

# Polttomoottorikatalysaattorien pinnoitteet ja niiden karakterisointi



Pro gradu -tutkielma

Kemian laitos

28.12.2018

Teemu Pasanen



# Tiivistelmä

Tämän Pro gradu -tutkielman aiheena olivat polttomoottoriautoissa yleisesti käytettävien katalysaattorien pinnoitemateriaalit sekä niiden karakterisointi eri menetelmillä. Tutkielman kirjallisessa osassa perehdyttiin katalysaattorien toimintaan ja sitä heikentäviin tekijöihin sekä erilaisiin karakterisointimenetelmien toimintaperiaatteisiin. Kirjallisen osan viimeisessä luvussa tarkasteltiin eri tutkimuksissa tehtyjä karakterisointeja erilaisille katalysaattorimateriaaleille sekä niissä havaittuja muutoksia lämpötilan vaikutuksesta. Materiaalit sisälsivät eri kantajia, happea varastoivia yhdisteitä (*oxygen storage component*, OSC), katalyyttejä ja lisäaineita.

Kokeellisessa osassa karakterisoitiin kaupallisia katalysaattorimateriaaleja sekä valmiita pinnoitteita hyödyntäen kirjallisen osan tietoja. Näytteet karakterisoitiin sekä tuoreena että eri lämpötiloissa käsiteltyinä useita eri menetelmiä käyttäen, joista etenkin XRD ja Raman osoittautuivat käyttökelpoisimmiksi. Tutkimuksessa karakterisoitiin raaka-aineista erilaisia aluminakantajia ja OSC-yhdisteitä. Aluminan heikkenemistä pystyttiin seuraamaan sen kiderakenteen muutoksilla, joista etenkin muutos  $\alpha$ -aluminaksi on haitallinen. Näiden muutosten havaittiin vähenevän näytteissä, joihin oli tehty lantaanilisäys. Titaani- ja/tai piidioksidin havaittiin alentavan aluminan kiderakennemuutosten lämpötiloja, mutta alumina- ja/tai silikalisyksien toisaalta havaittiin parantavan titaanidioksidin lämmönkestävyyttä. Zirkoniarikkaalla OSC-yhdisteellä havaittiin korkeammassa ikäytyslämpötiloissa tapahtuva seosoksidin kiderakenteellinen eriytyminen, joka saattoi osaltaan alentaa OSC-materiaalin hapenvarastointikykyä. Myös puhtaan cerian hapenvarastointikyky heikkeni ikäytysten myötä. Ceriarikkaalla OSC-materiaalilla korkealla lämpötilalla oli varastointikykyä lisäävä vaikutus.

Useita edellä mainittuja raaka-aineita sisältävien valmiiden katalysaattoripinnoitteiden osalta tutkimuksessa havaittiin monia erilaisia lämpötilan aiheuttamia muutoksia,

joita karakterisoiitiin ensisijaisesti XRD:llä. Yhden pinnoitteen tapauksessa havaittiin pinnoitteessa olevan aluminafaasin ominaisuuksien heikkenevän alemmassa lämpötilassa kuin raaka-aineen tapauksessa. Lisäksi pinnoitteessa havaittiin platinakatalyytin sintrautumista. Toisessa pinnoitteessa lisäaineellinen alumina vastusti hyvin kiderakenteen muutoksia, minkä lisäksi katalyyttien sintrautuminen oli vähäistä.

# Esipuhe

Tämän Pro gradu -tutkielman aiheena ovat polttomoottorikatalysaattorit, ja kandidaatin tutkielmani tein aikoinaan liittyen biodieseliin. Aiheiden perusteella voisi luulla, että ne valikoituivat työstettäväksi jonkinlaisen autoiluun liittyvän kiinnostuksen johdosta. Pääasialliset syyt aiheiden valintaan olivat kuitenkin niiden yhteys käytännön sovelluksiin sekä erityisesti niiden ympäristönäkökulmat, autoilun päätyessä aihepiiriksi pikemminkin sattuman kautta. Nämä syyt ovat minulle niitä, joiden johdosta kemiaa päädyin aikoinaan opiskelemaan, ja onkin ollut hienoa päästä opiskelujen aikana tekemään sitä mihin alunperin on tähdännytkin. Tämä tutkielma myös syvensi monipuolisesti tietojani eri menetelmistä, katalyyseistä ja eri materiaaleista – sekä tietenkin niistä autoista.

Tämä tutkielma tehtiin vuoden 2018 aikana yhteistyössä Dinex Finland Oy:n kanssa, joka toimitti kokeellisessa osassa käytetyt näytteet. Mittaukset suoritettiin tammikuun ja toukokuun välisenä aikana Jyväskylän yliopistossa epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Tulosten raportointia ja kirjallisen osan kirjoittamista tehtiin sekä kokeellisen osan aikana, että vuoden jälkimmäisellä puoliskolla. Kirjallinen osa rajattiin tukemaan kokeellista osuutta. Siinä käytiin läpi miten eri tutkimuksissa on karakterisoitu yleisimpiä katalysaattoreissa käytettyjä raaka-aineita, joista osa oli samoja kuin mitä kokeellisessa osassa käytettiin. Kirjallisessa osassa esiteltiin myös katalysaattorien toimintaperiaatteita ja toimintakyvyn heikkenemistapoja. Lähteiden etsimisessä käytettiin apuna SciFinder-tietokantaa sekä Google Scholar -hakukonetta, minkä lisäksi kirjallisuutta etsittiin Jyväskylän kirjaston e-kirjavalikoimasta.

Tahtoisin kiittää dosentti Manu Lahtista työn ohjauksesta sekä opastuksesta röntgendiffraktion ja termogravimetrian saloihin. Kiitän myös Dinex Finland Oy:ta ja yhteyshenkilöinä toimineita Kauko Kallista sekä Matti Tuikkaa mielenkiintoisesta aiheesta sekä arvokkaasta työkokemuksesta. Kiitokset työn rahoittamisesta kuuluvat sekä Dinex

Finland Oy:lle että Jyväskylän yliopistolle. Erityiset kiitokseni annan luonnollisesti perheelleni, ystäväilleni ja tietenkin avopuolisolleni tuesta, kannustuksesta sekä myös elämän suurista ja pienistä iloista.

Jyväskylässä  
28. joulukuuta 2018  
Teemu Pasanen

# Lyhenteet

**A/F** ilman ja polttoaineen suhde (*air-to-fuel ratio*)

**ATR** heikentynyt kokonaisheijastus (*attenuated total reflection*)

**BET** Brunauer-Emmet-Teller(-laskentamalli)

**BSD** takaisinsironneiden elektronien ilmaisim (*backscatter electron detector*)

**cpsi** aukkoa neliötuumaa kohden (*cells per square inch*)

**DOC** hapetuskatalysaattori (*diesel oxidation catalyst*)

**DPF** hiukkassuodatin (*diesel particulate filter*)

**DSC** differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (*differential scanning calorimetry*)

**DTA** differentiaalinen termoaalyysi

**DTG** derivatiivinen termogravimetrinen (käyrä)

**EDS** energiadiispersiivinen röntgenspektroskopia

**EM** elektronimikroskopia

**FTIR** Fourier-muunnosinfrapuna(spektroskopia) (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

**FWHM** puoliarvoveveys (*full width at half maximum*)

**IR** infrapuna (*infrared*)

**IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry

**LNT** NO<sub>x</sub>-loukku (*lean NO<sub>x</sub> trap*)

**OSC** happea varastoiva komponentti (*oxygen storage component*), hapenvarastointikyky  
(*oxygen storage capacity*)

**SCR** selektiivinen katalyyttinen pelkistys (*selective catalytic reduction*)

**SED** sekundäärielektronien ilmaisimien (*secondary electron detector*)

**SEM** pyyhkäisyelektronimikroskoopi (*scanning electron microscope*)

**TEM** läpäisyelektronimikroskoopi (*transmission electron microscopy*)

**TG** termogravimetria / termogravimetrinen analyysi

**TWC** kolmitoimikatalysaattori (*three-way catalytic converter*)

**WGS** vesikaasun siirto (*water-gas shift*)

**XPS** fotoelektronispektroskopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

**XRD** röntgendiffraktio (*X-ray diffraction*)

**XRF** röntgenfluoresenssi (*X-ray fluorescence*)



# Sisältö

<b>Tiivistelmä</b>	<b>ii</b>
<b>Esipuhe</b>	<b>iv</b>
<b>Lyhenteet</b>	<b>vi</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>KIRJALLINEN OSA</b>	<b>3</b>
<b>2 Katalysaattorit</b>	<b>4</b>
2.1 Historia ja kehitys . . . . .	4
2.2 Rakenne . . . . .	6
2.3 Toimintaperiaate . . . . .	7
2.3.1 Heterogeeninen katalyyssi . . . . .	7
2.3.2 Bensiiniautot . . . . .	9
2.3.3 Dieselautot . . . . .	11
<b>3 Katalyyysiä heikentävät tekijät</b>	<b>15</b>
3.1 Sintrautuminen . . . . .	15
3.2 Katalysaattorimyrkyt . . . . .	17
3.3 Muut tekijät . . . . .	18
<b>4 Pinnoitteiden karakterisointimenetelmät</b>	<b>19</b>
4.1 Röntgendiffraktio . . . . .	19
4.2 Röntgenfluoresenssi . . . . .	22
4.3 Spektroskopiset menetelmät . . . . .	23
4.3.1 Fotoelektronispektroskopia . . . . .	23
4.3.2 Infrapunaspektroskopia . . . . .	24

4.3.3	Raman-spektroskopia . . . . .	25
4.4	Termoanalyttiset menetelmät . . . . .	27
4.4.1	Termogravimetria . . . . .	27
4.4.2	Differentiaalinen termoanalyysi/pyyhkäisykalorimetria . . . . .	28
4.5	Elektronimikroskopia . . . . .	29
4.6	Ominaispinta-alan BET-määrittäminen . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Katalysaattorimateriaalit ja niiden karakterisointi</b>	<b>35</b>
5.1	Kennomateriaalit . . . . .	35
5.1.1	Keraamiset kennot . . . . .	35
5.1.2	Metalliset kennot . . . . .	36
5.2	Kantajaiset . . . . .	36
5.2.1	Alumiinioksidi . . . . .	36
5.2.2	Titaanidioksidi . . . . .	40
5.2.3	Piidioksidi . . . . .	43
5.3	OSC-materiaalit . . . . .	46
5.3.1	Ceriumoksidi . . . . .	46
5.3.2	Cerium-zirkoniumoksidi . . . . .	49
5.4	Katalyytit . . . . .	53
5.4.1	Platina . . . . .	53
5.4.2	Rodium . . . . .	55
5.4.3	Palladium . . . . .	57
5.4.4	Vanadiinipentoksidi . . . . .	61
5.5	Lisäaineet . . . . .	62
5.5.1	Lantaani . . . . .	62
5.5.2	Bariumoksidi . . . . .	69
5.5.3	Volframitrioksidi . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>74</b>
	<b>KOKEELLINEN OSA</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>Kokeelliset lähtökohdat</b>	<b>77</b>
7.1	Näytteet . . . . .	77
7.2	Menetelmät ja laitteistot . . . . .	78

<b>8 Tulokset</b>	<b>83</b>
8.1 Alumiinioksidi . . . . .	83
8.1.1 XRD . . . . .	83
8.1.2 IR . . . . .	86
8.1.3 Raman . . . . .	88
8.1.4 TG/DSC . . . . .	90
8.1.5 SEM . . . . .	92
8.2 Alumiinioksidi La-lisäyksellä . . . . .	95
8.2.1 XRD . . . . .	95
8.2.2 IR . . . . .	98
8.2.3 Raman . . . . .	99
8.2.4 TG/DSC . . . . .	101
8.2.5 SEM . . . . .	105
8.3 Pii-titaani-alumiinioksidi . . . . .	109
8.3.1 XRD . . . . .	109
8.3.2 IR . . . . .	112
8.3.3 Raman . . . . .	113
8.3.4 TG/DSC . . . . .	114
8.3.5 SEM . . . . .	116
8.4 Ceriumoksidi . . . . .	118
8.4.1 XRD . . . . .	118
8.4.2 IR . . . . .	119
8.4.3 Raman . . . . .	120
8.4.4 TG/DSC . . . . .	121
8.4.5 SEM . . . . .	122
8.5 Cerium-zirkoniumoksidi . . . . .	123
8.5.1 XRD . . . . .	123
8.5.2 IR . . . . .	125
8.5.3 Raman . . . . .	126
8.5.4 TG/DSC . . . . .	128
8.5.5 SEM . . . . .	130
8.6 OSC-näytteiden hapenvarastointikapasiteetti . . . . .	133
8.7 DOC-pinnoite . . . . .	137
8.7.1 XRD . . . . .	137

8.7.2	IR . . . . .	139
8.7.3	Raman . . . . .	139
8.7.4	TG/DSC . . . . .	142
8.7.5	SEM . . . . .	144
8.8	TWC-pinnoite . . . . .	147
8.8.1	XRD . . . . .	147
8.8.2	IR . . . . .	148
8.8.3	Raman . . . . .	149
8.8.4	TG/DSC . . . . .	150
8.8.5	SEM . . . . .	152
<b>9</b>	<b>Johtopäätökset</b>	<b>155</b>
	<b>Kirjallisuutta</b>	<b>159</b>
	Kirjallisuusviitteet . . . . .	159
	<b>Liitteet</b>	<b>174</b>

# Luku 1

## Johdanto

Tämän Pro gradu -tutkielman aiheena ovat katalysaattoreissa käytetyt erilaiset pinnoitemateriaalit sekä niiden karakterisointi eri menetelmillä. Tutkielman kirjallinen osa alkaa luvulla 2, jossa käydään läpi katalysaattorien historiaa ja toimintaperiaatetta. Luku toimii käytännönläheisenä pohjustuksena esitellen pinnoitteiden varsinaisen käyttökohteen. Luvussa 3 esitellään katalysaattorin toimintaa heikentäviä tekijöitä, joiden ehkäiseminen on olennainen osa pinnoitemateriaalien valinnassa ja pinnoitteiden kehittämisessä. Pinnoitteiden karakterisointiin ja etenkin heikentävien tekijöiden vaikutusten seuraamiseen käytettäviä menetelmiä käydään läpi valikoivasti luvussa 4. Luvussa 5 esitellään katalysaattoreissa käytettyjä materiaaleja, mikä on kirjallisen osan pääasiallinen aihe. Ennen pinnoitteisiin siirtymistä käydään läpi lyhyesti kennomateriaaleja, jotka toimivat katalysaattoreissa pinnoitteiden alustana. Itse pinnoitemateriaaleista esitellään ensin kantajat, OSC-materiaalit sekä katalyytit, minkä jälkeen luvun loppupuoli keskittyy pinnoitteiden lisäaineisiin, jotka ovat tärkeässä roolissa katalysaattorien toimintakyvyn ylläpidossa sekä parantamisessa. Luvussa tarkastellaan myös materiaalien heikentymistä lämmön vaikutuksesta ja muutosten seuraamista eri menetelmiä käyttäen pohjautuen tutkimuksissa saatuihin tietoihin.

