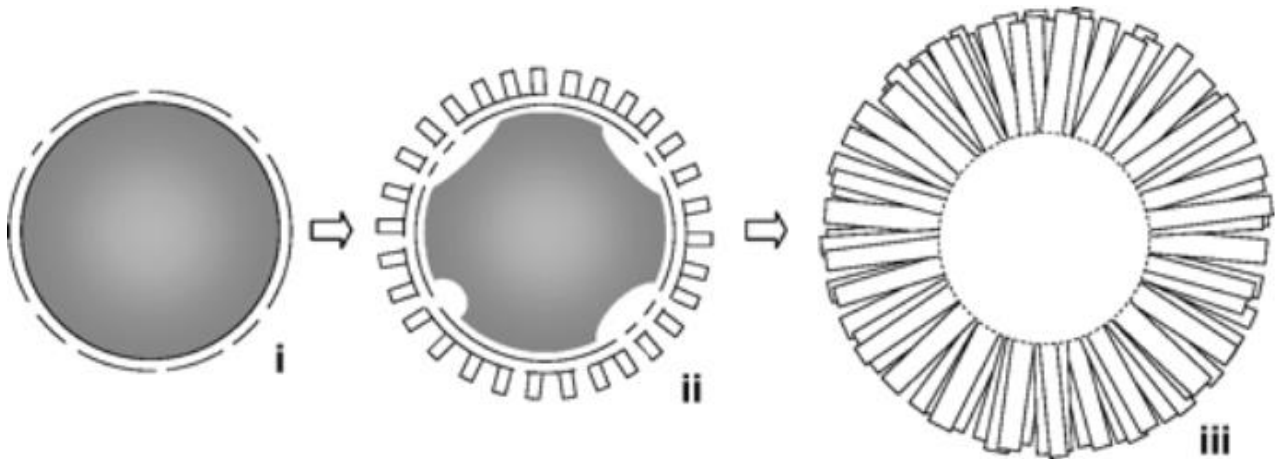
Ostwaldin kypsyminen on kiteenkasvu mekanismi, missä isot kiteet kasvavat, pienten helpommin liukenevien kiteiden liuetessa liuottimeen. Ostwaldin kypsyminen tapahtuu kiteenkasvu- tai ikääntymisvaiheessa, ja se johtaa pienten kiteiden häviämiseen luoksessa isompien kiteiden kasvun kustannuksella. Käänteinen Ostwaldin kypsyminen, eli tapaus missä suuret liukenevat muodostaen pienempiä kiteitä on digestive ripening.⁶⁹ Pehmeiden templettimenetelmien kiteenkasvu tapahtuu usein Ostwaldin kypsymisen kautta. Ostwaldin kypsymisen kautta valmistettuja CeO_2 :n nanorakenteita ovat esimerkiksi nanopallot, ontot nanopallot ja ydin-kuorirakenteet. Kuvassa 5³⁵ on esitetty nanokoon CeO_2 :n ydin-kuorirakenteen muodostuminen, jossa nukleaation ja aggregaation kautta muodostuu nanopallo, jonka morfologia muuttuu Ostwaldin kypsymisen kautta ydin-kuorirakenteeksi.^{70,71}



Kuva 5. CeO₂:n ydin-kuorinanorakenteen muodostumismekanismi. Mukailien luvalla kirjallisuusviitteestä³⁵. Tekijänoikeus 2014 Royal Society of Chemistry.

3.3.3. Kirkendall-efekti

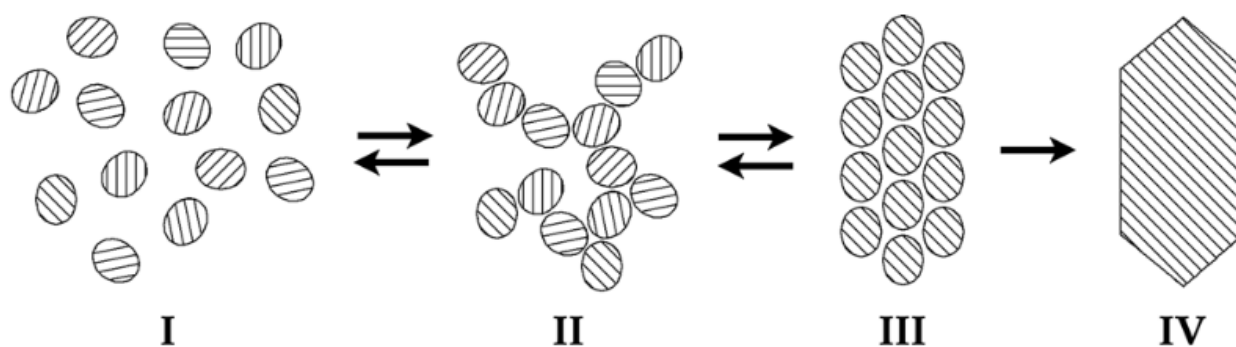
Kirkendall-efekti on diffuusiotyyppi, jossa erityyppisten metallipintojen välillä tapahtuu atomitaso diffuusiota niitä lämmitettäessä. Diffuusio-*parin* alemman sulamispisteen metallin puolelle muodostuu huokosia diffuusion seurauksena. Kirkendall-efektin tuottamat huokokset ovat yleisesti ei haluttu ilmiö metalliseoksissa ja -juotteissa. Onttoja nanorakenteita valmistettaessa Kirkendall-efekti on kuitenkin hyödyllinen ilmiö. Huokosten lisäksi diffuntoituva materiaali voi muodostaa nanorakenteita huokosen ympärille, kuten nanosauvoja tai -levyjä. Kuvassa 6⁷² on havainnollistettu sinkkioksidin ja metallisen sinkin Kirkendall-efektin kautta muodostuva ontto nanorakenne, jota ympäröivät ZnO nanosauvat.^{71,73}



Kuva 6. Kaaviokuva voikukkamaisten ZnO partikkelien muodostumisesta: (i) metallinen Zn (harmaa ydin), jonka pinnalla on oksidia (valkoinen kuori), (ii) muokattu Kirkendall-prosessi oksidipinnan läpi ja ZnO nukleaatio, (iii) Zn ytimen tyhjentyminen ja ZnO nanosauvojen kasvu. Uudelleen painettu luvalla kirjallisuusuutteesta⁷². Tekijänoikeus 2004 American Chemical Society.

3.3.4. Orientoitunut yhdistyminen ja yhteenkasvaminen

Orientoitunut yhdistyminen (oriented aggregation) on kiteenkasvun muoto, missä pienet nanokiteet aggregoituvat keskenään ja liikkuvat toistensa suhteen lopulta suuntautuen siten, että ne muodostavat suuremmat sekundäärinen kiteen. Orientoituneen yhdistymisen mekanismi on havainnollistettu kuvassa 7. Orientoituneen yhdistymisen ensimmäisessä vaiheessa pienet primääripartikkelit pakkautuvat löyhästi yhteen, muodostaen rakenteen, jossa yksittäiset primääripartikkelit voivat vapaasti uudelleen järjestäytyä toistensa suhteen Brownin liikkeen mukaisesti. Primääripartikkelien pakkautuminen on tässä vaihteessa palautuvaa. Kun rakenteen primääripartikkelit asennoituvat toistensa suhteen muodostaen samankaltaisen kristallografisen pinnan, partikkelien sijainti lukittuu ja muodostuu suuri sekundäärinen kide. Muodostunut sekundäärinen kide on palautumattomasti kiinnittynyt. Yhteenkasvaminen (coalescence) on hyvin samankaltainen kiteenkasvun muoto kuin orientoitunut yhdistyminen, mutta erona on, että yhteensulautumisessa partikkelien kiinnittyminen ei suosi tiettyä järjestäytymistä.^{74,75}



Kuva 7. Orientoituneen yhdistymisen mekanismin kaavakuva. Vaiheen (I) primääripartikkelit pakkautuvat löyhästi yhteen muodostaen ulkokehän komplekseja vastaavan yhdisteen (II). Satunnaisesti järjestäytyneet partikkelien yhdisteet kiertyvät ja järjestäytyvät uudelleen Brownin liikkeen mukaisesti, kunnes ne saavuttavat kristallografisen asennoitumisen (III). Tämän jälkeen partikkelit kiinnittyvät palautumattomasti muodostaen jatkuvan kiteen (IV). Uudelleen painettu luvalla kirjallisuusviitteestä⁷⁴. Tekijänoikeus 2014 Royal Society of Chemistry.

3.3.5. Finke–Watzky two step -mekanismi

Finke–Watzky two step -mekanismi kuvaa yhtä aikaa tapahtuvaa nukleaatiota ja kiteenkasvua. Tiivistettynä mekanismi koostuu kahdesta osasta, joista ensimmäinen on hidaskasvu ($k_1 \ll k_2$) jatkuva nukleaatio (yhtälö 4) ja toinen on nopea autokatalyyttinen pinnan kasvu (yhtälö 5).



Pinnan kasvu ei ole diffuusio ohjattu, kuten LaMer-mekanismissa, mutta nukleaatio vaatii silti kriittisen koon saavuttamisen.^{75,76}

3.3.6. Hiukkasensisäinen kasvu

Hiukkasensisäinen kasvu (intraparticle growth) on Peng ym.⁷⁷ kuvaama kiteenkasvumekanismi, jossa nukleaatiota seuraava kasvu tapahtuu monomeerien diffuusiosta nanokiteen pintaan. Hiukkasensisäinen kasvu vaatii erityiset olosuhteet, missä liuoksessa olevien monomeerien energia on pienempi kuin nanopartikkelin kidepintojen energia. Tästä seuraa korkea energisten kidepintojen

liukeneminen ja alhaisen energian kidepintojen kasvaminen, kunnes hiukkasten sisäinen diffuusio mahdollistuu.⁷⁵

3.4. Cerian nanomateriaalien synteesi

Seuraavaksi esitellään valittuja esimerkkejä CeO₂:n nanorakenteiden synteesimenetelmistä ja niitä esitellään erilaisten nanorakenteiden kautta aloittaen 0D nanomateriaaleista, joista siirrytään useamman nanoluokkaa suuremman pituusdimension nanomateriaaleihin. Lisäksi esimerkkeihin on valittu erityyppisiä synteesimenetelmiä, kiteenkasvumekanismia ja synteessin muuttujien vaikutuksia CeO₂ tuotteen morfologiaan. Tutkimukset cerian nanomateriaaleista sisältävät puhtaan cerian lisäksi tutkimuksia seostetuista ja sekoite cerioista, mutta nyt esitettävät esimerkit käsittelevät pääasiassa puhdasta ceriaa. Cerian nanorakenteiden synteesiä review-artikkeleissa ovat käsitelleet mm. Lin ja Chowdhury⁶², joiden artikkeli oli cerian 1D nanomateriaalien synteestistä ja sovelluksista, Zhang ym.¹⁷ käsitelivät cerian nanomateriaalien muoto-ohjattua synteesiä ja katalyyttisiä sovelluksia, Sun ym.⁷⁸ esittelivät cerian 1D ja huokoisiin nanomateriaaleihin liittyviä synteesitutkimuksia, ominaisuuksia ja sovelluksia, Yuan ym.⁷⁹ käsitelivät artikkelissaan ceriapohjaisten nanomateriaalien ohjattua synteesiä ja kokoonpanoa, Montini ym.²⁴ esittelivät cerian nanomateriaaleja ja niiden katalyyttisiä sovelluksia. Wu ym.³⁸ ovat käsitelleet artikkelissaan ceriapohjaisten nanokatalyyttien ominaisuuksien kokeellisia ja teoreettisia tutkimuksia, niiden synteesiä keskittyen erityisesti morfologian hallintaan, pinnan virheisiin ja rakenteen muokkaukseen sekä niiden sovelluksia katalyysissä.