Tutkielman kokeellisessa osassa karakterisoitiin kirjallisen osan tietoja käyttäen katalysaattoreissa käytettäviä pinnoitteita ja pinnoitemateriaaleja. Tutkittavat näytteet olivat tuoreita sekä eri lämpötiloissa ikäytettyjä, jotka on esitelty tarkemmin osiossa 7.1. Kirjallisuuden perusteella lämpötilaikäytyksen pitäisi heikentää materiaalien ominaisuuksia. Tutkimuksen lähtökohtana oli selvittää, voidaanko materiaaleja karakterisoida valituilla menetelmillä ja pystytäänkö näillä menetelmillä havaitsemaan ikäytyksien

aiheuttamat muutokset. Hypoteesina oli kirjallisuuden perusteella, että materiaalit ovat karakterisoidavissa etenkin käyttäen röntgendiffraktiota, jolla eri materiaalit pystyttäisiin erottamaan toisistaan myös valmiissa pinnoitteissa. Röntgendiffraktiolla oletettiin myös pystyvän havaitsemaan materiaaleissa ikäytymisen seurauksena syntyvät kiderakenteiden muutokset, joiden avulla voitaisiin seurata eri lämpötilojen vaikutusta näytteiden rakenteisiin. Joissain näytteissä olevien lisäaineiden oletettiin myös pystyvän ehkäisemään näitä muutoksia ja parantamaan näin lämmönkestävyyttä. Spektroskopisten menetelmien odotettiin tukevan röntgendiffraktiotuloksia ja antavan etenkin lisäinformaatiota sellaisista kiderakenteiden välisistä eroista, jotka röntgendiffraktiolla on vaikea havaita. Röntgendiffraktiolla ei voida myöskään havaita faasikomponentteja jotka eivät ole kiteisiä, eli jotka ovat toisin sanoen amorfisia. Termogravimetriä oletettiin myös antavan tietoa materiaalin ikäytymisestä, koska lämmitettäessä irtoavan veden määrä on oletettavasti vähäisempi ikäytyneillä näytteillä kuin tuoreilla, mikä näkyisi vähäisempinä massahäviöinä analyysissä. Termogravimetrialla oletettiin myös pystyvän havaitsemaan massamuutokset happea varastoivilla yhdisteillä, kun käytettiin hapettavaa ja pelkistävää atmosfääriä. Kirjallisuuden perusteella zirkoniumlisäyksen oletettiin parantavan ceriumoksidin hapenvarastointikykyä, ja hapenvarastoinnin oletettiin myös heikentyvän kaikilla näytteillä ikääntymisen myötä. Näytteitä analysoitiin myös pyyhkäiselektronimikroskoopilla, jolla odotettiin nähtävän ikääntymisen myötä huokosrakenteiden umpeutumista ja katalyyttien kerääntymistä suuremmiksi partikkeleiksi. Kokeellisessa osassa käytetyt menetelmät ja laitteistot on esitetty osiossa 7.2 ja saadut tulokset luvussa 8.

## KIRJALLINEN OSA

# Luku 2

## Katalysaattorit

### 2.1 Historia ja kehitys

Autojen yleistyttyä niiden tuottamien pakokaasujen terveyshaittoihin alettiin kiinnittää yhä enemmän huomiota. Bensiinin epätäydellisessä palamisessa syntyy hiilimonoksidia ja palamattomia hiilivetyjä (HC), kun taas ilman typpi reagoi hapen kanssa palamisprosessin korkeissa lämpötiloissa muodostaen typen oksideja ( $\text{NO}_x$ ) eli NO:ta,  $\text{NO}_2$ :a ja  $\text{N}_2\text{O}$ :ta. CO on suoraan myrkyllistä ihmisille ja hiilivedyt sekä  $\text{NO}_x$ -päästöt vaikuttavat esimerkiksi savusumun ja otsonin syntymiseen.<sup>1</sup> Terveyshaittojen ehkäisemiseksi ensimmäiset päästörajoitukset asetettiin Kaliforniassa, jossa etenkin Los Angelesin kaupungin ilmanlaatu oli heikkoa. Maanlaajuisiksi päästörajoitukset tulivat Yhdysvalloissa vuoden 1970 *Clean Air Act* -lain myötä: hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typen oksidien päästöistä 90 prosenttia määrättiin leikattaviksi. Seuraavina vuosina päästörajoituksia tiukennettiin entisestään.<sup>2</sup> Suomessa ensimmäiset päästörajoitukset asetettiin vuonna 1988.<sup>3</sup> Euroopan Unionissa kaikkia jäsenmaita koskevat rajoitukset (ns. Euro-päästöluokitukset) asetettiin vasta vuonna 1992. Rajoituksia on vuosien varrella päivitetty, ja vuodesta 2014 asti käytössä on ollut Euro 6 -luokitus.<sup>4</sup> Taulukossa 2.1 on vertailtu eri Euro-luokitusten päästörajoja henkilöautoille.

Yksi tehokkaimmista työkaluista päästöjen vähentämiseen on katalysaattori. Katalysaattorin englanninkielinen nimi *catalytic converter* eli katalyyttinen muunnin kuvaa sen toimintaa paremmin: sen tehtävänä on katalysoiduilla reaktioilla muuntaa haitalliset päästöt ihmisille haitattomiksi aineiksi eli hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi. Itse katalysaattori sijaitsee pakoputkistossa ja sisältää katalyyttiset aineet. Varhaisimmissa



Taulukko 2.1: Euro-luokitusten päästörajoja (g/km) henkilöautoille.<sup>4</sup>

Luokitus	Vuosi	Bensiini				Diesel		
		CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	2,72	0,97	-
Euro 2	1996	2,2	-	0,5	-	1,0	0,7	-
Euro 3	2000	2,30	0,20	-	0,15	0,64	0,56	0,50
Euro 4	2005	1,0	0,10	-	0,08	0,50	0,30	0,25
Euro 5	2009	1,0	0,10	-	0,06	0,50	0,23	0,18
Euro 6	2014	1,0	0,10	-	0,06	0,50	0,17	0,08

autokatalysaattoreissa katalyytit oli sidottu pyöreiden alumiinioksidihelmien pinnalle, joiden välistä pakokaasut pääsivät virtaamaan. Tällaisia katalysaattoreita oli käytössä myös eri teollisuudenaloilla, mutta autoissa haasteeksi osoittautui ajamisen aikana syntyvä värinä, joka hienonsi helmet katalysaattorin pohjalle ja sai pakokaasun ohittamaan katalyytit. Korvaajiksi kehitettiin keraamisia ja metallisia kennoja, jotka pinnoitettiin katalyytit sisältävällä tukiaineella. Nykyään suurin osa katalysaattoreista on varustettu keraamisella kennolla.<sup>1</sup>

Ensimmäisen sukupolven katalysaattorit muunsivat ainoastaan CO:ta ja hiilivetyjä, kun taas NO<sub>x</sub>-päästöjä vähennettiin säätelemällä palamislämpötilaa ja pitämällä olosuhteet vähähappisina. Myöhemmin NO<sub>x</sub>-päästöjen rajoitukset kiristyivät, joten katalysaattoreita tarvittiin myös niiden saavuttamiseksi. Seuraava kehitysaskel olikin kaikkia kolmea samanaikaisesti katalysoiva kolmitoimikatalysaattori (*three-way catalytic converter*, TWC). Ongelmana oli kuitenkin eri päästöjen vaatimat olosuhteet: siinä missä CO ja hiilivedyt hapetetaan vaarattomiksi yhdisteiksi, vaatii NO<sub>x</sub> pelkistävän ympäristön. Suotuisimmat olosuhteet TWC:lle saavutettiin pitämällä ilman ja polttoaineen suhde (*air-to-fuel ratio*, A/F) mahdollisimman lähellä stoikiometrinen arvoa. Tämän mahdollistamiseksi autoihin kehitettiin hapen pitoisuutta seuraava ns. lambda-anturi, joka säätelee polttoaineensyöttöä moottorille. Sensorin havaintojen ja vasteen välisen viiveen vuoksi A/F:n arvot kuitenkin oskilloivat stoikiometrisen arvon ympärillä. Lisäämällä happea varastoiva komponentti katalysaattoriin, saatiin suhteen vaihtelu tasoittumaan ja katalysointitehokkuutta parannettua.<sup>1</sup>

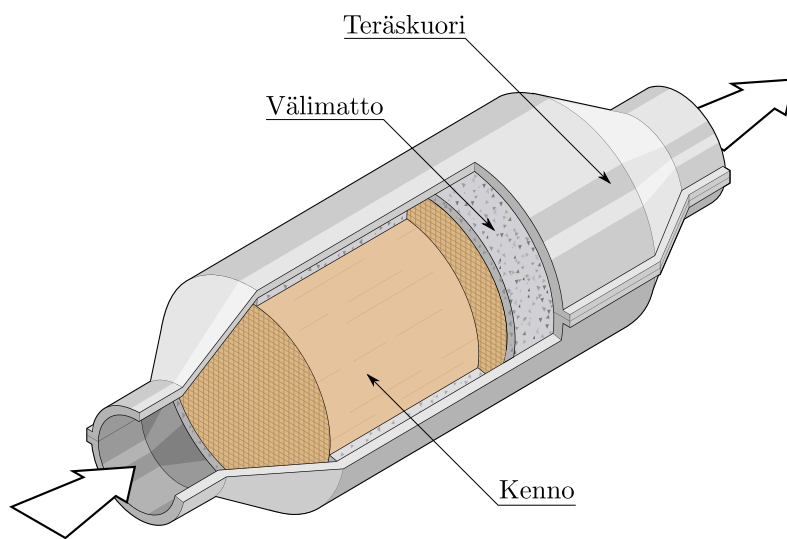
Kolmitoimikatalysaattorit eivät ole käytössä dieselautoissa, koska A/F on stoikiometrista suurempi ja happiylimäärä estää näin ollen  $\text{NO}_x$ :n pelkistämisen. Samasta syystä toisaalta dieselmoottorien hyötysuhde on bensiinimoottoreita parempi. Dieselautojen pakokaasut sisältävät edellä esitettyjen yhdisteiden lisäksi rikkiyhdisteitä sekä hiukkasia eli nokea, epäorgaanisia oksideja ja orgaanisia nesteitä, mikä tekee päästöjen leikkaamisesta haastavampaa kuin bensiiniautoilla. Dieselautojen päästöjä on rajoitettu 1990-luvulta alkaen, mutta viimeaikaisimmat päästörajat ovat pakottaneet kehittämään uusia tapoja etenkin  $\text{NO}_x$ -päästöjen leikkaamiseksi. Eri päästöille on lisäksi käytössä eri käsittelyjärjestelmät, joita on esitelty tarkemmin seuraavissa osioissa.<sup>1</sup> Kehityksestä huolimatta päästöjen leikkaaminen on osoittautunut vaikeaksi, ja viime vuosina dieselautojen ongelmat ovat olleet useasti uutisten aiheina, etenkin Volkswagenin jäätyä kiinni huijauksesta  $\text{NO}_x$ -päästömittauksissa. Useat autovalmistajat ovat lopettaneet dieselautojen myynnin ja dieselmoottorien valmistamisen,<sup>5</sup> minkä lisäksi monet kaupungit ovat ilmoittaneet aikeensa kieltää dieselautojen käytön parantaakseen ilmanlaatuaan.<sup>6</sup>

Katalysaattorien lisäksi siis esimerkiksi moottorityypin valinnalla on vaikutusta päästöihin, ja moottorien kehitys osaltaan on edesauttanut päästötavoitteisiin pääsemisessä.<sup>2</sup> Tulevaisuuden tavoite on kuitenkin ns. nollapäästöauto, jollaisia esimerkiksi yleistyvät sähkö- ja vetyautot ovat. Nämä eivät itsessään tuota ollenkaan haitallisia päästöjä, joten niissä ei ole tarvetta katalysaattoreille. Toisaalta, vaikka autot itsessään ovat päästöttömiä, päästöjä syntyy edelleen toisaalla sähkön ja vedyn tuotannossa sekä autojen valmistuksessa. Koska perinteisiä polttoaineita käyttävien autojen markkinaosuus lienee vielä pitkälle tulevaisuuteenkin merkittävä ja niiden rinnalle on noussut myös esimerkiksi biopolttoaine- ja maakaasukäyttöisiä ajoneuvoja, tarvitaan katalysaattoreita ja niiden kehittämistä päästöjen vähentämiseksi jatkossakin.