3.4.1. Hydro- ja solvoterminen synteesi

Hydroterminen käsittely on katalyytin valmistuksen vaihe, jossa vielä liuoksessa oleva katalyytti ikäytetään tai kypsytetään matalassa lämpötilassa (<300°C). Käsittelyn aikana tapahtuviin reaktioihin vaikuttavia muuttujia ovat pH, lämpötila, paine, aika ja liuoksen konsentraatio. Hydrotermisessä synteessissä käytetään tavallisesti teräksistä paineastiaa eli autoklaavia, jossa reaktiolämpötila voidaan nostaa paineessa yli veden kiehumispisteen. Solvoterminen synteesi on hyvin samankaltainen kuin hydroterminen synteesi, mutta liuottimena käytetään veden sijasta muuta liuotinta. Koska solvotermisessä synteessissä on käytössä useampia vaihtoehtoja liuottimelle, voidaan siinä käyttää korkeampaa reaktiolämpötilaa valitsemalla korkean kiehumispisteen orgaaninen liuotin.^{38,80}

3.4.2. Terminen hajottaminen

Termisessä hajottamisessa eli termolyysissä yhdisteen kemiallisia sidoksia hajotetaan lämmittämällä (100–400 °C), jolloin muodostuu uusia yhdisteitä. Kun termisessä hajottamisessa muodostuneiden monomeerien konsentraatio kasvaa yli nukleaation vaatiman minimi pitoisuuden, alkaa nopea nukleaatio ja monomeerien pitoisuus laskee, kunnes saavutetaan kiteen kasvuvaihe.^{38,81}

3.4.3. Sooli-geelimenetelmä

Sooli-geelimenetelmä on märkäkemiallinen prosessi, jota käytetään lasi ja epäorgaanisten keraamisten materiaalien valmistukseen. Sooli on nesteessä olevien kiinteiden partikkelien muodostama kolloidi, jonka halkaisija on 1–100 nm. Geelit ovat kolmiulotteisesti ristilinkitetyjä jäykkiä verkostoja, joiden huokokset ovat alle μm :n luokkaa ja niiden polymeeriketjut ovat keskimääräiseltä pituudeltaan μm :n luokkaa tai pidempiä. Tyypillisessä sooli-geeli prosessissa lähtöaineet, joita ovat tavallisesti epäorgaaniset suolat tai metallialkoksidit, hydrolysoituvat ja polymerisoituvat muodostaen soolin. Täydellinen polymerisaatio ja luottimen poisto muuttaa nestemäisen soolin kiinteäksi geelifaasiksi. Sooli-geelimenetelmällä pyritään tuottamaan nanokoon kiteitä, joilla on huokoinen rakenne.^{38,80}

3.4.4. Liekkiruiskutuspyrolyysi

Liekkiruiskutuspyrolyysissä lähtöaineena toimivat organometalliset yhdisteet liuotetaan alkoholiin, jona yleensä käytetään etanolia, jonka jälkeen ne ruiskutetaan hapettavan kaasun kanssa polttokammioon. Ruikutettu liuos palaa nopeasti, jolloin lähtöaineet muuntuvat metallien tai metallioksidien nanopartikkeleiksi, riippuen käytetystä metallista ja reaktio-olosuhteista. Liekkiruiskutuspyrolyysin reaktio-olosuhteita säätämällä voidaan muokata lopputuotteen kokojakaumaa, kidefaasia, morfologiaa ja kemiallista koostumusta, ja sillä tuotetut nanopartikkelit ovat puhtaudeltaan ja kiteisyydeltään korkealaatuisia yksittäisiä metallioksidgeja tai useamman metallioksidin sekoitteita.^{38,82,83}

3.4.5. Mikroemulsiomenetelmä

Mikroemulsio on kahden toisiinsa liukenemattoman nesteen kuten veden ja öljyn, sekä pinta-aktiivisten aineiden muodostama dispersio, joka on isotrooppinen ja termodynaamisesti stabiilitila, jossa dispersion halkaisija vaihtelee noin 1 ja 100 nm, yleensä 10 ja 50 nm välillä.⁸⁴ Mikroemulsio menetelmät jaetaan miselleihin ja käänteisiin miselleihin. Vedessä pinta-aktiivisen aineen muodostamien misellien hydrofiiliset päät suuntautuvat ulospäin vesifaasia kohti ja hydrofobiset päät kohti misellin ydintä. Vedettömässä faasissa pinta-aktiivisten aineen muodostamien käänteisten misellien hydrofiiliset päät suuntautuvat kohti misellin ydintä ja hydrofobiset päät kohti vedetöntä faasia. Misellit voivat muodostaa erityyppisiä muotoja kuten ellipsoideja, sylintereitä ja kaksoiskerroksia, mutta niiden yleisimpiä muotoja ovat pallot ja pallomaiset muodot. Templeettinä käytettyjen misellien muotoa voidaan ohjata pinta-aktiivisen aineen valinnalla ja reaktio-olosuhteita muuttamalla, jolloin pystytään ohjaamaan synteesissä muodostuvan nanomateriaalin morfologiaa.³⁸

3.4.6. Ultraäänisynteesi

Sonokemiassa käytetään voimakasta ultraääntä (20 kHz–10 MHz) kemiallisen reaktion aikaansaamiseksi nesteessä. Ultraääni muodostaa nesteessä kuplia, jotka luhistuvat alle nanosekunnissa, jolloin lämpötila kasvaa hetkellisesti hyvin korkeaksi (5000–25000 K). Nopeaan kuplan luhistumiseen liittyy myös saman aikainen hyvin nopea jäähtyminen (yli 10^{11} K/s). Hetkellisestä pistemäisestä lämpenemisestä johtuen matala energisen ultraäänien käyttö mahdollistaa kemiallisten sidosten hajoamisen ja kemialliset reaktiot, jolloin saadaan tuotettua uusia nanomateriaaleja. Ultraäänisynteesi on tehokas menetelmä amorfisten tuotteiden valmistukseen, nanomateriaalien lisäämiseen mesohuokoiseen aineeseen, nanomateriaalien kerrostamiseen keraami- ja polymeeripinnoille sekä proteiinipitoisten mikro- ja nanopallojen valmistukseen. Ultraäänisynteesillä on valmistettu metallioksidaa kuten TiO_2 , SiO_2 , ZrO , MnO_x jne. ja se soveltuu myös CeO_2 :n nanomateriaalien valmistukseen.^{38,85}

3.4.7. Sähkökemiallinen synteesi

Sähkökemian käsittelee pääasiassa kemiallisia reaktioita, jotka tapahtuvat elektrodien ja vapaasti liikkuvia ioneja sisältävien elektrolyyttien rajapinnassa, joita ohjaa ulkoinen sähkökenttä.

Sähkökemiallisen synteessin saa aikaan elektrolyytin erottamien kahden tai useamman johdinelektrodin välinen elektronien virta, joka saa aikaan hapetuspelkistysreaktion, joka tapahtuu sähköisessä kaksoiskerroksessa lähellä elektrodin pintaa. Sähkökemiallisen synteessin yksinkertaisuus, alhaiset kulut ja helppo skaalattavuus tekee siitä käytännöllisen menetelmän metallien ja metallioksidien nanokiteiden valmistukseen.³⁸

3.4.8. 0D CeO₂:n nanomateriaalit

Saostaminen on yleensä melko yksinkertainen 0D CeO₂:n nanomateriaalien synteessimenetelmä. Yamashita ym.³³ valmistivat kalsiumoksidilla (CaO) kerrostettuja (doped) pieniä 2–4 nm halkaisijan CeO₂:n nanorakenteita, joita testattiin UV suodatuksessa. Valmistusmenetelmä perustui kalsiumin ja ceriumin muodostaman välituotteen saostamiseen CeCl₃-CaCl₂ vesiliuoksesta NaOH:n vesiliuoksella pH arvoilla 6–12 40°:ssa, mitä seurasi hapetus H₂O₂:lla. CaO kerrostuksen havaittiin pienentävän partikkelikokoa verrattuna kerrostamattomaan CeO₂:een ja lisäksi CaO kerrostettu CeO₂ suodatti paremmin UV valoa ja päästi paremmin lävitse näkyvää valoa kuin pelkät CeO₂:n nanopartikkelit. pH vaikutti partikkelien morfologiaan siten, että yli 8 pH:ssa muodostui sauvamaisia ja alle 7 pH:ssa pallomaisia nanopartikkeleja. Tsai³⁹ valmisti 8 nm halkaisijan CeO₂:n nanohiukkasia saostamalla niitä ammoniumceriumnitraatin vesiliuoksesta urealla.

0D CeO₂:n nanomateriaaleja on myös valmistettu hydrotermisin menetelmin, joko pääteryhmää käyttämällä tai ilman. Liu ym.⁶³ valmistivat (110) pintaisia 6-kulmion muotoisia CeO₂:n nanolevyjä, joiden keskimääräinen koko oli 15 nm käyttäen hydrotermistä menetelmää, jossa saostaminen tehtiin ammoniakkin vesiliuoksella (NH₃·H₂O). Tutkimuksessa havaittiin, että ilman NH₃·H₂O:a CeO₂ lopputuotetta ei muodostunut ollenkaan ja NH₃·H₂O pitoisuuden lisäys paransi muodostuvien 6-kulmioiden määrää. NaOH:n ja natriumkarbonaatin (Na₂CO₃) käyttö saostuksessa johti ei säännöllisesti agglomeroituneen CeO₂:n muodostumiseen. Li ym.⁴² valmistivat PVP avustetulla hydrotermisellä menetelmällä pallo- ja kiekkomaisia CeOHCO₃ välituotteita, jotka kalsinoitiin CeO₂:ksi. PVP pitoisuuden nosto tai hydrotermisen käsittelyn ajan pidennys muutti tuotteen morfologiaa, siten että pallomaiset nanorakenteet muuttuivat kiekkomaisiksi ja lopulta muodostui suurempia pallomaisia nanorakenteita. Hyvin pieniä CeO₂ 0D nanopartikkeleja on onnistuttu valmistamaan käyttämällä pääteryhminä CTAB:a ja P123:a. Wang ym.⁸⁶ valmistivat huoneenlämmössä CeO₂ 4–6 nm halkaisijan nanopartikkeleja yhteissaostusmenetelmällä käyttäen NH₃·H₂O:a saostusaineena ja CTAB:a pinta-aktiivisena aineena. Kationinen pinta-aktiivinen aine CTAB toimi pehmeänä templettinä Ce kationeille ohjaten CeO₂:n nanorakenteen kasvua. Chaudry ym.⁸⁷ käyttivät pinta-aktiivista ainetta P123 ohjaamaan cerian nanorakenteen kasvua. P123 on

kopolymeeri, joka koostuu jaksottaisista etyleenioksidin ja propyleenioksidin yksiköistä, jossa on sekä hydrofiilinen, että hydrofobinen osa. Ammoniakkihöyryhuuhtelun pituus, eli pH:n vaikutus reaktioon, oli tärkeä tekijä halutun cerian nanorakenteen syntetisoinnissa. Alle 3 minuutin ammoniakkihöyryhuuhtelu sai aikaan cerian nanokiteiden aggregoitumisen tai huonolaatuisia nanokiteitä. Lopulliset cerian nanokiteet olivat pieniä 3–4 nm halkaisijan nanopartikkeleita. Synteesimenetelmä oli vesivapaa ja kaikki vaiheet tapahtuivat huoneenlämmössä.

0D nanokuutioita on onnistuttu valmistamaan hydrotermisin menetelmin käyttämällä oleiinihappoa tai Cl⁻ ja NO³⁻ anioneja pääteryminä ja käyttämällä eri Ce-suoloja lähtöaineena. Yang ja Gao⁸⁸ valmistivat hydrotermisellä menetelmällä kuuden (200) pinnan CeO₂:n nanokuutioita, joiden halkaisijat olivat 4, 8 tai 16 nm. CeO₂:n partikkelikokoa ja morfologiaa pystyttiin säätämään muuttamalla lähtöaineiden tai stabilointiaineena toimivan oleiinihapon määrää, sekä säätämällä veden ja toluenin suhdetta. Oriented aggregation oli merkittävä ilmiö suurempien nanokuutioiden muodostumisessa pienemmistä primäärinanopartikkeleista. Tert-butyylimiinia käytettiin OH⁻ ionien muodostamiseen vesiliuoksessa, jolloin emäksisissä olosuhteissa Ce(III) hapettui Ce(IV):ksi ilmasta liuenneen hapen avulla. Taniguchi ym.⁴³ käyttivät hydrotermistä menetelmää CeO₂:n nanokuutioiden valmistukseen, hyödyntäen kiteenkasvussa Ostwaldin kypsymistä ja oriented aggregation -ilmiötä lopullisen nanorakenteen hienosäätämiseen. Kiteenkasvuun vaikuttavia tutkittuja muuttujia olivat hydrotermisen käsittelyn lämpötila ja pituus, sekä lisäksi tutkittiin lähtöaineena käytetyn Ce-suolan Ce:n hapetusluvun ja Zr⁴⁺ seostuksen vaikutusta kiteen kasvuun. Käytettäessä Ce(III) suolaa lähtöaineena kiteenkasvu tapahtui Ostwaldin kypsymisen ja sitä seuraavan orientoituneen yhdistymisen kautta muodostaen 8 nm halkaisijan CeO₂:n nanokuutioita. Käytettäessä Ce(IV) suolaa lähtöaineena orientoitunutta yhdistymistä ei tapahtunut ja kiteen kasvu tapahtui pelkästään Ostwaldin kypsymisen kautta muodostaen 5 nm halkaisijan CeO₂:n nanokuutioita. 20 mol % Zr⁴⁺ seostettuja CeO₂:n nanokuutioita pystyttiin valmistaa Ostwaldin kypsymisen ja orientoituneen yhdistymisen kautta. Kun Zr⁴⁺ seostus pitoisuutta nostettiin 50 mol %:iin kiteenkasvu rajoittui, jolloin muodostui pieniä 2 nm:n nanohiukkasia. Kiteen kasvun rajoittuminen johtui Ostwaldin kypsymisen ja orientoituneen yhdistymisen aikaan saavien Ce³⁺ pintapaikkojen vähentymisestä. Wu ym.⁴⁴ tutkivat anionien vaikutusta CeO₂:n nanomateriaalien synteesiin ja havaitsivat, että CeO₂:n nanosauvat pystyttiin muuttamaan nanokuutioiksi lisäämällä hydrotermiseen reaktioon NO³⁻ anioneja. NO³⁻ anionit toimivat sekä pääteryminä, että hapettimena CeO₂:n nanokuutioiden muodostumisessa. Cl⁻, Br⁻, I⁻ tai SO₄²⁻ ionien lisäys johti nanosauvojen muodostumiseen, kun taas BrO₃⁻ ionien lisäys johti epämääräisten nanopartikkelien muodostumiseen.

3.4.9. 1D CeO₂:n nanomateriaalit

1D CeO₂:n nanomateriaalien valmistuksessa on käytetty mm. saostus-, hydrotermisiä- ja mikroemulsiomenetelmiä. 1D nanomateriaaleja pystytään valmistamaan ilman templeettejä, mutta kovat ja pehmeät templeetit ovat paljon käytettyjä tarkan muodon omaavien lopputuotteiden valmistuksessa. Mai ym.³⁶ valmistivat CeO₂:n nanosauvoja, -kuutioita ja -monikulmioita hydrotermisesti Ce(NO₃)₃·6H₂O suolasta käyttämällä saostukseen NaOH:a. Hydrotermisen käsittelyn lämpötila (100, 140 tai 180 °C) ja NaOH pitoisuus vaikutti lopputuotteiden morfologiaan. Alhaisissa NaOH pitoisuuksissa muodostui nanomonikulmioita ja kun NaOH pitoisuus kasvoi, muodostui nanosauvoja ja -monikulmioita samanaikaisesti. Korkeissa NaOH pitoisuuksissa muodostui pelkästään nanosauvoja ja hydrotermisen käsittelyn lämpötilaa nostettaessa nanorakenteet muuttuivat nanokuutioiksi. Ye ym.⁴⁷ käyttivät vastaavaa menetelmää CeO₂:n nanosauvojen ja -kuutioiden valmistukseen ja impregnoivat niihin kuparioksidia (CuO). Tanniinihappoa käytettiin Cu²⁺-kationien kelatoimiseen ja tanniinihapon sekä Cu²⁺:n seosta käytettiin CeO₂:n nanorakenteiden impregnoinnissa. Tanniinihappo poistettiin kalsinoimalla impregnoitu katalyytti 400 °C:ssa 4 tunnin ajan ilmassa, jolloin saatiin lopullinen CuO/CeO₂-katalyytti. Kuiry ym.³² valmistivat CeO₂:n nanosauvoja tuplamikroemulsiomenetelmällä natrium bis(2-etyyliheksyyli)sulfosukkinaatti pintaaktiivisen aineen muodostaman misellitempleetin avulla. CeO₂:n nanokiteiden kasvu tapahtui misellien sisällä, missä ne hapettuivat lopullisiksi CeO₂ tuotteiksi, H₂O₂ lisäyksen jälkeen.

La ym.⁶⁶ valmistivat järjestyneitä CeO₂ 60 nm halkaisijan nanojohtokimppuja käyttämällä anodista aluminaa kovana templeettinä. Oksaalihappoliuos ja Ce(NO₃)₃:n vesiliuos kuljetettiin anodiseen aluminatempleettiin diffuusiolla vastakkain, jolloin templeetin sisään saostui ceriumoksalaattia (Ce₂(C₂O₄)₃). Lopputuote valmistettiin kalsinoimalla templeetti 700 °C:ssa, jolloin templeetin huokosissa ollut Ce₂(C₂O₄)₃ hapettui CeO₂:ksi. Aluminatempleetti poistettiin liuottamalla NaOH:lla. Han ym.⁸⁹ valmistivat CeO_{2-x} 5-30 nm halkaisijan nanoputkia saostamalla Ce(NO₃)₃:n vesiliuos NH₃·H₂O:lla 100 °C:ssa, minkä jälkeen välituotteen annettiin ikääntyä 45 päivää 0 °C:ssa. Pitkä ikääntymisaika oli oleellinen tekijä nanoputkien muodostumiseen sillä, kun ikääntyvästä välituotteesta otettiin näyte päivän ikääntymisen jälkeen, näyte koostui monista nanojohdoista ja muutamista nanoputkista. 45 päivän ikääntymisen jälkeen näytteessä oli paljon nanoputkia. Zhang ym.⁶⁵ käyttivät hiilinanoputkia kovana templeettinä CeO₂ 40–50 nm halkaisijan nanoputkien valmistamiseen. Hiilinanoputket käsiteltiin aluksi typpihapolla, minkä jälkeen hiilinanoputket ja Ce(NO₃)₃ liuotettiin keskenään ultraäänivusteisesti, jolloin Ce³⁺-kationit adsorboituivat hiilinanoputken pinnalle. Nanoputket pinnoitettiin CeO₂:lla emäksisissä olosuhteissa käyttämällä

NaOH:a. Lopullinen CeO₂ tuote saatiin poistamalla hiilinanoputkitempleetti kalsinoimalla CeO₂ pinnoitettu hiilinanoputki 30 minuutin ajan 500 °C:ssa.