## 2.2 Rakenne

Kuvassa 2.1 on esitetty kolmitoimikatalysaattorin läpileikkaus. Kuvassa nähdään katalysaattorin pääasiallinen osa eli kenno sen keskellä. Kennon materiaali on joko keraaminen tai metallinen. Kennon läpi kulkee kaasujen virtaussunnaan mukaisesti aukkoja, joilla saadaan kasvatettua kennon pinta-alaa. Pinta-alaa saadaan kasvatettua myös aukkojen lukumäärää kasvattamalla ja seinämien paksuutta vähentämällä. Kenno pinnoitetaan pinnoitteella (eng. *washcoat*), joka sisältää kantajan, aktiiviset komponentit ja lisäaineet.

Kantaja on huokoinen yhdiste, jolla on suuri ominaispinta-ala. Tällä taataan katalyyteille laaja-alainen levittäytyminen eli dispersio pinnoitteessa, mikä lisää katalysaattorin katalyyssitehokkuutta. Lisäaineilla voidaan parantaa niin kantajan kuin katalyyttienkin ominaisuuksia, esimerkiksi niiden lämmönkestävyyttä. Kenno ympäröidään värähtelyjä vaimentavalla välimatolla sekä teräskuorella, jotka suojaavat kennoa mekaaniselta rasitukselta. Dieselautoissa käytettyjen puhdistusjärjestelmien toimintaperiaatteet eroavat TWC:stä, mutta rakenteeltaan ne ovat samankaltaisia sisältäen kennon ja suojaavat osat. Näitä on esitelty osiossa 2.3.3.<sup>1</sup>



Kuva 2.1: Pelkistetty läpileikkaus kolmitoimikatalysaattorista. Nuolet osoittavat virtaussuunnan. Mukailtu lähteestä.<sup>1</sup>

## 2.3 Toimintaperiaate

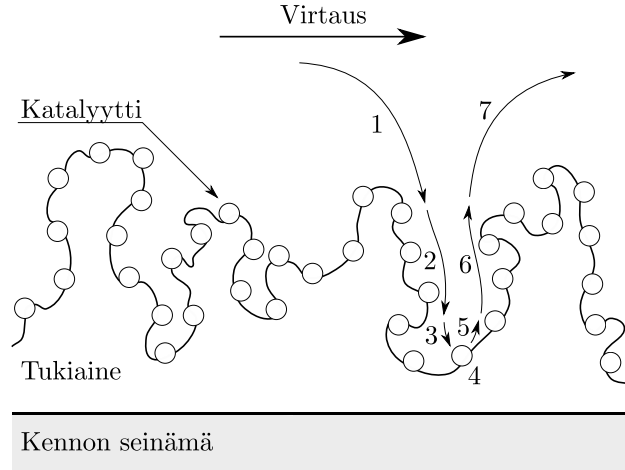
### 2.3.1 Heterogeeninen katalyyssi

Katalysaattorin toiminta perustuu heterogeeniseen katalyyssiin, jossa reaktioon osallistuvat yhdisteet ovat eri faasissa kuin katalyytit: katalysaattorissa reagoivat yhdisteet ovat kaasumaisia molekyyliä ja katalyytit kiinteässä olomuodossa. Reaktiot tapahtuvat kennojen pinnoitteilla, minkä vuoksi itse katalyyttien lisäksi myös kantajan ominaisuuksilla on merkittävä rooli katalyyssissä. Mitä huokoisempaa kantaja on, sitä enemmän sillä on ominaispinta-alaa ja sitä enemmän aktiivisia katalyyttipaikkoja sen pinnalle mahtuu. Suurella pinta-alalla katalyytit mahtuvat myös dispergoitumaan tarpeeksi kauas toisistaan.

Huokosten koko vaikuttaa myös kaasumolekyylien kulkeutumiseen katalyysipaikoille.<sup>1</sup> Itse katalyysiä voidaan mallintaa seuraavalla seitsenvaiheisella tapahtumaketjulla:<sup>7,8</sup>

1. **Ulkoinen diffuusio:** reagoiva yhdiste läpäisee kantajan pinnalla seisovan kaasukerroksen
2. **Sisäinen diffuusio:** yhdiste kulkeutuu kantajan huokosissa aktiivisille paikoille
3. **Adsorptio:** yhdiste sitoutuu katalyyttiin eli joko kemisorboituu katalyyttiselle pinnalle vahvoin sidoksin tai fysisorboituu heikoin sidoksin
4. **Pintareaktio:** adsorboituneet yhdisteet reagoivat keskenään muodostaen lopputuotteen, joka pysyy adsorboituneena pinnalle
5. **Desorptio:** lopputuote desorboituu pinnalta
6. **Sisäinen diffuusio:** lopputuote kulkeutuu ulos kantajan huokosista
7. **Ulkoinen diffuusio:** lopputuote kulkeutuu pinnan kaasukerroksen läpi takaisin kokonaiskaasufaasiin

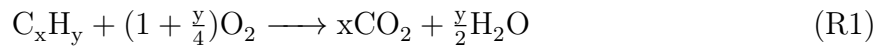
Kokonaisreaktion nopeuden määrää ketjun hitain eli nopeutta rajoittava tekijä, minkä vuoksi sen tunnistaminen on tärkeää prosessin optimoinnin kannalta. Ulkoiseen diffuusion vaikuttavat diffundoituvat molekyylit, kaasujen virtausolosuhteet sekä kantajan ulkoinen pinta-ala. Diffuusiota voidaan nopeuttaa esimerkiksi valitsemalla sellainen kantaja-aine, jonka ulkoinen pinta-ala ja siten myös diffundoitumispaikkojen määrä on mahdollisimman suuri. Myös sisäinen diffuusio on riippuvainen kantaja-aineesta, jonka huokosten täytyy olla oikean kokoisia ja muotoisia. Molekyylien on myös mahdollista kulkeutumaan huokosissa. Vaiheet 3-5 edustavat kemiallisia vaiheita, jotka riippuvat katalyytin kyvystä katalysoida haluttuja reaktioita ja joihin vaikuttaa esimerkiksi lämpötila.<sup>1</sup> Katalyysitapahtuma on esitetty kuvassa 2.2.



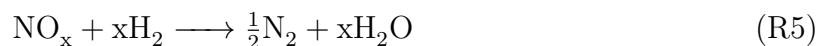
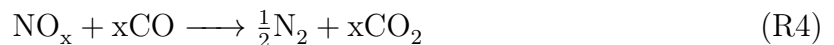
Kuva 2.2: Malli katalysaattorikennon pinnoitteesta, jossa katalyytit ovat dispergoituneet huokoisen kantajan pinnalle. Kuvassa esitetty myös katalyysitapahtuman vaiheet. Mukailtu lähteestä.<sup>1,7</sup>

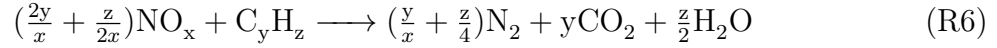
### 2.3.2 Bensiiniautot

Bensiiniautojen kolmitoimikatalysaattorissa hapettavat ja pelkistävät reaktiot tapahtuvat samanaikaisesti. Katalyytteinä näissä reaktioissa käytetään useimmiten platinaa, palladiumia ja/tai rodiumia. Hiilivetyjen sekä CO:n hapetusreaktioiden tuotteina ideaalitulanteessa syntyy vain hiilidioksidia ja vettä:<sup>1</sup>

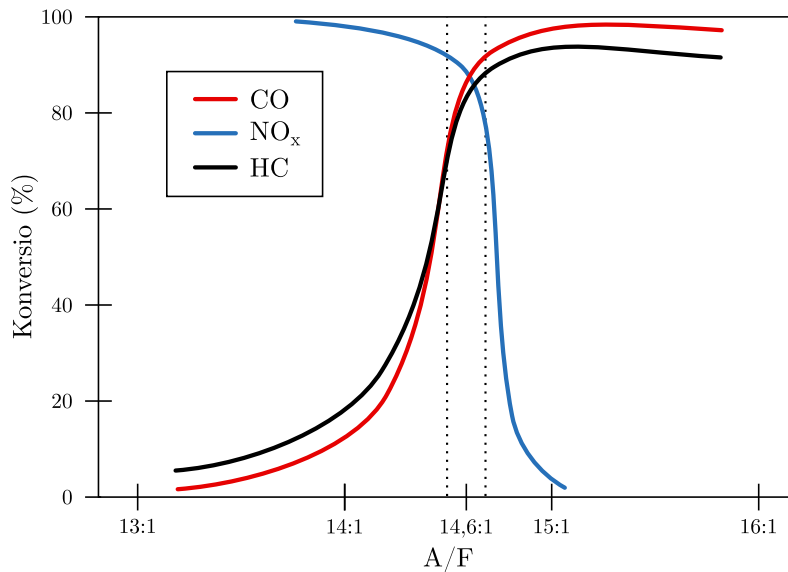


Näistä viimeistä kutsutaan vesikaasun siirtoreaktioksi eli WGS-reaktioksi (*water-gas shift*).  $\text{NO}_x$ :n pelkistämismuunnoksissa hapettimena voi toimia CO,  $\text{H}_2$  tai hiilivedyt, ja pelkistämistuotteena syntyy typpeä:<sup>1</sup>





Hapettavat reaktiot tapahtuvat tehokkaimmin happirikkaissa olosuhteissa, kun taas pelkistävät reaktiot vaativat päinvastaiset olosuhteet. Jotta kummatkin reaktiot saadaan tapahtumaan tehokkaasti, tarvitaan katalysaattorissa molemmille reaktioille suotuisat olosuhteet. Ne saavutetaan pitämällä A/F mahdollisimman lähellä stoikiometrinen arvoa, joka on massasuhteena noin 14,6:1. Tätä toiminta-alueita kutsutaan myös lambda-ikkunaksi. Eri yhdisteiden konversioprosentit A/F-arvon funktiona sekä lambda-ikkuna on esitetty kuvaajassa 2.3. Kuvaajasta havaitaan, että lambda-ikkunan alueella millekään yhdisteelle ei saavuteta maksimikonversiota. A/F:n laskiessa eli polttoainerikkaissa olosuhteissa NO<sub>x</sub>-konversio paranisi, mutta CO:n ja hiilivetyjen konversio laski nopeasti. Suurilla A/F-arvoilla eli laihoissa olosuhteissa hapettavat reaktiot tapahtuisivat tehokkaasti, mutta typen oksidien pelkistyminen loppuisi lähes kokonaan. Lambda-ikkuna onkin kompromissi, jolla saavutetaan riittävä konversio jokaiselle yhdisteelle samanaikaisesti.<sup>9,10</sup>



Kuva 2.3: Päästöjen konversioprosentit ilman ja polttoaineen suhteen funktiona TWC:ssä. Lambda-ikkuna merkitty katkoviivoilla stoikiometrisen arvon lähelle.

Mukailtu lähteestä.<sup>9</sup>

A/F-suhdetta pystytään säätämään lambda-anturin avulla. Anturi sijoitetaan pakosarjaan ennen katalysaattoria ja se vertailee olosuhteita ulkoilman happipitoisuuteen. Anturin elektrodi katalysoi hiilivetyjen (HC) ja CO:n reaktioita hapen kanssa: rikkaissa olosuhteissa happikonsentraatio elektrodin pinnalla laskee reaktioiden myötä, kun taas laihoissa

olosuhteissa konsentraatio pysyy korkealla happiylimäärän vuoksi. Anturin muodostamasta jännitteestä saadaan signaali, jonka avulla säädetään moottoriin syötettävää polttoainemäärää. Vasteen viiveestä johtuen A/F:n arvo oskilloi stoikiometrisen arvon ympärillä. Tämän vuoksi pinnoitteisiin lisätään myös OSC-materiaalina toimivaa  $\text{CeO}_2$ :a. Tämä yhdiste pystyy varastoimaan ja vapauttamaan happea rakenteestaan, mikä tasaa A/F:n vaihtelua katalysaattorissa.<sup>10</sup> OSC-materiaalien toimintaperiaate esitellään tarkemmin osiossa 5.3.