3.4.10. 2D ja 3D CeO₂:n nanomateriaalit

2D ja 3D nanomateriaaleja valmistettaessa templeettimenetelmät ovat hyvin yleisiä, mutta niitä on onnistuttu valmistamaan myös templeettivapaasti. Gu ym.⁹⁰ valmistivat CeO₂:n nanokuitu, -vyö ja -sauva rakenteita käyttäen käänteistä misellimenetelmää. Ce₂(CO₃)₃ välituotteet valmistettiin saostamalla Ce(NO₃)₃:n käänteismiselliliuos NH₄HCO₃:n käänteismiselliliuksella, joissa käänteisenämisellinä oli pinta-aktiivinen aine Triton X-100. Sekoitetut luokset ikäytettiin 48 tunnin ajan eri lämpötiloissa. Lopullinen CeO₂:n nanomateriaali valmistettiin kalsinoimalla Ce₂(CO₃)₃ välituotteet 400 °C:ssa 3 tunnin ajan. Ikäntymislämpötila vaikutti lopputuotteen morfologiaan sitten, että 15 ja 30 °C:ssa muodostui nanokuituja, 40 °C:ssa nanovöitä ja 50 °C:ssa nanosauvoja. Ikäntymislämpötilan noston pääteltiin vaikuttavan pinta-aktiivisen aineen toimintaan pääteryhmänä siten, että lämpötilan noustessa pääteryhmien ja kidepintojen väliset vuorovaikutukset heikkenevät, jolloin Ce₂(CO₃)₃ välituotteen morfologia muuttuu.

Strandwitz ja Stucky⁴⁵ valmistivat kovilla silikapallotempleeilla ontoja noin 200 nm halkaisijan CeO₂:n nanopalloja, joiden kuoren paksuus oli noin 12 nm. SiO₂@CeO₂ (SiO₂ ydin, CeO₂ kuori) ydin-kuoriranne välituote valmistettiin sekoittamalla SiO₂ templeettejä ja ceriumnitraattia etyleeniglykolissa keskenään ja tätä seosta käsiteltiin solvotermisesti 130 °C:ssa 15 tunnin ajan. SiO₂ ydin poistettiin NaOH liuotuksessa, jolloin jäljelle jäi ontto CeO₂:n nanopallorakenne. Titirici ym.⁹¹ valmistivat hiilihydraattien ja eri metallisuolojen sekoitteesta hydrotermisellä käsittelyllä palloja, joiden halkaisija oli noin 5 µm ja kalsinoimalla saatiin ontoja palloja, joiden halkaisija oli noin 1 µm. Lopputuotteen kutistuminen oli seurausta hiilihydraattipallon pinnalle löyhästi adsorboituneiden metalli-ionien tiivistymisestä tiheäksi metallioksidi verkoksi, kun hiilihydraatti templeetti poistettiin kalsinoimalla. Sun ym.⁴⁶ valmistivat mesokoon huokoisia nanopalloja, jotka koostuivat 20–30 nm paksuista nanolevyistä. Valmistusmenetelmä perustui templeetin muodostukseen akryyliamidin ja glukoosin polymerisaatiolla (graft copolymerization), joka käynnistettiin Ce³⁺ ionien avulla ja ammoniakkin vesiliuksella saostamalla. CeOHCO₃ välituote ja sen huokoinen nanopallorakenne muodostui hydrotermisen käsittelyn aikana 180 °C:ssa 72 tunnin ajan. CeO₂:n nanopallot valmistettiin kaksivaiheisella kalsinoinnilla ensin 600 °C:ssa 6 tunnin ajan 10 ml/min argon virtauksessa, minkä jälkeen tuote kalsinoitiin ilmassa 400 °C:ssa 4 tuntia.

Xie ym.³⁵ valmistavat nanokoon CeO₂:n ydin-kuorirakenteita hydrotermisellä menetelmällä käyttämällä ureaa saostusaineena ja sitruunahappoa kasvua ohjaavana aineena. Termisissä

olosuhteissa urean hajoamisesta muodostuneet OH⁻ anionit saostivat cerium ionit hydrokseina, jotka hapetettiin CeO₂:ksi H₂O₂:lla. Saostuneiden ydin-kuorirakenteiden keskimääräinen koko oli 500 nm, kuoren paksuus 25 nm ja ytimen halkaisija noin 150 nm. CeO₂:n primääripartikkelit aggregoituivat muodostaen nanopalloja, joiden sisäosa oli tiheimmin pakkautunut kuin ulko-osa. Ostwaldin kypsymisen seurauksena rakenteen sisäosa liukeni osittain kuoren muodostuessa tiheämmäksi, jolloin saatiin lopullinen ydin-kuorirakenne.

Templeettivapaat menetelmät kuten saostaminen ovat helposti toteutettavia ja säädettävissä, mistä johtuen niitä käytetään paljon teollisuuden sovelluksissa. Saostuksen lopputuotteet eivät ole morfologisesti tai kooltaan tasalaatuisia, minkä lisäksi ne voivat aggregoitua lämpökäsittelyn jälkeen. Kovan templeetin käyttö mahdollistaa templeetin koon perusteella tapahtuvan lopputuotteen koon ja koon vaihtelun tarkan hallinnan. Pehmeää templeettiä käytettäessä tuotteen rakenne ei ole rajoitettu tilallisesti vain yhteen rakenteeseen, vaan lopullisen rakenteen muodostumista voidaan ohjata säätämällä synteessin muuttujia. Templeetin täydellinen poistaminen voi olla ongelmista, jolloin rakenteeseen jäänyt templeetti voi muuttaa CeO₂:n ominaisuuksia. Esimerkkejä erityyppisistä CeO₂:n nanomateriaaleista ja niiden synteessimenetelmistä on koostettu taulukkoon 4.

Taulukko 4. Esimerkkejä cerian nanorakenteiden synteesimenetelmistä.

Lähtöaine	Synteesimenetelmä	Tuote	Tuotteen nanorakenne	Huomioita	Kirjallisuusviite
CeCl ₃ -CaCl ₂	NaOH saostus	20 mol% Ca ²⁺ kerrostettu CeO ₂	0D nanohiukkasia Ø 2–4 nm	Saostus NaOH:lla pH arvoilla 6–12 40 °C, H ₂ O ₂ hapetus	33
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Urea saostus	CeO ₂	0D nanohiukkasia Ø 8 nm	Saostus ja sekoitus 100 °C 4 tunnin ajan	39
CeCl ₃ · 7H ₂ O	PVP avustettu hydroterminen synteesi	CeO ₂	0D nanopalloja Ø 10–20 nm, 55–190 nm paksuja 1D nanokiekkoja	Hydroterminen käsittely 180 °C, kalsinointi 500 °C	42
CeCl ₃	CTAB avustettu yhteissaostus	CeO ₂	0D nanohiukkasia Ø 4-6 nm	24 tunnin sekoitus, 10 päivän ikäntyminen huoneenlämmössä	86
Ce(NO ₃) ₃	P123 avustettu synteesi	CeO ₂	0D nanohiukkasia Ø 3-4 nm	Ikäntyminen yön yli huoneenlämmössä	87
Ce(NO ₃) ₃	Oleiinihappo avustettu hydroterminen synteesi	Kuuden (200) pinnan CeO ₂ kuutioita	0D nanokuutioita Ø 4, 8 ja 16 nm	Hydroterminen käsittely 180 °C 24 t	88
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ tai Ce(NO ₃) ₃	Natriumoletaati avustettu hydroterminen synteesi	(200) pinnan CeO ₂ ja Ce ₂ O ₃ kuutioita	0D nanokuutioita Ø 5 ja 8 nm	Hydroterminen käsittely 200 °C 30 t	43
CeCl ₃ · 7H ₂ O	Hydroterminen synteesi	CeO ₂	1D nanosauvoja Ø 15–25 nm	Hydroterminen käsittely 140 °C 48 t	44
Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	NO ₃ ⁻ avustettu hydroterminen synteesi	CeO ₂	0D nanokuutioita Ø 8–30 nm	Hydroterminen käsittely 140 °C 48 t	44
Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Natrium bis(2-etyyliheksyyli)- sulfosukkinaatti avustettu mikroemulsio	CeO ₂	1D nanosauvoja Ø 40 nm	Tuplamikroemulsio menetelmä, käänteisen misellitempleetin avulla, H ₂ O ₂ hapetus	32
Ce(NO ₃) ₃	Kova anodinen aluminatempleetti avustettu synteesi	CeO ₂	1D nanojohtoja Ø 60 nm	Kalsinointi 700 °C 10 t	66
Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	NH ₄ [OH ⁻] saostus	CeO _{2-x}	1D nanoputkia Ø 5–30 nm	Saostus ja 45 päivän ikäntyminen 0 °C	89
Ce(NO ₃) ₃	Pehmeä Triton X-100 -templeetti avustettu synteesi	CeO ₂	2D nanovöitä	Käänteinen misellimenetelmä, ikäntyminen 40 °C 3 t, kalsinointi 400 °C 3 t	90
Ce(NO ₃) ₃	Kova hiilinanoputkitempleetti avustettu synteesi	CeO ₂	1D nanoputkia Ø 40–50 nm	Hiilinanoputkitempleettimenetelmä, kalsinointi 500 °C 0,5 t	65

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kova SiO_2 -templeetti avustettu solvoterminen synteesi	CeO_2	3D onttoja nanopalloja $\text{Ø } 203 \pm 18 \text{ nm}$, kuoren paksuus $12 \pm 3 \text{ nm}$	SiO_2 templettimenetelmä, solvoterminen templeetin päällystys 130 °C 15 t	45
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kova akryyliamidin ja glukoosin polymeeri templeetti avustettu hydroterminen synteesi	CeO_2	3D huokosmaisia nanopalloja $\text{Ø } 1\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$, jotka koostuivat 20–30 nm paksuista nanolevyistä	Akryyliamidin ja glukoosin polymerisaatiolla tehty templeetti. Hydroterminen käsittely 180 °C 72 t Kalsinointi 600 °C 6 t Ar virtauksessa ja 400 °C 4 t ilmassa	46
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Hydroterminen synteesi	CeO_2	Nanosauvoja ja nanokuutioita	Hydroterminen käsittely 100 tai 180 °C	47
$\text{CeO}_2:n$ nanosauvat ja nanokuutiot	Tanniinihappo avustettu Cu impregnointi	CuO/CeO_2	CuO/CeO_2 nanosauvoja ja nanokuutioita	Cu impregnointi, kalsinointi 400 °C 4 t ilmassa	47
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sitruunahappo avustettu hydroterminen synteesi	Ce/O_2	3D ydin-kuorirakenne	Hydroterminen käsittely 120 °C 24 t	35

3.5. Ceria CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa

Tässä kappaleessa esitellään viimeaikaisia tutkimuksia cerian käytöstä CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa, keskittyen dikloorimetaanin (DCM), dikloorietaanin (DCE) ja trikloorieteenin (TCE) katalyyttiseen hapettamiseen. Viimeisen viiden vuoden aikaisissa tutkimuksissa (2017–2021) CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa on keskitytty tutkimaan erilaisia CeO₂:n yhdistelmäkatalyyttejä, joilla pyritään hyödyntämään CeO₂:n hyviä katalyyttisen hapettamisen ominaisuuksia, vähentämään CeO₂:n deaktivoitumista ja kloorispesiesten aiheuttamaan CeO₂:n myrkyttymistä. Puhtaan CeO₂:n käyttö rajoittuu alhaisille lämpötila-alueille (<600 °C)⁹², sillä korkeissa lämpötiloissa ceria menettää hapenvarastointikykyään sintraantumisen heikentäessä sen kykyä siirtyä hapetustilojen 3+ ja 4+ välillä.³⁷ CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa mahdollisesti muodostuvien haitallisten polykloorattujen hiilivetyjen määrää on pyritty vähentämään lisäämällä CeO₂-katalyyttiin ruteniumia, vanadiinioksidia (VO_x) tai HZSM-5 zeoliittia.^{93,94} Haitallisten polykloorattujen hiilivetyjen muodostumista on pystytty vähentämään myös lisäämällä reaktoriin vettä.^{16,94} Koska teollisuuden CVOC-päästöt voivat sisältää myös muita hiilivetyjä tai hiilidioksidia, on veden vaikutuksen lisäksi tutkittu bentseenin⁹⁵, etyyliasetatin⁹⁴ ja CO₂:n^{96,97} lisäyksen vaikutusta CVOC-yhdisteiden katalyyttiseen hapetukseen. Viimeisen viiden vuoden aikaisia tutkimuksia CVOC-yhdisteiden katalyyttisestä hapettamisesta CeO₂-katalyyteillä on koostettu taulukkoon 5.

Taulukko 5. Viimeaikaisia tutkimuksia dikloorimetaanin (DCM), dikloorietaanin (DCE) ja trikloorieteenin (TCE) katalyyttisestä hapetuksessa CeO₂-pohjaisilla katalyyteillä.

Katalyytti	CVOC (ppm)	Reaktio-olosuhteet	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Vaihtuma	Kirjallisuusviite
P/CeO ₂ 1:4	290 ^c DCM	20 % til.-% O ₂ ^a	175	230	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	16
P/CeO ₂ 1:4	290 ^c DCM	20 % til.-% O ₂ , 10 til.-% H ₂ O ^a	~245 ^d	~300 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	16
1 % Ru/CeO ₂	290 ^c DCM	20 % til.-% O ₂ ^a	165	235	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	16
1 % Ru/CeO ₂	290 ^c DCM	20 % til.-% O ₂ , 10 til.-% H ₂ O ^a	~215 ^d	~295 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	16
P/CeO ₂ nanosheet 1:4	500 DCM	Ilmassa	~260 ^d	~310 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	99
0,75 % RuO _x -CeO ₂	290 ^c DCM	Ilmassa	~125 ^d	~180 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	100
H _x PO ₄ /RuO _x -CeO ₂ 1:19	290 ^c DCM	Ilmassa	~125 ^d	~185 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	100
PO _x -CeO ₂ 1:4 nanosheet	500 DCM	Kuivatussa ilmassa	~233 ^d	~313 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	98
5 % Fe/CeO ₂ nanosheet	250 DCE	Kuivatussa ilmassa	~204 ^d	~237 ^d	15000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	93
CeO ₂ -TiO ₂ 1:4	1000 DCE	Ilmassa	224	~271 ^d	15000 t ⁻¹	95
CeO ₂ -TiO ₂ 1:4	1000 DCE	Ilmassa, 3 % H ₂ O	~258 ^d	~318 ^d	15000 t ⁻¹	95
CeO ₂ -TiO ₂ 1:4	1000 DCE	Ilmassa, 500 ppm bentseeni	~224 ^d	~280 ^d	15000 t ⁻¹	95
CeO ₂ @HZSM-5	1000 DCE	Ilmassa	~243 ^d	~303 ^d	30000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	94
CeO ₂ @HZSM-5	1000 DCE	Ilmassa, 5 % H ₂ O	~286 ^d	~341 ^d	30000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	94
CeO ₂ @HZSM-5	1000 DCE	Ilmassa, 5 % etyyliasetaatti	~280 ^d	~330 ^d	30000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	94
0,93 % Ru _{2,87} Pd/3DOM CeO ₂	1000 TCE	20 til.-% O ₂ ^b	237	298	20000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	96
3DOM 5,5 % Cr ₂ O ₃ -CeO ₂	750 TCE	20 til.-% O ₂ ^b	214	255	20000 ml g ⁻¹ t ⁻¹	97

a Virtaus tasapainotettiin argonissa.

b Virtaus tasapainotettiin työssä.

c mg/m³ muunnos ppm:ksi tehty seuraavasti: konsentraatio (ppm) = 24,45 l/mol * konsentraatio (mg/m³) / molekyyli massa (g/mol).

d Saatu syttymiskäyrästä.

3.5.1. Dikloorimetaanin katalyyttinen hapettaminen

Dai ym.⁹⁸ valmistivat fosfaatti pinnoitettua CeO₂ nanosheet-katalyyttiä ja tutkivat sen käyttöä CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa käyttäen hapetettavana malliaineena dikloorimetaania (DCM). Fosfaatin havaittiin lisäävän CeO₂ nanosheet-katalyytin kestävyyttä kloori myrkytystä vastaan. Tutkimuksessa pääteltiin, että fosfaatin katalyytin pintaan lisäämien Brønsted happopaikkojen auttavan paitsi katalyytin kloorimyrkytystä vastaan, niin myös että ne vähensivät haitallisen monokloorimetaani (MCM) sivutuotteen muodostumista ja suosivat halutun HCl tuotteen muodostumista. Tutkimuksessa testattiin eri P/Ce suhteita 0,05, 0,1, 0,2 ja 0,3, joista optimaalisimmaksi havaittiin suhde 0,2. Stabiilisuuskokeissa fosfaatti CeO₂ nanosheet katalyytillä DCM konversioksi saatiin 250 °C:ssa 65–70 % 10 tunnin kokeessa, kun vastaavasti puhtaalla CeO₂:n nanosheet katalyytillä konversio oli 20 %. 10 tunnin stabiilisuuskokeessa 300 °C:ssa 0,2 P/Ce suhteen fosfaatti CeO₂ nanosheet-katalyytti saavutti 95 %:n DCM:n konversion.

Dai ym.¹⁶ tutkivat veden vaikutusta ja kloorattujen sivutuotteiden muodostumista DCM:n katalyyttisessä hapetuksessa käyttäen vertailtavina katalyytteinä puhdasta CeO₂ nanosheet-katalyyttiä, 0,2 P/Ce suhteessa impregnoitua CeO₂ nanosheet-katalyyttiä (P/CeO₂) ja 1 % Ru impregnoitua CeO₂ nanosheet-katalyyttiä (Ru/CeO₂). Ilman vettä tehdyssä DCM:n katalyyttisessä hapetuksessa puhtas CeO₂ oli aktiivisin (T₅₀ = 120 °C ja T₉₀ = 200 °C), Ru/CeO₂ (T₅₀ = 165 °C ja T₉₀ = 235 °C) ja P/CeO₂ (T₅₀ = 175 °C ja T₉₀ = 230 °C) katalyyttien aktiivisuuden ollessa hyvin samaa luokkaa. Puhtaan CeO₂:n konversiokäyrän epäsäännöllisestä s-muodosta pääteltiin katalyytin myrkyttyvän kloorin vaikutuksesta. Ru/CeO₂ ja P/CeO₂-katalyyttien tapauksessa kloorin aiheuttamaan deaktivoitumista ei havaittu, johtuen impregnoitujen katalyyttien lisääntyneestä kestävydestä kloorin aiheuttamaan myrkyttymistä vastaan. Veden lisäys syöttöön vähensi selvästi puhtaan CeO₂-katalyytin deaktivoitumista, mistä pääteltiin, että ceriapohjaisten katalyyttien stabiilisuutta CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapetuksessa voitaisiin parantaa veden vaikutuksella. Toisaalta veden määrän kasvaessa syötössä, havaittiin DCM konversion laskevan. Veden aiheuttama dikloorimetaanin konversion inhibitio esiintyi myös Ru/CeO₂ ja P/CeO₂-katalyyteillä. Veden aiheuttamasta inhiboinnista tehtiin seuraavat havainnot:

1. Inhibointi oli voimakkaampaan matalissa lämpötiloissa. 10 % H₂O syötöllä DCM konversio 200 °C:ssa laski puhtaalle CeO₂:lle 24 %, P/CeO₂:lle 64 % ja Ru/CeO₂:lle 27 %. 300 °C:ssa muuten vastaavissa reaktio-olosuhteissa DCM konversio laski vain puhtaalle CeO₂:lle 1 %, P/CeO₂:lle 5 % ja Ru/CeO₂:lle 3 %.

2. Kun veden pitoisuus syötteessä ylitti 0,75 tilavuus-%, niin veden lisäyksen katalyyttien aktiivisuutta laskeva vaikutus hidastui. Erityisesti puhtaan CeO_2 :n aktiivisuuden lasku oli lähes olematonta.
3. Puhdas CeO_2 ja Ru/CeO_2 kestivät paremmin veden aiheuttaman DCM konversion laskun kuin P/CeO_2 .

Sivutuotteena DCM:n katalyyttisessä hapetuksessa P/CeO_2 :lla muodostui MCM:a, jonka muodostuminen väheni veden määrän lisääntyessä syötössä. Ru/CeO_2 -katalyytin tapauksessa sivutuotteina muodostui trikloorimetaania ja hiilitetrakloridia, joiden muodostuminen lisääntyi veden määrän lisääntyessä syötössä. Puhdasta CeO_2 :sta käytettäessä ei havaittu kloorattuja sivutuotteita.