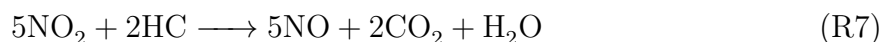
### 2.3.3 Dieselaivot

Pääasiallinen ja pisimpään käytössä ollut pakokaasujen puhdistusjärjestelmä dieselautoissa on hapetuskatalysaattori (*diesel oxidation catalyst*, DOC). Nimensä mukaisesti se katalysoi hapettavia reaktioita, pääasiassa hiilivetyjen ja CO:n hapettumista, käyttäen katalyytteinä tyypillisesti platinaa ja palladiumia. Kolmitoimikatalysaattorin käyttö dieselautoissa ei ole mahdollista, koska diesel poltetaan moottorissa happiylimäärässä, mikä parantaa dieselautojen hyötysuhdetta.<sup>11</sup> Ulkoisesti katalysaattorit eroavat lähinnä kokonsa vuoksi, DOC:n ollessa tavallisesti tilavuudeltaan ja etupinta-alaltaan suurempi.<sup>1</sup>

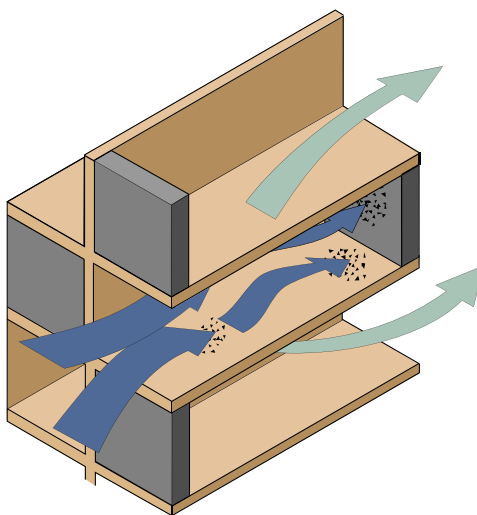
Hapetuskatalysaattori ei pysty vähentämään typen oksidien päästöjä eikä dieselautoille tyypillisiä hiukkaspäästöjä. Dieselautoissa hiukkasia syntyy bensiiniautoja enemmän, koska niiden moottorit käyvät bensiinimoottoreita alhaisemmissa lämpötiloissa. Tämän vuoksi polttoaineen ja dieselautoissa käytettyjen voiteluaineiden palaminen voi olla epätäydellistä, jolloin palamattomat partikkelit kerääntyvät suuremmiksi hiukkasiksi. Hiukkasten muodostuminen on vähäisempää moottorin käydessä kuumempina, mutta  $\text{NO}_x$ -päästöissä tilanne on päinvastainen: korkeassa lämpötilassa niitä muodostuu enemmän kuin alhaisessa. Tämä päästöjen välinen käänteinen suhde aiheuttaa ongelmia niiden puhdistamisessa, ja niille onkin kehitetty omat erilliset järjestelmänsä.<sup>1</sup>

Hiukkaspäästöjen vähentämisessä käytetyin tekniikka on hiukkassuodatin (*diesel particulate filter*, DPF). Suodattimen toiminta perustuu huokoiseen kennoon, jossa alkupäästä avonaiset aukot ovat umpinaisia ulostulon puolelta. Tämä pakottaa pakokaasun virtaamaan kennorakenteen huokoisten seinämien läpi, suurikokoisten hiukkasten jäädessä kiinni kennon pinnalle. Toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.4. Kennoissa käytetään keraamisia materiaaleja kuten kordieriittia ( $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), piikarbidia

(SiC tai alumiinititanaattia ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ )). Suodattimeen vähitellen kerääntyvät hiukkaset kasvattavat virtauksen vastapainetta, joten hiukkasten poistaminen eli suodattimen regeneroiminen on olennainen osa sen toimintaa. Kenno voidaan regeneroida joko passiivista tai aktiivista tekniikkaa käyttäen. Passiivisessa regeneroinnissa suodattimeen kertyneet hiilivetyhiukkaset (yhtälössä yleisesti HC) hapetetaan pakokaasussa olevalla  $\text{NO}_2$ :lla:<sup>12</sup>



Hapettuminen  $\text{NO}_2$ :n avulla tapahtuu alemmissa lämpötiloissa kuin hapen avulla. Reaktioon vaadittava  $\text{NO}_2$  saadaan  $\text{NO}$ :n hapettuessa DOC:ssa, mutta tämä vaatii 250-400 °C:n lämpötilan, jota henkilöautoilla ei saavuteta kuin vasta korkeissa maantienopeuksissa. Tämän vuoksi passiivinen regeneroiminen on käytössä lähinnä raskaissa ajoneuvoissa, joissa moottori käy kuumempänä. Henkilöautoissa käytetäänkin aktiivista regeneroimista, jossa säännöllisin väliajoin moottorille syötetään ylimäärin polttoainetta, joka hapettuessaan katalyyttien avulla DOC:ssa synnyttää tarpeeksi kovan lämpötilan hiukkasten hapettamiseksi hapen avulla.<sup>11,12</sup>



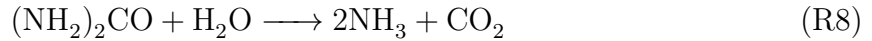
Kuva 2.4: Hiukkassuodattimen toimintaperiaate. Kaasut läpäisevät huokoisen kennomateriaalin, mutta hiukkaset kertyvät sen pinnalle. Mukailtu lähteestä.<sup>12</sup>

$\text{NO}_x$ -päästöjen vähentämiseksi on käytössä erilaisia tekniikoita. Yksi keinoista on  $\text{NO}_x$ -loukku eli LNT-katalysaattori (*lean  $\text{NO}_x$  trap*).  $\text{NO}_x$  sidotaan LNT:n pinnoitteessa olevaan emäksiseen metalliyhdisteeseen kuten bariumoksidiin nitraatteina.

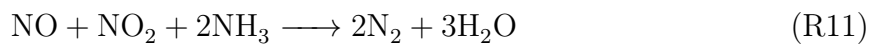
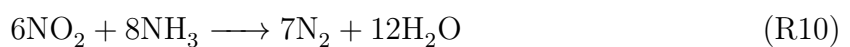
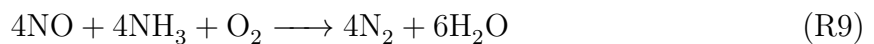


LNT sitoo paremmin  $\text{NO}_2$ :a, joten  $\text{NO}$ :n hapettaminen DOC:ssa tehostaa sen toimintaa.<sup>11,13</sup> LNT itsessään sisältää myös platinaa, joka sekä katalysoi  $\text{NO}$ :n hapettumista että osallistuu nitraatin muodostamiseen.<sup>1</sup> LNT regeneroidaan syöttämällä säännöllisesti rikasta polttoaineseosta, mikä dissosioi nitraatin  $\text{NO}_x$ :ksi ja pelkistää tämän typeksi.<sup>13</sup>

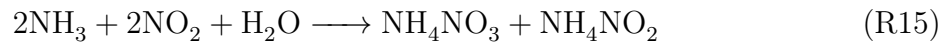
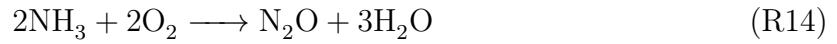
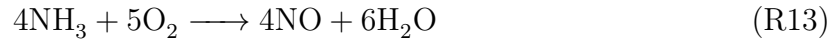
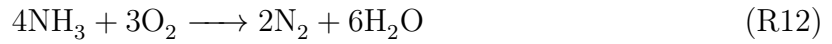
Yksi tehokas tapa pelkistää typen oksideja on selektiivinen katalyyttinen pelkistys (*selective catalytic reduction*, SCR). SCR-tekniikka perustuu  $\text{NO}_x$ :n pelkistämiseen ammoniakkin avulla. Ammoniakki tuotetaan tavallisesti lisäämällä autoihin erillistä urealiuosta, joka syötetään kuuman pakokaasun joukkoon ennen SCR-katalysaattoria. Urea reagoi veden kanssa muodostaen ammoniakkia ja hiilidioksidia:<sup>12</sup>



SCR-tekniikka voidaan yhdistää myös LNT-katalysaattoriin, jossa pelkistymisen yhteydessä saattaa muodostua ammoniakkia.<sup>13</sup> SCR-katalysaattorissa ammoniakki reagoi typen oksidien kanssa, jota katalysoimaan voidaan käyttää esimerkiksi platinaa tai nykyään tavallisesti vanadiinipentoksidia  $\text{V}_2\text{O}_5$ , joka toimii selektiivisemmin korkeissa lämpötiloissa. Kantajana käytetään usein titaanidioksidia.<sup>1</sup> Ammoniakin reaktioita typen oksidien kanssa on esitetty reaktioyhtälöissä R9 - R11.  $\text{NO}$ :n hapetusreaktiossa (R9) tarvitaan happea ammoniakkin ylimääräisen vedyn kuluttamiseksi.  $\text{NO}_2$ :n pelkistämiseen (R10) happea ei tarvita, mutta reaktio on edellistä reaktiota hitaampi. Kumpaakin reaktiota nopeampi on kuitenkin molempien typen oksidien pelkistäminen samanaikaisesti (R11). Kontrolloimalla typen oksidien hapettumista hapetuskatalysaattorissa, voidaan niiden suhde saada tälle reaktiolle suotuisaksi ja SCR-katalysaattori toimimaan tehokkaimmin.<sup>12,14</sup>



SCR-katalysaattorissa voi tapahtua myös haitallisia reaktioita:



Reaktiossa R12 ei muodostu haitallisia yhdisteitä, mutta reagoiva ammoniakki ei ole enää käytettävissä  $\text{NO}_x$ :n pelkistämiseen. Reaktio R13 tuottaa lisää NO:ta kuluttaen samalla ammoniakkia. Reaktiossa R14 ammoniakki hapettuu muodostaen ilokaasua, joka toimii vahvana kasvihuonekaasuna. Reaktio R15 kuluttaa  $\text{NO}_2$ :a, mutta siinä muodostuva ammoniumnitraatti  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  on räjähdysherkkä yhdiste. Reaktio tapahtuu alle 100-200 °C:n lämpötiloissa, joten sen tapahtuminen voidaan estää pitämällä olosuhteet tarpeeksi kuivana.<sup>1,14</sup>

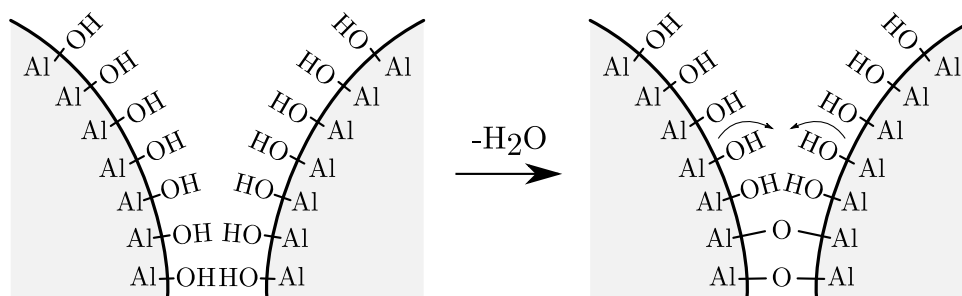
## Luku 3

# Katalyyysiä heikentävät tekijät

### 3.1 Sintrautuminen

Sintrautumisella tarkoitetaan aineen osasten liittymistä yhteen, jonka myötä aineen ominaispinta-ala pienenee. Materiaalit pyrkivät minimoimaan pinta-alansa vähentääkseen pintaenergiaansa.<sup>15</sup> Katalyysaattoreissa sintrautumista voi tapahtua niin kantajassa että katalyyteissä. Molemmat johtavat katalyysitehokkuuden heikentymiseen ja ovat palautumattomia tai vaikeasti palautettavia tapahtumia, jolloin katalyysaattorin korjaaminen on käytännössä mahdotonta.<sup>16</sup>

Kantajin sintrautuminen tapahtuu korkeissa lämpötiloissa. Tällöin esimerkiksi kantajan pinnalla olevat, metalliatomeihin kiinnittyneet hydroksyyliyhdykkeet kondensoituvat rakenteesta vetenä, jolloin niiden tilalle muodostuu metalliatomeja yhdistäviä happisiltoja (kuva 3.1). Tämä johtaa rakenteen kuroutumiseen yhteen, jolloin kantajan huokokset pienenevät ja mahdollisesti tukkeutuvat. Tällöin katalyyksille käytössä oleva pinta-ala vähenee ja katalyytit voivat jäädä umpeutuneiden huokosten sisäpuolelle.<sup>1,15</sup> Korkean lämpötilan vaikutus on ongelma etenkin bensiiniautoissa, joissa katalyysaattorien lämpötila voi nousta jopa 1100 °C:seen; dieselautoissa katalyysaattorit toimivat tavallisesti korkeintaan 650 °C:ssa.<sup>17</sup> Eri yhdisteillä on sintrautumiseen sitä kiihdyttävä tai heikentävä vaikutus: esimerkiksi alkalimetallit nopeuttavat sintrautumista, mutta muun muassa barium- ja lantaanioksidi estävät sen etenemistä. Jälkimmäisiä yhdisteitä käytetäänkin pinnoitteissa lämmönkestävyyttä parantavina lisäaineina.<sup>16</sup>



Kuva 3.1: Veden kondensoituminen ja hydroksyyliyhmi-  
 elinnoituminen kantajan, tässä tapauksessa alumiinioksidin,  
 rakenteesta. Mukailtu lähteestä.<sup>18</sup>

Joillakin kantajamateriaaleilla sintrautumiseen liittyy myös kiderakenteen muutos. Tällaisilla materiaaleilla on useampi erilainen kidefaasi eli polymorfi. Polymorfeilla on sama kemiallinen koostumus, mutta ne eroavat kidehilan rakenteeltaan. Oikean polymorfin käyttäminen kantajana on olennaista, koska ne voivat erota toisistaan esimerkiksi lämmönjohtokyvyltään ja -kestävyydeltään sekä ominaispinta-alaltaan. Polymorfeilla on termodynaaminen sekä yksi tai useampi kineettinen muoto, joista ensimmäinen on nimensä mukaisesti termodynaamisesti pysyvin. Kineettiset muodot eivät ole pysyviä, mutta vaativat aktivaatioenergian muuttuakseen pysyvämmäksi muodoksi, minkä vuoksi muutokset tapahtuvat usein korkeissa lämpötiloissa. Tällaista muutosta kutsutaan kiderakenteen muutokseksi tai faasimuutokseksi.<sup>19</sup> Katalysaattoreissa kantajina käytetään yleensä kineettisiä muotoja, joilla on pysyvin muotoa suurempi ominaispinta-ala, minkä vuoksi kiderakenteen muutokset ovat haitallisia katalysaattorin toimintakyvyille.<sup>15</sup>

Katalyyttien sintrautumisessa katalyyttiatomit pyrkivät kerääntymään yhteen pienentääkseen ominaispinta-alaansa. Ehdotettuja tapahtumareittejä on kaksi. Ensimmäisessä atomit irtoavat pienemmistä katalyyttikiteistä ja kulkeutuvat kantajan pinnalla, kunnes törmäävät suurempiin kiteisiin kasvattaen näiden kokoa. Toisessa reitissä kiteet itsessään liikkuvat pinnalla, jolloin niiden väliset törmäykset synnyttävät suurempia kiteitä. Sintrautumiseen vaikuttavat katalyytti- ja kantajayhdisteiden lisäksi sekä lämpötila että reaktio-olosuhteet. Katalyyttien sintrautumista voidaan ehkäistä lisäaineilla, jotka vähentävät niiden liikkuvuutta. Esimerkiksi pinnoitteiden sintrautumista estävät barium- ja lantaanioksidi toimivat myös katalyyttien sintrautumista vastaan.<sup>15</sup>

## 3.2 Katalysaattorimyrkyt

Katalysaattorin myrkyttyminen johtuu autoissa käytettävien polttoaineiden ja moottoriöljyjen sisältämistä epäpuhtauksista, jotka kulkeutuvat palamiskaasujen mukana katalysaattoriin. Epäpuhtaudet vaikuttavat katalyysitehokkuuteen joko reagoimalla katalyyttien ja kantajien kanssa tai kertymällä kantajan pinnalle. Ensimmäisessä tapauksessa puhutaan selektiivisestä myrkyttymisestä ja toisessa epäselektiivisestä.<sup>1</sup>

Erityisesti metallikatalyytit reagoivat herkästi yhdisteiden kanssa, joissa on vapaa elektronipari, kuten rikki- ja typpiyhdisteissä.<sup>15</sup> Tällainen selektiivinen myrkyttyminen voi olla pysyvää tai palautuvaa. Pysyvä myrkyttyminen aiheutuu myrkkyjen reagoidessa kemiallisesti esimerkiksi jalometallikatalyyttien kanssa, jolloin syntyvä yhdiste ei enää katalysaattorin olosuhteissa hajoa lähtöaineikseen. Tällaisia myrkkyjä ovat esimerkiksi lyijy, elohopea ja kadmium. Palautuvissa reaktioissa myrkky tavallisesti vain adsorboituu myrkyttyvälle pinnalle, kuten  $\text{SO}_2$  myrkyttäessä palladiumin. Olosuhteiden muutos tai pelkkä myrkyn pääsyn estäminen katalysaattoriin voi johtaa myrkyn poistumiseen pinnalta.<sup>1</sup>

Katalysaattoriin päätyvät rikkiyhdisteet ovat pääosin rikkidioksidia. Siellä ne voivat hapettavissa olosuhteissa reagoida rikkitrioksidiksi, pelkistävässä vetysulfidiksi tai katalyyttien vaikutuksesta muiksi rikkiyhdisteiksi. Sekä  $\text{SO}_3$  että  $\text{H}_2\text{S}$  ovat katalysaattorimyrkkyjä.  $\text{SO}_3$  on lisäksi voimakkaasti hapan yhdiste ja voi reagoida edelleen muodostaen rikkihappoa. Rikkiyhdisteet heikentävät katalysaattorien toimintakykyä pääosin muodostamalla katalyyttien kanssa metallisulfideja, mikä estää katalysoitavien yhdisteiden adsorptiota, sekä reagoimalla kantajien kanssa muodostaen sulfaatteja, mikä voi heikentää katalyyttien sitoutumista niiden pinnalle.<sup>15,20</sup>

Dieselautoissa fosfori on merkittävä myrkky. Se on peräisin pääasiassa autoissa käytetyistä voiteluaineista, mutta nykyään myös polttoaineena käytetty biodiesel voi sisältää fosforiyhdisteitä. Fosfori muodostaa kantajissa käytettyjen metallioksidien kanssa fosfaatteja, jotka heikentävät katalysaattorin toimintakykyä nostamalla reaktioiden alkamislämpötiloja. Fosfori voi kertyä myös katalysaattorin pinnalle.<sup>21</sup> Rikin ja fosforin lisäksi myrkkyjä ovat esimerkiksi myös rauta, sinkki ja lyijy, jotka vaikuttavat erityisesti jalometallikatalyytteihin.<sup>15,22</sup>

Epäselektiivinen myrkyttyminen on pääosin katalysaattoripinnoitteen tukkeutumisesta ja likaantumista fyysisesti, jolloin kaasumolekyylit eivät pääse kosketuksiin katalyysipinnan kanssa ja virtaamaan tukkeutuneisiin huokosiin. Selektiiviseen myrkyttymiseen verrattuna epäselektiiviset myrkyt eivät tunkeudu kantajassa yhtä syvälle, vaan kertyvät vain sen pintakerrokseen. Suurimmat myrkkymäärät havaitaan myös katalysaattorin etuosassa. Epäselektiivisiä myrkyjä ovat esimerkiksi noki, alumiinioksidi- ja piidioksidipartikkelit sekä kennomateriaaleista lohkeilleet metallit.<sup>1</sup>

### 3.3 Muut tekijät

Myrkkujen ja lämpötilan aiheuttama ikääntyminen ovat merkittävimmät katalysaattorin toimintaa heikentävät tekijät. Näiden lisäksi katalysaattorissa virtaavat kaasumaiset yhdisteet voivat reagoida pinnoitteiden metallien kanssa muodostaen haihtuvia yhdisteitä, mikä voi johtaa esimerkiksi katalyyttien poistumiseen rakenteesta. Reagoivat kaasut voivat olla myrkkyperäisiä kuten rikkivetyä ja halogeeneja, mutta myös moottorin tavallisessa toiminnassa syntyviä yhdisteitä kuten CO:a, NO:a ja happea, jolloin reaktioissa syntyy esimerkiksi metallikarbonyylejä ja -oksiedeja. Kaasut voivat muodostaa reaktioissa myös haihtumattomia mutta inaktiivisia yhdisteitä. Tällaisia reaktioita voi tapahtua myös pinnoitteiden kiinteiden komponenttien, esimerkiksi kantajan ja lisäaineiden, välillä, johtaen näiden ominaisuuksien heikentymiseen.<sup>16</sup>

Liikkuvassa autossa katalysaattorin mekaaninen kuluminen on myös mahdollinen heikentymisreitti. Pinnoitteiden eroosioon vaikuttavat myös katalysaattorin läpi virtaavat kaasut sekä lämpötilan vaihtelut, jolloin eri yhdisteiden erilaiset lämpölaajenemiskertoimet johtavat pinnoitteiden halkeiluun. Mekaaninen kuluminen johtaa katalyysitehon heikkeneemiseen pinnoitteiden poistuessa katalysaattorissa, mutta mureneva materiaali voi myös tukkia katalysaattoria, mikä johtaa vastapaineen nousemiseen.<sup>16</sup>

## Luku 4

# Pinnoitteiden

# karakterisointimenetelmät

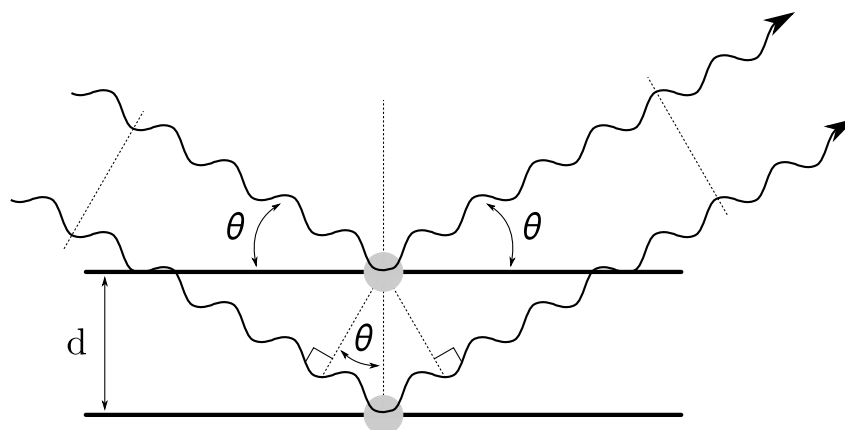
### 4.1 Röntgendiffraktio

Kiteisiä yhdisteitä karakterisoidaan ensisijaisesti röntgendiffraktion (*X-ray diffraction*, XRD) avulla. Röntgendiffraktio perustuu röntgensäteilyn heijastumiseen yhdisteen säännöllisestä kidehilasta. Riippuen säteilyn saapumiskulmasta ja kidehilan atomien muodostamien kidetasojen välisestä etäisyydestä, kidehilasta heijastuvat fotonit joko vahvistavat tai heikentävät toisiaan eli ovat joko konstruktiivisia tai destruktiivisia. Konstruktiiviseen heijastukseen johtavaa riippuvuutta voidaan kuvata Braggin yhtälöllä

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.1)$$

jossa  $n$  on kokonaislukukerroin,  $\lambda$  säteilyn aallonpituus,  $d$  tasojen välinen etäisyys ja  $\theta$  tason ja kohtaavan säteilyn välinen kulma. Tilanne on havainnollistettu kuvassa 4.1. Yhtälön mukaan kulman kasvaessa heijastukset tapahtuvat lähempänä olevista tasoista. Braggin yhtälö on yksinkertaistettu kuvaus röntgendiffraktiosta. Se esimerkiksi olettaa heijastuksien tapahtuvan atomien muodostamista tasoista, vaikka todellisuudessa säteily heijastuu kidehilan atomiytimiä ympäröivistä kolmiulotteisista elektronitihentymistä.<sup>23</sup>

Röntgendiffraktio voidaan jakaa yksikide- ja pulveridiffraktioon, joista edellistä käytetään pääasiassa yhdisteiden kiderakenteen määrittämiseen. Pulveridiffraktiota käytetään suurempien jauhemaisten näytteen kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analysointiin,



Kuva 4.1: Röntgensäteilyn heijastuminen kiderakenteessa. Heijastuneet säteet ovat samassa vaiheessa eli konstruktivisia, jolloin ne toteuttavat Braggin lain eli aallonpituus on verrannollinen tulokulmaan ja kideatasojen väliseen etäisyyteen.

Mukailtu lähteestä.<sup>23</sup>

minkä vuoksi se on käyttökelpoinen menetelmä katalysaattorimateriaalien karakterisoinnissa.<sup>1</sup> Pulveridiffraktiomenetelmässä näyte levitetään mahdollisimman tasaiseksi kerrokseksi näytepidikkeelle, minkä jälkeen näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä halutulla saapumiskulma-alueella. Heijastuva konstruktivinen säteily kerätään ilmaisimelle, joka mittaa säteilyn intensiteettiä mittauskulman  $2\theta$ :n funktiona. Muodostamalla säteilyn intensiteetistä graafi  $2\theta$  funktiona saadaan muodostettua niin sanottu diffraktiokuvio. Koska  $2\theta$ :n arvo heijastuksessa riippuu kidehilan mittasuhteista ja geometriasta, saadaan erilaisille kidehiloille erilaiset diffraktiokuviot. Vastaavasti heijastusten intensiteetti riippuu kidehilan atomeja ympäröivästä elektronitiheyden määrästä. Koska tavallisesti erilaisilla kiteisillä yhdisteillä ja yhdisteiden eri polymorfeilla on erilainen kiderakenne, voidaan XRD:tä käyttää näiden kvalitatiiviseen erottamiseen toisistaan.<sup>23</sup>

Yksittäisten diffraktiopiikkien leveys ja muoto ovat riippuvaisia sekä heijastavien kiteiden kidekoosta että mahdollisista hilavirheistä. Hilavirheet muuttavat hilan tasojen välisiä etäisyyksiä, jolloin havaittavissa heijastuskulmissa tapahtuu myös muutoksia. Jos hilavirheiden määrä on suuri, eri heijastuskulmien intensiteetti on riittävä niiden mittaamiseen, mikä nähdään piikkien leventymisenä. Virheisiin kuuluvat esimerkiksi hilassa olevat jännitteet, kemiallisen koostumuksen heterogeenisyys sekä kidehilan dislokaatiot. Piikkien leveys myös kasvaa, kun heijastavien kiteiden kidekoko pienee noin alle mikrometriin.<sup>24</sup> Tällaisten kiteiden kokoa pystytään määrittämään piikkien leveyden avulla Scherrerin yhtälöllä



$$\epsilon_{\beta} = \frac{K_{\beta}\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.2)$$