Zhang ym.⁹⁹ tutkivat fosfaatilla pinnoitetulla CeO_2 nanosheet katalyytillä (P/CeO_2) dikloorimetaanin katalyyttisen hapetuksen mekanismia ja haitallisen MCM:n muodostumista. P/CeO_2 -katalyyttiä verrattiin Al_2O_3 -pohjaisiin katalyytteihin. P/CeO_2 -katalyytti oli aktiivisin dikloorimetaanin katalyyttisessä hapetuksessa saavuttaen 50 %:n konversion 260 °C:ssa ja 90 %:n konversion 310 °C:ssa. MCM:n selektiivisyys P/CeO_2 -katalyytillä oli maksimissaan 4 % 200 °C:ssa. 50 tunnin kestävyyskokeen aikana 300 °C:ssa P/CeO_2 -katalyytin aktiivisuuden lasku oli vähäistä, DCM konversion laskiessa noin 2 %. P/CeO_2 -katalyytillä tapahtuvan DCM:n katalyyttisen hapetuksen mekaniikan tutkimuksista pääteltiin, että DCM dissosioituu pääasiassa Lewisin happopaikoissa ja MCM:n muodostuminen liittyi vedyn siirtoon DCM molekyylien välillä aktiivisessa emäspaikassa olevan DCM molekyylin ja Lewisin happopaikassa dissosioituvan DCM molekyylin välillä.

Dai ym.¹⁰⁰ tutkivat CeO_2 -katalyyttejä, joihin oli lisätty eri metalleja ja metallin lisäksi katalyytin pintaan lisäti fosfaattia. Metallin lisäyksellä parannettiin CeO_2 -katalyytin hapetus-pelkistysominaisuuksia ja CeO_2 pinnan virheiden muodostumista, minkä seurauksena katalyytin aktiivisuus parani ja DCM:n deklorauksesta syntyvä MCM sivutuote väheni, mutta polykloorattuja sivutuotteita muodostui silti. Polykloorattujen sivutuotteiden muodostuminen pystyttiin estämään lisäämällä metalli CeO_2 -katalyytin pintaan fosfaattia, mikä myös lisäsi katalyytin pinnan stabiilisuutta. MO_x - CeO_2 -katalyytin eri testatut metallit olivat Ru, Pd, Pt, Cr, Mn, Fe, Co ja Cu, joista Ru osoittautui testien perusteella lupaavimmaksi lisättäväksi metalliksi. RuO_x osoittautui kemiallisesti stabiiliksi ja toimivaksi erilaisten CVOC-yhdisteiden ja muiden haitallisten aineiden kuten dimetyylisulfidin, hiilimonoksidin ja propaanin katalyyttisessä hapetuksessa. Lisäksi tutkittu fosfaatti pinnoitettu RuO_x - CeO_2 -katalyytti osoittautui erityisen kestäväksi kloorin aiheuttamalle katalyytin myrkyttymiselle.

3.5.2. Dikloorietaanin katalyyttinen hapettaminen

Wang ym.⁹³ valmistivat hydrotermisellä menetelmällä, kylmällä yhteissaostus menetelmällä ja solvotermisellä menetelmällä rauta 2D CeO₂ nanomateriaalikatalyyttejä ja tutkivat niiden käyttöä 1,2-dikloorietaanin (DCE) katalyyttisessä hapettamisessa. 5 %:n rautapitoisuudella eri menetelmillä valmistettujen katalyyttien vertailututkimuksissa solvotermisesti valmistettu rauta CeO₂-katalyytti (5Fe-CeO₂-ST) osoittautui aktiivisimmaksi katalyytiksi DCE:n katalyyttisessä hapettamisessa (T₅₀ = 204 °C ja T₉₀ = 237 °C) ja tutkituista katalyyteistä polykloorattujen hiilivetysivutuotteiden muodostus oli sillä vähäisintä. Kloorattuina sivutuotteina muodostui vinyylikloridia, dikloorieteeniä, triklooritetyleenä ja trikloorietaania. Katalyyttien aktiivisuus kasvoi hieman katalyyttiin lisätyn raudan määrän kasvaessa aina 15 % rautapitoisuuteen asti (T₅₀ = 197 °C ja T₉₀ = 231 °C), minkä jälkeen aktiivisuuden kasvu oli hyvin olematonta. 500 minuutin stabiilisuus kokeessa 250 °C:ssa 5 %, 10 %, 15 % ja 20 % rautapitoisuuden Fe-CeO₂-ST katalyytit deaktivoituivat nopeasti ensimmäisten 150 minuutin aikana, jolloin DCE:n konversio laski 95–98 %:sta 45–65 %:iin, minkä jälkeen konversio pystyi tasaisena. Lopullinen stabiili konversio parani rautapitoisuuden kasvaessa aina 15 %:iin asti. Lisäämällä 15Fe-CeO₂-ST katalyyttiin 1 % ruteniumia (Ru) tai 5 % vanadiinioksidia (VO_x) saavutettiin stabiilisuuskokeessa 90 %:n DCE konversio ja polykloorattujen hiilivetysivutuotteiden muodostus väheni huomattavasti.

2020 Wang ym.⁹⁵ valmistivat eri menetelmillä CeO₂-TiO₂ katalyyttejä ja tutkivat niiden käyttöä DCE:n katalyyttisessä hapettamisessa. 500 °C:ssa kalsinoidut sooli-geelimenetelmällä ja yhteissaostamalla valmistetut CeO₂-TiO₂ katalyytit osoittautuivat katalyyttisesti aktiivisimmiksi DCE:n hapettamisessa (T₅₀ = 224 °C ja T₉₀ = 271 °C) ja niitä käytettäessä kloorattujen sivutuotteiden muodostuminen oli vähäisintä verrattuna muihin valmistettuihin katalyytteihin. Sivutuotteena muodostui vinyylikloridia, jonka pitoisuusmaksimit olivat alle 75 ppm 100–400 °C:ssa eri CeO₂-TiO₂ katalyyteillä ja puhtaalla TiO₂:lla, kun taas puhtaalla CeO₂:lla havaittiin muodostuvan maksimissaan 200 ppm vinyylikloridia. HCl ja Cl₂ olivat lopulliset DCE:n katalyyttisen hapetuksen tuotteet ja HCl selektiivisyydet olivat välillä 84–91 % eri CeO₂-TiO₂ katalyyteillä, joista HCl-selektiivisin oli sooli-geelimenetelmällä valmistettu 500 °C:ssa kalsinoitu katalyytti. 100 tunnin stabiilisuuskoe 270 °C:ssa tehtiin saostamalla valmistetulle 500 °C:ssa kalsinoidulle katalyytille ja sen aikana katalyytin aktiivisuus ei muuttunut. Sooli-geelimenetelmällä valmistetun CeO₂-TiO₂ katalyytin kalsinointi 600 °C:ssa johti monokliinisen Ce_{0,3}Ti_{0,7}O₂ faasin muodostumiseen ja sintraantumiseen, minkä seurauksena sen aktiivisuus DCE:n katalyyttisessä hapetuksessa laski merkittävästi (T₅₀ = 283 °C).

Hiilen muodostuminen on ongelma zeoliittikatalyyttejä käytettäessä ja kloorin aiheuttama katalyytin deaktivoituminen on ongelma CeO₂-katalyyttejä käytettäessä.^{8,15} 2017 Dai ym.⁹⁴ pyrkivät

ratkaisemaan edellä mainittuja ongelmia valmistamalla kerrosrakenteista $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ ydin-kuori komposiittikatalyyttiä, jossa CeO_2 nanolevyt olivat täysin HZSM-5 partikkelien ympäröimiä. $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ katalyyttiä testattiin DCE:n katalyyttisessä hapettamisessa ja sitä verrattiin $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ katalyyttiin, missä CeO_2 oli levitetty (dispersed) HZSM-5 pinnalle, ja $\text{CeO}_2+\text{HZSM-5}$ katalyyttiin, missä CeO_2 oli sekoitettu HZSM-5 kanssa. $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ ja $\text{CeO}_2+\text{HZSM-5}$ verokkikatalyytit osoittautuivat aktiivisemmiksi katalyyteiksi kuin $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ ($T_{50} = 243 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $T_{90} = 303 \text{ }^\circ\text{C}$), mutta $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ katalyytillä polykloorattujen sivutuotteiden muodostuminen oli huomattavasti vähäisempää. Lisäksi $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ katalyytti osoittautui vastustuskykyiseksi hiilen muodostukselle, mikä on tunnettu ongelma zeoliittikatalyyttejä käytettäessä, ja kloori myrkytykselle, mikä taas on tunnettu ongelma CeO_2 -katalyyttejä käytettäessä. 8 tunnin stabiilisuuskokeessa $250 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ katalyytillä DCE konversio vaihteli koko testi ajan 55–50 %:in välillä. Veden tai etyyliasetaiinin lisääminen katalyyttiseen hapetusreaktioon vähensi $\text{CeO}_2@ \text{HZSM-5}$ katalyytin aktiivisuutta DCE:n katalyyttisessä hapetuksessa, mutta veden lisäys esti täysin polykloorattujen sivutuotteiden muodostumisen.

3.5.3. Trikloorieteenin katalyyttinen hapettaminen

2020 Zhang ym.⁹⁶ valmistivat kolmeulotteisesti järjestäytyneitä makrohuokoista (3DOM) CeO_2 -katalyyttiä, johon lisättiin ruteniumin ja jalometallin seosta Ru_yM , missä M on Au, Pd tai Pt. $x\text{Ru}_y\text{M}/3\text{DOM}$ CeO_2 -katalyytin ruteniumin pitoisuus (x) oli 0,90 – 0,93 m-% ja Ru/M moolisuhte (y) oli 2,77 – 2,87. Katalyyttiä testattiin trikloorieteenin (TCE) katalyyttiseen hapettamiseen ja aktiivisimmaksi katalyytiksi havaittiin $0,93\text{Ru}_{2,87}\text{Pd}/3\text{DOM}$ CeO_2 ($T_{50} = 237 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $T_{90} = 298 \text{ }^\circ\text{C}$). HCl selektiivisyys $350 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa $0,93\text{Ru}_{2,87}\text{Pd}/3\text{DOM}$ katalyytillä oli 92 %:a $350 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja CO_2 selektiivisyys oli yli 90 % lämpötila välillä $200\text{--}325 \text{ }^\circ\text{C}$. Polykloorattuna hiilivetysivutuotteena muodostui tetrakloorietyleeniä. 24 tunnin stabiilisuuskokeessa $260 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa $0,93\text{Ru}_{2,87}\text{Pd}/3\text{DOM}$ katalyytin TCE konversio vaihteli välillä 68–75 %. Hiilidioksidin (CO_2) vaikutusta TCE:n konversioon $0,93\text{Ru}_{2,87}\text{Pd}/3\text{DOM}$ katalyytillä tutkittiin $300 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja kun syötteeseen lisättiin 5 % CO_2 , niin TCE konversio laski 90 %:sta 85 %:iin ja edelleen CO_2 :n määrää kasvatettaessa 10 %:iin, TCE konversio laski 79 %:iin. 200 ppm HCl + 200 ppm Cl_2 lisäys syötteeseen $300 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa laski TCE konversiota 4 %.