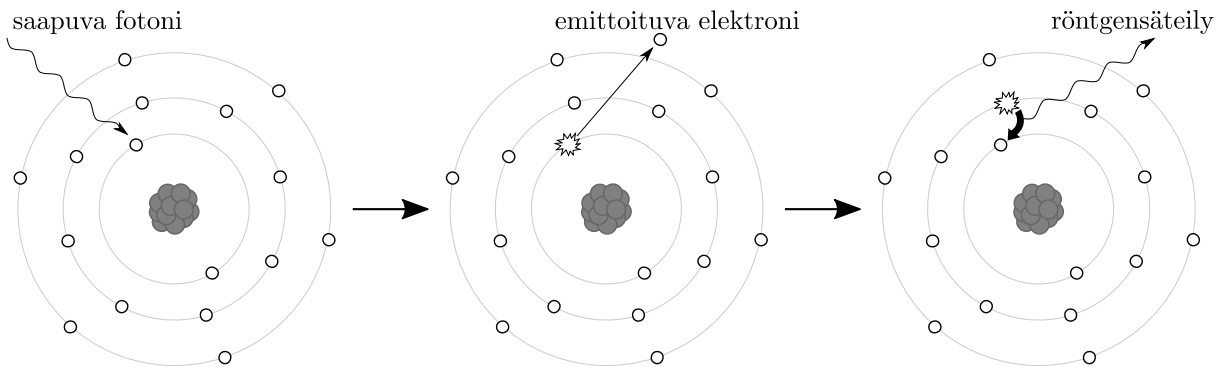
jossa  $\epsilon_{\beta}$  on keskimääräinen kidekoko,  $K_{\beta}$  Scherrer-vakio,  $\lambda$  röntgensäteilyn aallonpituus ja  $\theta$  heijastumiskulma. Yhtälön  $\beta$  on röntgendiffraktiopiikin puoliarvoveveys (*full width at half maximum*, FWHM), joten yhtälön mukaan piikin leventyessä kidekoko pienenee.<sup>23</sup> Kidekoon määrittämisen lisäksi XRD:llä voidaan kvantitatiivisesti määrittää myös kiteisten yhdisteiden suhdetta niiden seoksessa. Tätä varten eri yhdisteille on määritetty niin sanotut RIR-arvot (*Reference Intensity Ratio*), jotka saadaan halutun yhdisteen ja referenssin, tavallisesti korundin eli  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :n, vahvimpien piikkien intensiteettikertymien suhteesta. Intensiteettien ja RIR-arvojen avulla pystytään laskennallisesti määrittämään kunkin komponentin prosentuaalinen osuus näytteessä. Jos näyte sisältää yhdisteitä, joille ei eroteta piikkejä, ei RIR-menetelmällä saada laskettua oikeita massasuhteita. Tässä tapauksessa korundia voidaan lisätä näytteeseen sisäiseksi standardiksi, jonka avulla eri kiteisten yhdisteiden osuudet pystytään laskemaan.<sup>23, 25</sup>

XRD:n käytöllä on tiettyjä rajoituksia. Sillä pystytään karakterisoimaan pääsääntöisesti ainoastaan kiteisiä yhdisteitä, joilla systemaattisesti toistuva säännöllinen kidehila takaa tarpeeksi suuren intensiteetin konstruktiivisille heijastuksille. Yhdisteiden konsentraation näytteessä on oltava myös riittävä. Tämän vuoksi amorfiset muodot ja pienet myrkkymäärät voivat jäädä havaitsematta tai niiden signaali peittyä kiteisten yhdisteiden signaalin alle. Lisäksi XRD mittaa koko näytteen koostumusta, joten sillä ei saada tietoa näytepinnan kemiallisesta koostumuksesta.<sup>26</sup>

Katalysaattorimateriaalien karakterisoinnissa XRD:llä voidaan esimerkiksi seurata kantajan ikääntymistä kiderakenteen muuttuessa ja katalyyttien sintrautuessa suuremmiksi partikkeleiksi. XRD:llä saadaan myös tietoa materiaalien kidekoosta tietyn rajoituksen. Myös selektiivisen myrkyttymisen tutkimisessa menetelmä on käyttökelpoinen, jos myrkytyksen aiheuttavat yhdisteet ovat rakenteeltaan kiteisiä ja niiden määrä on riittävä havaittavan diffraktion muodostumiseen (konsentraatio tavallisesti vähintään 1-2  $m\%$ <sup>27, 28</sup>).<sup>1</sup>

## 4.2 Röntgenfluoresenssi

Näytteiden analysointi röntgenfluoresenssilla (*X-ray fluorescence*, XRF) perustuu virityneiden atomien emittoimaan röntgensäteilyyn, joka on eri alkuaineille karakteristista. Atomit viritetään käyttämällä ulkoista säteilylähdettä, jolloin atomin elektronit pystyvät absorboimaan fotonien energian. Jos absorboidun fotonin energia ylittää elektronin sitovan energian, emittoituu elektroni pois jättäen jälkeensä elektroniaukon. XRF:ssä elektronien emissio tapahtuu sisimmiltä elektronikuorilta, jolloin irtoamiseen vaaditun energian vuoksi säteilylähteenä käytetään tavallisesti korkeaenergistä röntgensäteilyä. Muodostunut elektroniaukko täyttyy tämän jälkeen ulomman elektronikuoren elektronilla. Siirtymisessä vapautuva energia emittoituu joko ulomman kuoren ns. Augerin elektronina tai röntgensäteilynä.<sup>29</sup> Röntgensäteilyn emissiotapahtuma on esitetty kuvassa 4.2.



Kuva 4.2: Röntgensäteilyn emissio virityneestä atomista. Mukailtu lähteestä.<sup>29</sup>

Elektronin siirtyminen ulommilta kuorilta sisimmille voi tapahtua vain määrättyillä tavoilla, ja siirtymässä vapautuva energia on eri alkuaineille ominainen. Tämän vuoksi jokainen alkuaine emittoi yhtä tai useampaa karakteristista röntgensäteilyn aallonpituutta, joita mittaamalla voidaan näytteen koostumus tunnistaa kvalitatiivisesti. Koska säteilyn intensiteetti on verrannollinen alkuaineen konsentraatioon näytteessä, pystytään XRF:ää käyttämään myös kvantitatiiviseen analyysiin.<sup>29</sup>

XRF:ää voidaan hyödyntää esimerkiksi käytössä olleiden katalysaattorien tutkimisessa. Fernández-Ruizin *et al.*<sup>30</sup> tutkimuksessa tuoreen ja käytössä olleen katalysaattorin spektrejä vertaamalla voitiin havaita sinne käytön aikana kertyneet myrkyalkuaineet. XRF:ää käytettiin myös myrkkujen semikvantitatiiviseen analysointiin vertaamalla eri alkuaineiden pikoja piin pikkiin, joka on yksi kennomateriaalissa olevista alkuai-

neista ja jonka määrä ei muutu käytön aikana. Van Meel *et al.*<sup>31</sup> määrittivät XRF:llä katalyyttipitoisuuksia käytetyistä katalysaattoreista. Menetelmä havaittiin tarkaksi ja tulokset vertailukelpoisiksi aiemmin käytössä olleeseen määritysmenetelmään. Molemmissa tutkimuksissa myös korostettiin XRF-analyysin nopeutta näytteenkäsittely mukaan lukien.

## 4.3 Spektroskopiset menetelmät

### 4.3.1 Fotoelektronispektroskopia

Fotoelektronispektroskopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) perustuu XRF:n tavoin valosähköiseen ilmiöön, jossa atomin elektroni absorboi siihen osuvan fotonin. Jos fotonin energia on suurempi kuin elektronia atomiin sitova sidosenergia, elektroni emittoituu pois ja ylimääräinen energia muuttuu sen kineettiseksi energiaksi. Kineettinen energia saadaan yhtälöstä

$$E_k = hv - E_b - \phi, \quad (4.3)$$

jossa  $E_k$  on kineettinen energia ja  $E_b$  elektronia sitova energia. Atomiin kohdistuvan säteilyn energia saadaan Planckin vakion  $h$  ja säteilyn taajuuden  $v$  tulona. Viimeinen termi  $\phi$  liittyy ilmiön mittaustapahtumaan, ja se kuvaa spektrometrin työfunktioita eli energiahäviötä elektronin absorboituessa ilmaisimelle.<sup>32</sup>

XPS:ssä mitataan emittoituneiden elektroneiden intensiteettiä niiden kineettisen energian funktiona. Yhtälön 7.1 avulla pystytään kineettisestä energiasta laskemaan  $E_b$ , kun  $v$ :n ja  $\phi$ :n arvot tunnetaan.  $E_b$ :n arvot ovat karakteristisia eri alkuaineille, jolloin XPS:llä pystytään selvittämään kvalitatiivisesti tutkittavan näytteen alkuainekoostumusta. Koska  $E_b$ :n arvossa havaitaan pieni siirtymä alkuaineen hapettuessa tai pelkistyessä, antaa XPS tietoa myös analysoidun aineen hapetusluvusta.<sup>32</sup> Menetelmällä pystytään myös analysoimaan koostumusta kvantitatiivisesti, koska intensiteettisignaali on suoraan riippuvainen aineen atomikonsentraatiosta materiaalissa.<sup>33</sup>

XPS:ssä virittämiseen käytetään röntgensäteilyä, jonka energia on noin 0-1 keV. Matalimmilla energioilla fotonit tunkeutuvat materiaaliin vain muutamien nanometriä matkalta ja valosähköinen ilmiö tapahtuu pääasiassa materiaalin pinnalla. XPS:llä pysty-

tään tällöin karakterisoimaan erityisesti pinnoitteiden aktiivisen osan eli pintakerroksen koostumusta. Esimerkiksi pinnoitteen myrkyttymisen tutkimisessa tämä on eduksi, koska myrkkujen konsentraatio pinnalla on suuri ja pienetkin myrkkymäärät helpommin havaittavissa kuin muilla menetelmillä, joissa tutkittavana osana on koko pinnoite ja kokonaiskonsentraatio näin ollen pienempi. XPS:llä saadaan tietoa myös katalyyttien hapetusasteista, joilla voi olla vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen. Katalyyttien ja kantajan intensiteettien välisestä suhteesta saadaan tietoa katalyyttien dispersiosta: pienet partikkelit peittävät kantajan pintaa enemmän kuin suuret partikkelit, jolloin suhdekin on suurempi.<sup>1,32</sup>

### 4.3.2 Infrapunaspektroskopia

Infrapuna- eli IR-spektroskopia (*infrared*) perustuu yhdisteiden kykyyn absorboida IR-säteilyä. Säteilyn energian suuruusluokka vastaa yhdisteiden eri värähdystilojen välistä energiaa, jolloin absorboitunut IR-säteily saa yhdisteiden atomit värähtelemään toistensa suhteen. Jotta värähdysytila olisi IR-aktiivinen, on yhdisteen dipolimomentin muututtava värähdysliikkeessä. Värähdykset voivat yhdisteestä riippuen sisältää mm. taittumisliikettä tai symmetristä ja asymmetristä venymistä. Koska energiat riippuvat niin värähtelyn muodosta kuin värähtelevistä atomeista ja näiden välisten sidosten vahvuuksista, voi yhdiste absorboida säteilyä useilla eri aallonpituuksilla. Kun mitataan näytteen läpi kulkeneen säteilyn intensiteettiä eri aallonpituuksilla, voidaan muodostaa spektri, jossa absorboidut aallonpituudet nähdään piikkeinä tai leveinä absorptiovöinä. Nykyään mittaukset suoritetaan hyödyntäen Fourier-muunnosta eli FTIR-spektroskopiolla (*Fourier-transform infrared*), jossa kaikki aallonpituudet voidaan kerätä ilmaisimelle samanaikaisesti.<sup>34</sup>

Tavallisesti IR-spektrometrit mittaavat näytteen läpi kulkeneen säteilyn intensiteettiä eli transmittanssia. Transmittanssi pystytään muuttamaan matemaattisesti absorbanssiksi yhtälöllä

$$A = -\lg T, \quad (4.4)$$

jossa  $A$  on absorbanssi ja  $T$  transmittanssi. Absorbanssi- ja transmittanssispektrit ovat toistensa pystysuuntaisia peilikuvia, ja absorbanssispektrissä piikit osoittavat ylöspäin.<sup>34</sup>

Pulverimaisia näytteitä mitattaessa näyte sekoitetaan tavallisesti kaliumbromidin kanssa ja puristetaan läpinäkyväksi tabletksi, jolloin IR-säteily pystyy läpäisemään näytteen. KBr ei häiritse mittausta, koska se ei absorboi IR-säteilyä tavallisella mitta-alueella. Nykyään voidaan myös käyttää heikentyneeseen kokonaisheijastukseen (*attenuated total reflection*, ATR) perustuvia spektrometreja. ATR:ssä näytepulveri puristetaan alasimella vasten timanttialustaa, jonka läpi IR-säteily kulkee kokonaisheijastuen. Näytteeseen osuessaan osa säteilystä absorboituu siihen ja osa heijastuu siitä heikentyneenä pois. Heijastunutta säteilyä mittaamalla pystytään muodostamaan IR-spektri. ATR:n etuna perinteiseen menetelmään nähden on se, että näytettä ei tarvitse esikäsitellä vaan se voidaan mitata sellaisenaan.<sup>35</sup>