2020 Zhang ym.⁹⁷ valmistivat kolmeulotteista järjestäytyneitä makrohuokoista (3DOM) kromi-, ceriumoksidi katalyyttiä käyttäen polymetyylimetakrylaattia (PMMA) templettinä, tuottaen 3DOM rakenteen kromilla ladattua 3DOM ceriumoksidia ($3\text{DOM } x\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, missä x on Cr_2O_3 :n massa-%). Kolmea katalyyttiä, joiden Cr_2O_3 lautaukset olivat 3,5 %, 5,5 % ja 8,0 % testattiin TCE:n

hapettamisessa. Vertailua varten valmistettiin myös 3DOM ceriumoksidia, joka ladattiin 5,5 % kromilla käyttäen huokosimeytys impregnointia ($5,5\text{Cr}_2\text{O}_3/3\text{DOM CeO}_2$). Testatuista katalyyteistä 3DOM $5,5\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ oli aktiivisin ($T_{50} = 214\text{ °C}$, $T_{90} = 255\text{ °C}$) (TCE 750 ppm, vaihtuma $20000\text{ ml g}^{-1}\text{ t}^{-1}$). Sivutuotteena havaittiin tetrakloorieteeniä (PCE), jonka suurin pitoisuus oli 55 ppm 204 °C :ssa. 3DOM $5,5\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ -katalyytin stabiilisuutta testattiin TCE:n katalyyttisessä hapettamisessa 240 °C :ssa 30 tunnin ajan, jolloin konversio vaihteli 83–85 %:in välillä eikä merkittävää laskua katalyytin aktiivisuudessa havaittu. Veden ja CO_2 :n lisäyksen vaikutusta $5,5\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ -katalyytin aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen tutkittiin 270 °C :ssa (TCE 750 ppm, vaihtuma $20000\text{ ml g}^{-1}\text{ t}^{-1}$). 3,0 tilavuus-% veden lisäys laski TCE:n konversiota 96 %:sta 90 %:iin ja 5,0 tilavuus-% veden lisäys laski TCE:n konversiota 97 %:sta 85 %:iin. 5,0 tilavuus-% CO_2 :n lisäys laski TCE:n konversiota 97 %:sta 95 %:iin ja 10,0 tilavuus-% CO_2 :n lisäys laski TCE:n konversiota 95 %:sta 92 %:iin. Veden aiheuttama TCE:n konversion lasku palautui, kun veden syöttö lopetettiin, kun taas CO_2 :n aiheuttama TCE:n konversion lasku palautui vain osittain käsiteltäessä katalyyttiä 20 ml/min O_2 virrassa 400 °C :ssa tunnin ajan. Tutkimuksessa pääteltiin CO_2 :n aiheuttama palautumattoman konversion laskun johtuvan karbonaattispesiesten adsorboitumisesta katalyytin aktiivisiin paikkoihin.

4. YHTEENVETO

Tässä tutkielmassa perehdyttiin cerian (CeO_2) nanorakenteiden synteisiin, jossa keskityttiin erityisesti tuotteiden morfologiaan ja ulkopintojen tyyppeihin. Cerian nanorakenteiden synteessin tutkimuksia esiteltiin valiten erityyppisiä synteesimenetelmiä ja cerian nanorakennelopputuotteita. Esitellyt synteesimenetelmät sisältävät mm. hydro- ja solvotermiset-, termisen hajottamisen-, sooli-geeli-, liekkiruiskutuspyrolyysi-, mikroemulsio-, ultraääni- ja sähkökemialliset menetelmät, joiden lisäksi esiteltiin kiteenkasvua ohjaavia menetelmiä, kuten pehmeitä ja kovia templettimenetelmiä sekä pääteryhmien käyttöä. Koska nukleaatiolla ja kiteen kasvumekanismeilla on vaikutusta CeO_2 :n nanorakenteen muodostumiseen, esiteltiin niihin liittyviä mekanismeja, kuten LaMer-mekanismi, Ostwaldin kypsyminen, Kirkendall-efekti, orientoitunut yhdistyminen, kiteiden yhteenkasvaminen, Finke–Watzky two step -mekanismi ja hiukkasensisäinen kasvu.

Sovelluskohteena tässä työssä oli cerian nanokatalyytit CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa ja erityisesti keskityttiin dikloorimetaanin (DCM), 1,2-dikloorietaanin (DCE) ja trikloorieteenin (TCE) katalyyttiseen hapettamiseen. Ceriapohjaisten nanokatalyyttien erityisiä ominaisuuksia katalyysissä ovat niiden kyky siirtyä hapetustilojen Ce^{3+} ja Ce^{4+} välillä, korkea hapenvarastointikyky, suuri happivakanssien ja pinnan virheiden määrä sekä Lewis-happoemäsominaisuudet. Koska CeO_2 :n ulkopinnan kristallografinen suuntautuminen vaikuttaa pinnan happivakanssien määrää, CeO_2 :n synteeseissä pyritään valmistamaan alhaisen happivakanssin muodostumisenergian omaavia ulkopintoja. Ceriakatalyyttien käytön haasteita ovat deaktivoituminen korkeissa lämpötiloissa sintraantumisen johdosta, katalyytin myrkyttyminen ja mahdollisesti muodostuvat haitalliset sivutuotteet. Koska CVOC-yhdisteiden katalyyttisessä hapettamisessa lämpötilat ovat suhteellisen matalia, ongelmiksi jäävät lähinnä kloorin aiheuttama katalyytin myrkyttyminen ja polykloorattujen sivutuotteiden muodostuminen. Näitä ongelmia on pystytty estämään valmistamalla CeO_2 :n komposiittimateriaaleja tai lisäämällä CVOC-yhdisteiden katalyyttisen hapetuksen reaktio-olosuhteisiin vettä.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- ¹ Euroopan parlamentti ja neuvoston direktiivi 2010/75/EU; *EUVL L 334/17*, **24.11.2010**, s. 21,25.
- ² Dobrzyńska, E., Pośniak, M., Szewczyńska, M., Buszewski, B., *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *40*, 14-57.
- ³ Pitkäaho, S., *Catalytic Oxidation of Chlorinated Volatile Organic Compounds. Dichloromethane and Perchloroethylene: New Knowledge for the Industrial CVOC Emission Abatement*, (väitöskirja, Oulun yliopisto) **2013**, <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526201672.pdf>.
- ⁴ European chlorinated solvents association ECSA, *Products*, <https://www.chlorinated-solvents.eu/products>, (haettu 16.2.2022).
- ⁵ European Chemicals Agency, *European Chemicals Agency ECHA*, <https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.000.763>, (haettu 16.2.2022).
- ⁶ International Labour Organization ILO, World Health Organization WHO, *International Chemical Safety Cards ICSCs*, <https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home>, (haettu 16.2.2022).
- ⁷ Marshall, K. A., Pottenger L. H., *Chlorocarbons and Chlorohydrocarbons*, teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, Yhdysvallat, **2016**, 1-29.
- ⁸ Aranzabal, A., Pereda-Ayo, B., Pilar González-Marcos, M., González-Marcos, J., López-Fonseca R., González-Velasco, J., *Chem. Pap.* **2014**, *68*, 1169-1186.
- ⁹ González-Velasco, J. R., Aranzabal, A., López-Fonseca, R., Ferret, R., González-Marcos, J. A., *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *24*, 33-43.
- ¹⁰ Blanch-Raga, N., Palomares, A. E., Martínez-Triguero, J., Puche, M., Fetter, G., Bosch, P., *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *160-161*, 129-134.
- ¹¹ Kamal, M. S., Razzak, S. A., Hossain, M. M., *Atmos. Environ.* **2016**, *140*, 117-134.
- ¹² López-Fonseca, R., Aranzabal, A., Steltenpohl, P., Gutiérrez-Ortiz, J. I., González-Velasco, J. R., *Catal. Today* **2000**, *62*, 367-377.
- ¹³ López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Ayastui, J. L., Gutiérrez-Ortiz, M. A., González-Velasco, J. R., *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *45*, 13-21.
- ¹⁴ González-Velasco, J. R., Aranzabal, A., Pereda-ayo, B., González-marcos, M. P., González-marcos, J. A., *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: Chlorinated Hydrocarbons*, teoksessa: *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: from laboratory to industry*, toimittajat Duprez, D., Cavani, F., World Scientific, Singapore, **2014**, 91-131.
- ¹⁵ Dai, Q., Wang, X., ja Lu, G., *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *81*, 192-202.
- ¹⁶ Dai, Q., Wu, J., Deng, W., Hu, J., Wu, Q., Guo, L., Sun, W., Zhan, W., Wang, X., *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *249*, 9-18.
- ¹⁷ Zhang, D., Du, X., Shi, L., Gao, R., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14455-14475.
- ¹⁸ Nevanperä, T. *Catalytic oxidation of harmful chlorine- and sulphur-containing VOC emissions: a study of supported Au, Pt and Cu catalysts*, (väitöskirja, Oulun Yliopisto) **2021**, <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526230009.pdf>.
- ¹⁹ Moulijn, J., van Diepen, A., Kapteijn, F., *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *212*, 3-16.
- ²⁰ Bartholomew, C., *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *212*, 17-60.
- ²¹ Argyle, M., Bartholomew, C., *Catalysts* **2015**, *5*, 145-269.
- ²² Kalantar Neyestanaki, A., Klingstedt, F., Salmi, T., Murzin, D., *Fuel* **2004**, *83*, 395-408.
- ²³ Awan, T. I., Bashir, A., Tehseen, A., *Chemistry of Nanomaterials Fundamentals and Applications* **2020**, 16-20.
- ²⁴ Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., Fornasiero P., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987-6041.
- ²⁵ Wang, Z., Feng, X., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13563-13566.
- ²⁶ Duprez, D., Descorme, C., Birchem, T., Rohart, E., *Top. Catal.* **2001**, *16-17*, 49-56.
- ²⁷ Trovarelli, A., Llorca, J., *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4716-4735.
- ²⁸ Wang, Q., Yeung K. L., Bañares, M. A., *Catal. Today* **2020**, *356*, 141-154.

- ²⁹ Jiang, Y., Adams, J., van Schilfgaarde, M., *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064701-1 – 064701-9.
- ³⁰ Nolan, M., Grigoleit, S., Sayle, D., Parker, S., Watson, G., *Surf. Sci.* **2005**, *576*, 217–229.
- ³¹ Nolan, M., Parker, S., Watson, G., *Surf. Sci.* **2005**, *595*, 223–232.
- ³² Kuiry, S., Patil, S., Deshpande, S., Seal, S., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6936–6939.
- ³³ Yamashita, K., Kameyama, K., Yabe, S., *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683–687.
- ³⁴ Tang, B., Zhuo, L., Ge, J., Wang, G., Shi, Z., Niu, J., *Chem. Commun.* **2005**, *28*, 3565–3567.
- ³⁵ Xie, A., Guo, J., Liu, W., Ynag, Y., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11357–11359.
- ³⁶ Mai, H., Sun, L., Zhang, Y., Si, R., Feng, W., Zhang, H., Liu, H., Yan, C., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- ³⁷ Reddy, B., Kumar, T., Durgasri, N., *New developments in ceria-based mixed oxide synthesis and reactivity in combustion and oxidation*, teoksessa: *Catalysis by Ceria and Related Materials 2nd Edition*, toimittajat Trovarelli, A., Fornasiero P., Imperial College Press, Lontoo, Englanti, **2013**, 397–464.
- ³⁸ Wu, K., Sun, L., Yan, C., *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600501.
- ³⁹ Tsai, M., *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *110*, 132–134.
- ⁴⁰ Laberty-Robert, C., Long, J., Lucas, E., Pettigrew, K., Stroud, R., Doescher, M., Rolison, D., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 50–58.
- ⁴¹ Ferreira, N., Angélica, R., Marques, V., de Lima, C., Silva, M., *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 139–142.
- ⁴² Li, C., Cui, M., Sun, Q., Dong, W., Zheng, Y., Tsukamoto, K., Chen, B., Tang, W., *J. Alloys Compd.* **2010**, *504*, 498–502.
- ⁴³ Taniguchi, T., Katsumata, K., Omata, S., Okada, K., Matsushita, N., *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3754–376.
- ⁴⁴ Wu, Q., Zhang, F., Xiao, P., Tao, H., Wang, Hu., Lü Y., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17076–1708
- ⁴⁵ Strandwitz, N., Stucky, G., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4577–4582.
- ⁴⁶ Sun, C., Sun, J., Xiao, G., Zhang, H., Qiu, X., Li, H., Chen, L., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13445–13452.
- ⁴⁷ Ye, J., Wang, S., Li, G., He, B., Chen, X., Cui, Y., Zhao, W., Sun, J., *Chem Asian J.* **2021**, *16*, 3371–3384.
- ⁴⁸ Lu, X., Zhai, T., Cui, H., Xie, S., Huang, Y., Liang, C., Tong, Y., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5569–5572.
- ⁴⁹ Zheng, X., Mofarah, S., Cen, A., Carzorra, C., Haque, E., Chen, E., Atanacio, A., Manohar, M., Vutukuri, C., Abraham, J., Koshy, P., Sorrell, C., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 59820–59833.
- ⁵⁰ Abdelsayed, V., Aljarash, A., El-Shall M., Al Othman, Z., Alghamdi, A., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2825–2834.
- ⁵¹ Siakavelas, G., Charisiou, N., AlKhoori, S., AlKhoori, A., Sebastian, V., Hinder, S., Baker, M., Yentekakis, I., Polychronopoulou, K., Goula, M., *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *282*, 119562.
- ⁵² Miao, J., Wang, H., Li, Y., Zhu, J. M., Zhu J. J., *J. Cryst. Growth* **2005**, *281*, 525–529.
- ⁵³ Li, Y., Wang, Q., Zhou, G., Zhao, P., Li, R., Mao, G., Zhang, L., Li, F., Yin, J., *Mater. Lett.* **2022**, *307*, 121075.
- ⁵⁴ Pollard, K., Jenkins, H., Puddephatt, R., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 701–710.
- ⁵⁵ Kaur, P., Mai, L., Muriqi, A., Zanders, D., Ghiyasi, R., Safdar, M., Boysen, N., Winter, M., Nolan, M., Karppinen M., Devi, A., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4913–4926.
- ⁵⁶ Feng, X., Sayle, D., Wang, Z., Paras, M., Santora, B., Sutorik, A., Sayle, T., Yang, Y., Ding, Y., Wang, X., Her, Y., *Science* **2006**, *312*, 1504–1508.
- ⁵⁷ Zhang, L., Spezzati, G., Muravev, V., Verheijen, M., Zijlstra, B., Filot, I., Su, Y., Chang, M., Hensen, E., *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5614–5627.
- ⁵⁸ Zhang, J., Ohara, S., Umetsu, M., Naka, T., Hatakeyama, Y., Adschiri, T., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 203–206.
- ⁵⁹ Taguchi, M., Takami, S., Naka, T., Adschiri, T., *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5297–5303.

- 60 Omura, Y., Yoko, A., Seong, G., Tomai, T., Adschiri, T., *CrystEngComm* **2021**, *23*, 5353–5361.
- 61 Masui, T., Fujiwara, K., Machida, K., Adachi, G., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2197–2204.
- 62 Lin, K., Chowdhury, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 3226–3251.
- 63 Liu, B., Li, Q., Du, X., Liu, B., Yao, M., Li, Z., Liu, R., Liu, D., Zou, X., Lv, H., Li, D., Zou, B., Cui, T., Zou, G., *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 6720–6724.
- 64 Dai, Q., Bai, S., Li, H., Liu, W., Xingyi W., Lu, G., *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9817–9827.
- 65 Zhang, D., Du, H., Shi, L., Fang, J., Li Q., *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 654–660.
- 66 La, R., Hu, Z., Li, H., Shang, X., Yang, Y., *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *368*, 145–148.
- 67 Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- 68 LaMer, V., Dinegar, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- 69 Lin, X., Sorensen, C., Klubunde, K., *J. Nanopart. Res.* **2000**, *2*, 157–164.
- 70 Ostwald, W., *Z. Phys Chem.*, **1897**, *22*, 289–330.
- 71 Zeng, H., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 649–662.
- 72 Liu, H ja Zeng, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16744–16746.
- 73 Pieraggi, B. *Diffusion and solid state reactions*, teoksessa: *Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, toimittajat Gao, W., Li Z., Woodhead Publishing, Cambridge, Englanti, **2008**, 9–35.
- 74 Penn, R., Soltis, J., *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 1409–1418.
- 75 Thanh, N., Maclean, N., Mahiddine, S., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- 76 Watzky, M., Finke, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382–10400.
- 77 Peng, X, Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A., Alivisatos A., *Nature*, **2000**, *404*, 59.
- 78 Sun, C., Li, H., Chen, L., *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8475–8505.
- 79 Yuan, Q., Duan, H., Li, L., Sun, L., Zhang, Y., Yan, C., *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 151–167.
- 80 Chen, X., Mao, S., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- 81 Feng, W., Sun, L., Zhang, Y., Yan, C., *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1038–1053.
- 82 Strobel, R., Pratsinis, S., *J. Chem. Mater.* **2007**, *17*, 4743–4756.
- 83 Mädler, L., Kammler, H., Mueller, R., Pratsinis, S., *J. Aerosol Sci.* **2002**, *33*, 369–389.
- 84 Slomkowski, S., Alemán J., Gilbert, R., Hess, M., Horie, K., Jones, R., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S., Stepto, R., *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 2229–2259.
- 85 Gedanken, A., *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *47*, 47–55.
- 86 Wang, G., Mu, Q., Chen, T., Wang, Y., *J. Alloys Compd.* **2010**, *493*, 202–507.
- 87 Chaudhary, Y., Panigrahi, S., Nayak, S., Satpati, B., Bhattacharjee, S., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2381–2385.
- 88 Yang, S., Gao, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9330–9331.
- 89 Han, W., Wu, L., Zhu, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12814–12815.
- 90 Gu, F., Wang, Z., Han, D., Shi, C., Guo, G., *Mater. Sci. Eng. B.* **2007**, *139*, 62–68.
- 91 Titirici, M., Antonietti, M., Thomas, A., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808–3812.
- 92 Mamontov, E., Egami, T., Brezny, R., Koranne, M., Tyagi, S., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11110–11116.
- 93 Wang, W., Zhu, Q., Dai, Q., Wang, X., *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 1037–1046.
- 94 Dai, Q. Wang, W., Wang, X., Lu, G., *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 31–42.
- 95 Wang, J., Shi, Z., Zhou, R., *J. Rare Earths*, **2020**, *38*, 906–911.
- 96 Zhang, X., Dai, L., Liu, Y., Deng, J., Jing, L., Yu, X., Han, Z., Zhang, K., Dai, H., *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3755–3770.
- 97 Zhang, X., Liu, Y., Deng, J., Zhao, Zhang, K., Yang, J., X., Han, Z., Jiang, X., Dai, H., *Catal. Today* **2020**, *339*, 200–209.
- 98 Dai, Q., Zhang, Z., Yan, J., Johnson, W. J. G., Sun, W., Wang, X., Zhang, S., Zhan, W., *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 13430–13437.

⁹⁹ Zhang, L., Deng, W., Cai, Y., Dai, Q., Guo, L., *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13109–13124.

¹⁰⁰ Dai, Q., Shen, K., Deng, W., Cai, Y., Yan, J., Wu, J., Guo, L., Liu, R., Wang, X., Zhan, W., *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 4007–4016.