IR-spektroskopiolla voidaan tutkia IR-aktiivisten yhdisteiden polymorfiaa,<sup>36</sup> mikä antaa esimerkiksi tietoa lämpötilakäytymisen vaikutuksista. IR:llä voidaan myös karakterisoida erilaisia seosmetallioksiedeja, joille IR-spektri on erilainen riippuen metallien välisestä atomisuhteesta. IR-spektroskopiaa käytetään myös pinnoitteiden happamuuden tutkimiseen hyödyntämällä happamia tai emäksisiä yhdisteitä, joiden adsorboituminen pinnalle muuttaa pintayhdisteiden värähtelytaajuuksia. IR:llä voidaan myös seurata katalysoituja reaktioita *in situ*.<sup>26</sup>

### 4.3.3 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopia perustuu valon sirontaan tutkittavasta näytteestä. Sironta voi olla joko elastista tai epäelastista, eli valo joko säilyttää energiansa tai sen energia ja samalla taajuus muuttuu. Elastisesta sironnasta puhutaan Rayleigh-sirontana. Siinä säteily virittää yhdisteen viritystilalle, jolta viritys purkautuu takaisin alkuperäiseen tilaan vapauttaen energialtaan alkuperäistä säteilyä vastaavan fotonin. Ramansironta on epäelastista, ja se voidaan jakaa kahteen eri luokkaan. Ensimmäinen on Stokes-sironta, jossa viritystilalla purkautuu lähtötilaa korkeammalle värähdystilalle. Tällöin siroava säteily on energialtaan alkuperäistä alhaisempaa. Toinen sirontatapa on anti-Stokes-sironta, jossa valmiiksi korkeammalla värähdystilalla oleva yhdiste virittyy ja palaa tämän jälkeen perustilalle. Tässä tilanteessa siroavan säteilyn energia kasvaa verrattuna alkuperäiseen. Perus- ja värähdystilojen väliset energiaerot ovat eri yhdisteille ominaisia, joten Raman-spektroskopiaa voidaan käyttää niiden karakterisointiin.<sup>37</sup>

Ramanaktiivisessa värähtelyssä molekyylin polarisaatio muuttuu. Esimerkiksi symmetristen kaksiatomisten molekyylien venytykset eivät ole IR-aktiivisia, koska niiden dipolimomentti ei muutu, mutta ne voivat olla ramanaktiivisia. Joillakin molekyyleillä tilanne voi olla päinvastainen, joten menetelmät usein täydentävät toisiaan. IR-spektroskopiasta poiketen Ramanissa käytetään virittämiseen tavallisesti lasereita. Koska suurin osa virityksessä tapahtuvasta sironnasta on Rayleigh-sirontaa, vaaditaan virittämiseen intensiivistä säteilylähdettä, jolla ramansironta saadaan tapahtumaan havaittavalla tasolla. Tämä saattaa toisaalta johtaa näytteen lämpenemiseen ja yhdisteiden hajoamiseen.<sup>37</sup>

Raman-spektroskopian käyttöä vaikeuttavat spektrin mittaamista häiritsevät tekijät. Esimerkiksi laserin tai ramansironnut säteily voi virittää näytesyhdisteet tilalle, joka purkautuu törmäyksissä lämpönä, jolloin absorboitunut säteily ei ole käytössä ramanviritykseen. Viritys voi purkautua myös fluoresenssina, mikä voi häiritä ramansironnan aallonpituuksien mittausta. Ongelmat voivat ratketa käyttämällä laseria eri aallonpituudella: esimerkiksi pidemmällä aallonpituudella laserin energia ei välttämättä riitä virittämään molekyyliä tasolle, josta viritys voisi purkautua fluoresenssilla. Tämä toisaalta vaikuttaa myös mittaukseen, koska ramansignaalin intensiteetti on suoraan verrannollinen säteilyn taajuuteen. Toinen tapa vähentää fluoresenssia on valovalkaisu (eng. *photobleaching*), jossa ennen mittausta suoritettulla säteilyllä pyritään kuumentamaan näytettä ja hajottamaan fluoresoiva yhdiste. Tämä on toimiva menetelmä, jos kyseinen yhdiste ei ole analysoitava yhdiste vaan esimerkiksi osa näytematriisia. Fluoresenssin vaikutusta voidaan myös vähentää esimerkiksi mittaamalla näytettä lyhyissä sykäyksissä, jolloin havaitaan pelkästään nopeasti tapahtuva ramansironta, tai käsittelemällä spektriä matemaattisesti. Myös mittaushuoneen valaistus voi vaikuttaa spektriin, minkä takia mitaukset suoritetaan pimeässä huoneessa tai laitteisto sisältää suljettavan näytekammion.<sup>38</sup>

Ramanin käyttökohteet ovat samankaltaisia kuin IR-spektroskopiolla. Menetelmien toisiaan täydentävä luonne tulee esille esimerkiksi kantajia analysoidessa, koska ioniset metallioksidit ovat IR-aktiivisia ja kovalenttiset ramanaktiivisia. Esimerkiksi alumiinioksidille ja piidioksidille havaitaan absorptiota IR:llä alle  $1000\text{ cm}^{-1}$ :ssä, kun taas samalla alueella ei havaita Ramanilla merkittävää aktiivisuutta.<sup>39</sup> Absorptio riippuu myös yhdisteiden polymorfeista, kuten luvussa 5 näiden yhdisteiden osalta nähdään.

## 4.4 Termoanalyttiset menetelmät

### 4.4.1 Termogravimetria

Termogravimetriassa (TG) mitataan näytteen massanmuutosta lämpötilan funktiona. Massaa voidaan mitata niin lämmityksen, jäähtymisen, isotermisen vaiheen tai näiden yhdistelmän aikana. Tavallinen massanmuutos on massahäviö kaasumaisten yhdisteiden poistuessa näytteestä joko haihtumalla tai näytteen reagoidessa lämpötilan vaikutuksesta kaasumaisiksi yhdisteiksi. Käytetystä mittaustilasta riippuen näyte voi myös reagoida kaasujen kanssa, jolloin näytteen massa nousee.<sup>40</sup>

TG-laitteisto sisältää tarkan vaakakoneiston sekä näytepidikkeen sisältävän uunin, jolla tavallisesti pystytään saavuttamaan noin 1000 °C:n lämpötila. Näyte asetetaan pienelle upokkaalle, joka on tavallisesti valmistettu platinasta. Platinan korkean hinnan vuoksi upokkaita valmistetaan myös esimerkiksi metalleista tai keraamisista materiaaleista kuten alumiinioksidista, jotka toisaalta eivät ole kaikilta osin yhtä inerttejä kuin platina eivätkä kestä yhtä korkeita lämpötiloja. Mittauksen aikana uuniin syötetään jatkuva kaasuvirtaus, mikä puhdistaa uunin syntyvistä kaasumaisista yhdisteistä. Kaasuna käytetään usein inerttiä argonia tai typpeä, mutta myös ilman käyttö on tavallista, mikä voi toisaalta johtaa näytteen hapettumiseen. Mittauksissa voidaan käyttää myös pelkistäviä kaasuja kuten vetyä tai laitteistosta riippuen tyhjiötä.<sup>40</sup>

TG-mittauksessa saadaan muodostettua niin sanottu TG-käyrä, jossa seurataan y-akselilla massanmuutosta ja x-akselilla lämpötilaa tai isotermisessä vaiheessa aikaa. Massanmuutos ilmoitetaan tavallisesti prosentteina, jolloin eri mittausten välinen vertailu on helpompaa. Jos havaittu massanmuutos vastaa yhtä haihtuvaa yhdistettä, nähdään käyrällä tavallisesti selvärajainen porrasmainen muutos, jossa massa pysyy vakiona ennen ja jälkeen muutoksen. Massanmuutoksen, alkuperäisen massan sekä näytteen kemiallisen koostumuksen avulla pystytään laskemalla määrittämään, mitä yhdistettä massanmuutos vastaa. Usein eri haihtuvista yhdisteistä johtuvat massanmuutokset ovat päällekkäisiä, jolloin eri vaiheiden erottaminen toisistaan on hankalaa. TG-käyrä voidaan tällöin derivoida, jolloin saadaan muodostettua derivatiivinen käyrä (DTG). Käyrältä pystytään näkemään massanmuutoksen nopeus, jolloin eri nopeudella etenevien vaiheiden alku- ja loppupisteen tunnistaminen on helpompaa. TG-laitteistoon voidaan kytkeä myös

muuta analyysilaitteistoja, kuten FTIR tai massaspektrometri, joihin näytteestä haihtuvat yhdisteet ohjataan. Tällainen kaasunmuodostusanalyysi eli EGA (*evolved gas analysis*) voi helpottaa massanmuutosten tulkintaa.<sup>40</sup>

Katalysaattorikäytössä TG:tä pystytään käyttämään esimerkiksi myrkyttymisen regeneroimisen tutkimiseen. Esimerkiksi rikkiyhdisteillä myrkyttynyt kantaja on voinut muodostaa rikkiä sisältävän yhdisteen, joka tietyssä lämpötilassa hajoaa lähtöaineikseen. Tämä nähdään massahäviönä kaasumaisen rikkioksidin vapautuessa reaktiossa. Samalla tavalla nähdään myös noen palaminen likaantuneessa katalysaattorinäytteessä. TG:llä voidaan myös määrittää pinnoitteen valmistamiseen tarvittavaa kalsinointilämpötilaa, jolla materiaalien valmistuksessa käytetyt liuottimet saadaan haihtumaan ja suolat mahdollisesti hajoamaan haihtuviksi yhdisteiksi. Pinnoitteiden hapettumis- ja pelkistymislämpötiloja voidaan myös määrittää massanmuutoksen avulla käyttämällä hapettavia ja pelkistäviä atmosfäärejä.<sup>1</sup> Menetelmää on käytetty myös määrittämään kantajien hydroksyyliiryhmien määrää: korkeissa lämpötiloissa haihtuva vesi kondensoituu hydroksyyliiryhmistä, joten tähän liittyvää massahäviötä pystytään käyttämään niiden määrän laskemiseen.<sup>41</sup>

#### 4.4.2 Differentiaalinen termooanalyysi/pyyhkäisykalorimetria

Sekä differentiaalisella termooanalyysillä (DTA) että pyyhkäisykalorimetrialla (*differential scanning calorimetry*, DSC) pystytään tutkimaan näytteessä tapahtuvia termisiä muutoksia. Muutokset ovat joko endo- tai eksotermisiä, jolloin menetelmillä voidaan nähdä esimerkiksi sulamis-, kiteytymis- ja reaktiotapahtumien lämpötilat ja entalpiat. Mitattavasta signaalista muodostetaan mittauskäyrä lämpötilan funktiona, jolloin tapahtumat nähdään käyrällä piikkeinä tai pohjaviivatason muutoksina. Menetelmistä DTA on enimmäkseen kvalitatiivinen, jolla pystytään esimerkiksi havaitsemaan muutosten alkulämpötila. DSC on DTA:ta kehittyneempi menetelmä, jolla saadaan lisäksi kvantitatiivista tietoa muutosten entalpioista.<sup>40</sup>

Termogravimetrian tavoin DTA- ja DSC-mittaukset suoritetaan erilaisilla lämpötilaohjelmilla. DTA:ssa mitataan näytteen sekä inertin referenssimateriaalin lämpötilaa samassa lämpötilaohjelmassa. Ohjelma muuttaa näytteiden lämpötilaa samalla tavalla, mutta näytteessä tapahtuvat termiset muutokset aiheuttavat näytteiden välille lämpötilaeron, joka on DTA:ssa mitattava suure. Esimerkiksi lämmityksen aikana tapahtuva



sulaminen havaitaan endotermisenä piikkinä, minkä jälkeen näytteiden lämpötilaero palautuu ennalleen. DSC:ssä mitattava suure on lämpövirta, jolloin termisten tapahtumien piikit integroimalla saadaan laskettua muutosten entalpiat. DSC-mittaukset suoritetaan joko lämpövirta- tai tehokompensaatiolaitteilla. Lämpövirta-DSC toimii samalla periaatteella kuin DTA, mutta laitteisto muuttaa lämpötilaeron laskennallisesti lämpövirraksi. Tehokompensaatio-DSC:ssä näyte ja referenssi sijaitsevat erillisissä kammioissa, jotka laitteisto pyrkii pitämään lämpötilaohjelman aikana samassa lämpötilassa. Termisten tapahtumien aikana toinen uuneista vaatii enemmän lämmitystehoa kuin toinen lämpötilan tasoittamiseksi. Laitteisto mittaa tarvittavan tehon määrää, josta saadaan muodostettua lämpövirtasignaali. DTA- sekä lämpövirta-DSC voidaan yhdistää myös termogravimetriin, jolloin puhutaan simultaanitekniikasta. Tällöin näytteessä tapahtuvat termiset tapahtumat pystytään yhdistämään helposti näytteessä tapahtuviin massanmuutoksiin.<sup>40</sup>

DTA:lla ja DSC:llä pystytään esimerkiksi havaitsemaan näytettä lämmitettäessä kiderakenteen muutokset, jotka nähdään endotermisinä piikkeinä. Käyrältä pystytään määrittämään tällöin myös muutoslämpötilat, mikä auttaa esimerkiksi kantajien lämmönkestävyyden määrittämisessä. Muutokset voidaan varmistaa esimerkiksi XRD-mittauksilla.<sup>42,43</sup> TG:n tavoin DTA:lla ja DSC:llä pystytään myös määrittämään myrkyttymisen regeneraatiotapahtumia, jolloin esimerkiksi noen palaminen nähdään eksotermisenä piikkinä. Endotermisenä tapahtumana havaitaan myös kalsinoinnissa haihtuvat komponentit kuten vesi. Etenkin simultaanitekniikkana TG ja DTA/DSC tukevat toisiaan tulosten tulkinnessa.<sup>1</sup>

## 4.5 Elektronimikroskopia

Elektronimikroskopia (EM) on kuvantamismenetelmä, jossa käytetään sähkömagneettisen säteilyn sijaan elektroneja. Elektroneilla, kuten myös muilla kappaleilla, on aaltoluonnetta, mutta aallonpituus on merkittävästi valon aallonpituutta pienempi. Tämän vuoksi EM:llä saadaan perinteistä valomikroskopiaa tarkempia kuvia. EM:ssä elektronit tuotetaan elektronitykillä ja ne kohdennetaan mitattavaan näytteeseen elektromagneettisilla linsseillä. Näytteeseen osuvat niin sanotut primäärielektronit tunkeutuvat sen rakenteeseen ja joko läpäisevät sen tai siroavat siellä eri tavoin, minkä jälkeen näytteestä poistuvat elektronit kerätään ilmaisimelle. Pääasiallisesti sironta on elastista, jossa elektronit eivät menetä liike-energiaansa, mutta voivat muuttaa suuntaansa. Sirontakulma on elastisessa sironnassa

pieni. Epäelastisessa sironnassa elektroni menettää energiaansa esimerkiksi näytteen lämpöliikkeeseen tai törmäämällä näyteatomien elektroneihin. Koska elektroni siroaa useasti näytteen sisällä, menettää se todennäköisesti energiaansa yhdellä tai useammalla tavalla. Elektroni voi tällöin pysähtyä näytteen sisälle kokonaan, mutta se voi myös poistua näytteestä takaisinsirontana tai sekundäärielektronina. Sekundäärielektroni voi olla energialtaan heikentyneen primäärielektronin lisäksi myös näytteen pintaosista irronnut elektroni.<sup>44</sup>

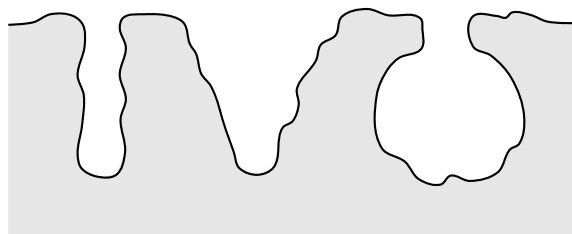
Elektronimikroskopiassa on kaksi pääasiallista tekniikkaa. Ensimmäinen on läpäisyelektronimikroskopia (*transmission electron microscopy*, TEM), joka nimensä mukaisesti perustuu näytteen läpäiseviin elektroneihin. Tämän mahdollistamiseksi näytepaksuuden on oltava niin pieni, että elektronit eivät siroa näytteestä tai siroavat vain kerran. TEM:llä pystytään esimerkiksi näkemään näytteessä olevia tiheyseroja, koska elektronit siroavat enemmän tiheistä alueista. Tällöin kyseisillä alueilla läpäisevien elektronien määrä on vähäisempi, jolloin niitä osuu ilmaisimelle vähemmän ja alue nähdään TEM-kuvassa tummana.<sup>44</sup> Menetelmää pystytään hyödyntämään esimerkiksi katalyyttien sintrautumisen kuvantamisessa, jolloin tiheämmät metallipartikkelit nähdään pinnoitteen pinnalla tummentumina. Partikkelien suurentumista pystytään myös kuvaamaan reaaliajassa *in situ*.<sup>45</sup>

Toinen päätekniikoista on pyyhkäisyelektronimikroskopia (*scanning electron microscope*, SEM). SEM:ssä näytepaksuus on suurempi ja primäärielektronien energia pienempi, jolloin elektronit eivät läpäise näytettä. Tämän vuoksi SEM:ssä mitataan sironneita elektroneita, joiden avulla saadaan kuvattua näytteiden pintaa ja pinnanmuotoja. SEM-laitteissa on omat ilmaisimet sekundäärisille elektroneille (*secondary electron detector*, SED) sekä takaisinsironneille elektroneille (*backscatter electron detector*, BSD).<sup>45</sup> Koska sekundääriset elektronit muodostuvat lähempänä näytteen pintaa, on SED:llä otettujen kuvien erotuskyky parempi kuin BSD:llä ja pinnanmuodot erotetaan paremmin. BSD:llä toisaalta saadaan tietoa pintojen alkuaineista: takaisinsirontaa tapahtuu enemmän raskaista alkuaineista, jolloin nämä alueet nähdään kirkkaampana SEM-kuvassa.<sup>46</sup> Katalysaattoreissa SEM:iä voidaan hyödyntää esimerkiksi kantajien huokosrakenteen ja niiden muutoksien kuvantamiseen sekä pinnoitteiden likaantumisen tutkimiseen.<sup>1</sup> SEM:llä voidaan myös havaita mekaanisen kulumisen myötä tapahtunut pinnoitteen lohkeilu kennon pinnalta.<sup>16</sup>

EM-laitteistoja voidaan myös käyttää näytteiden alkuaineanalysointiin. Koska näytteeseen kiihdytetyt elektronit voivat törmätä näyteatomien elektroneihin, voi seurauksena olla elektronin sinkoutuminen pois atomista. Jos tämä tapahtuu sisemmältä elektronikuorelta, voi ulomman kuoren elektroni täyttää syntyneen aukon, jolloin vapautuva energia vapautuu röntgensäteilynä kuten XRF:ssä. Tämän avulla voidaan saada kuvattavista kohteista luotua alkuainekartoitus, jossa kuvan eri alueiden alkuainekoostumus pystytään erottelemaan. Tätä menetelmää kutsutaan energiadiispersiiviseksi röntgenspektroskopiaksi (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS).<sup>45</sup> Menetelmällä voidaan katalysaattoreissa tutkia esimerkiksi pinnoitteiden myrkyttymistä, jolloin kuvasta voidaan myös erotella esimerkiksi katalysaattorin pinnalla sekä huokosten sisällä olevien myrkkujen määrä.<sup>47</sup>

## 4.6 Ominaispinta-alan BET-määrittäminen

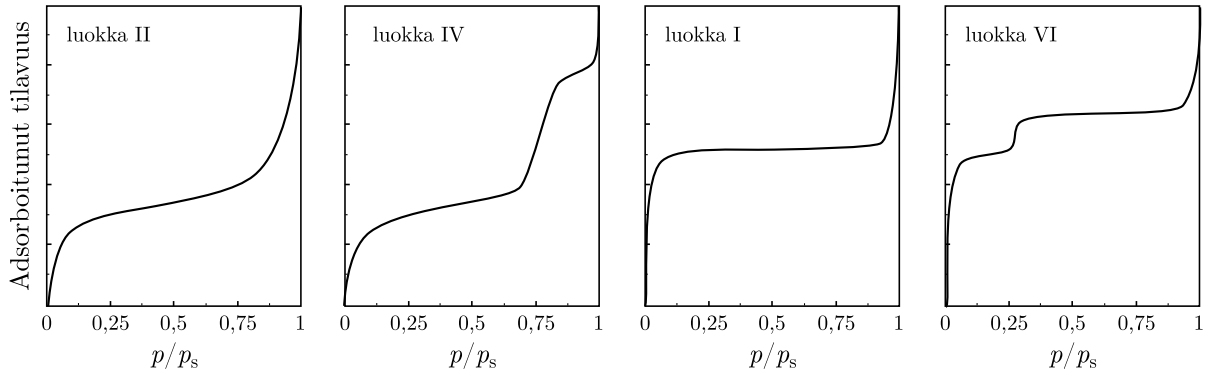
Koska kantajien ominaispinta-alalla on merkittävä vaikutus katalyyttien dispersioon ja näin ollen katalyysitehokkuuteen, on materiaalien pinta-alan määrittäminen merkittävä osa niiden karakterisointia. Huokoisten aineiden kokonaispinta-ala on suurempi kuin niiden ulkopinta-ala, kun mukaan lasketaan huokosten seinämät. Huokokset jaetaan IUPAC:n luokittelussa kokonsa mukaan mikrohuokosiin (halkaisija alle 2 nm), mesohuokosiin (2-50 nm) ja makrohuokosiin (yli 50 nm). Näitä kutsutaan yleisesti myös nanohuokosiksi (halkaisija maksimissaan 100 nm). Huokosia voidaan jaotella myös niiden muodon mukaan tasapaksuisiin, suppilomaisiin ja mustepullomaisiin. Nämä muodot on esitetty kuvassa 4.3. Yksi tapa mitata näiden pinta-alaa on typen adsorptio 77 K:n lämpötilassa eli sen kiehumispisteessä.



Kuva 4.3: Erimuotoisia huokosia. Vasemmalta oikealle tasapaksuinen, suppilomainen ja mustepullomainen huokonen. Mukailtu lähteestä.<sup>48</sup>

Typen adsorptiossa seurataan adsorboitunutta tilavuutta osapaineen funktiona. Typpi-kaasun syöttö aloitetaan vakumoituun näytteeseen ja sitä jatketaan saturaatiopisteen

saavuttamiseen asti. Tietyn typpitilavuuden syötön jälkeen systeemin paineen annetaan tasaantua ennen mittapisteen ottamista. Mittapisteeet muodostavat käyrän, jotka IUPAC on luokitellut kuuteen eri luokkaan. Katalyyttitutkimuksessa näistä esiintyy luokat I, II, IV ja VI, jotka on esitelty kuvassa 4.4.



Kuva 4.4: IUPAC:n luokittelu adsorptiokäyrien muodoille. Mukailtu lähteestä.<sup>48</sup>

Makrohuokoisten aineiden adsorptiokäyrät noudattavat luokan II käyrää. Alhaisessa osapaineessa makrohuokokset täyttyvät ensin yhden molekyylin paksuisella typpikerroksella eli monokerroksella, eikä näyttekammion osapaine muutu merkittävästi. Tämän jälkeen syötetty kaasu pysyy kaasufaasissa kammiossa, minkä seurauksena osapaine nousee nopeasti. Korkeassa osapaineessa typpikaasu alkaa kerrostumaan monokerroksen päälle, jolloin puhutaan multikerroksista. Samalla osapaineen nousu hidastuu.

Huokosten pienentyessä mesohuokosiksi muistuttaa adsorptiokäyrä enemmän luokkaa IV. Mesohuokosten täytyminen monokerroksella tapahtuu samalla tavalla kuin makrohuokosissa, jolloin käyrien alkupäätt ovat samankaltaiset. Korkeammassa osapaineessa tapahtuva käyrän jyrkkä nousu johtuu multikerrosten muodostumista seuraavasta kaasun kondensoitumisesta, mikä tapahtuu typen saturaatiopainetta alhaisemmassa paineessa. Tämän myötä systeemiin voidaan syöttää kaasua runsaasti osapaineen noustessa vain vähän. Käyrän loppuosa muodostuu typen adsorptiosta materiaalin ulkopinnalle.

Mikrohuokosissa adsorboituvan typen ja materiaalin pinnan väliset vuorovaikutukset ovat vahvoja. Mikrohuokoiset materiaalit muodostavat luokan I adsorptiokäyrän. Pienet huokokset täyttyvät nopeasti jo alhaisessa osapaineessa ilman typen kondensoitumista, ja mono- ja multikerrosten muodostuminen ovat osittain päällekkäisiä tapahtumia. Täyttymisen jälkeen adsorptio ulkopinnalle tapahtuu vasta lähellä saturaatiopistettä.

Näiden tapahtumien välillä osapaine nousee nopeasti vähäisellä kaasumäärän lisäyksellä. Materiaalit, joiden huokoset ovat hyvin pieniä ultramikrohuokosia tai joissa huokosia ei ole lainkaan, noudattavat luokan VI käyrää. Käyrän selvärajaiset askeleet aiheutuvat eri adsorptiokerroksien muodostumisesta tai adsorptiosta energeettisesti samankaltaisiin alueisiin. Tällaisen materiaalin täytyy kuitenkin olla rakenteeltaan hyvin homogeeninen.

Adsorption lisäksi voidaan materiaaleille mitata myös desorptio, jossa adsorboitunut kaasu vakumoidaan pois. Usein desorptiokäyrä ei seuraa täysin adsorptiokäyrää, vaan siinä ilmenee hystereesiä. Esimerkiksi mustepullomaisissa huokosissa kaasut eivät välttämättä pääse tyhjentymään samassa osapaineessa kuin ne täyttyivät, jos molekyylit eivät ensin desorboidu pullonkaulalta.

Mitattuja adsorptiopisteitä voidaan käyttää laskemaan materiaalin ominaispinta-ala. Käytetyin laskentamalli on niin sanottu Brunauer-Emmet-Teller- eli BET-laskentamalli, jonka nimi on peräisin mallin kehittäjiltä. Mallissa käytettävä BET-yhtälö lineaarisessa muodossaan on

$$\frac{p/p_s}{V_{\text{ads}}(1 - p/p_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (p/p_s), \quad (4.5)$$

jossa  $p/p_s$  on osapaine,  $V_{\text{ads}}$  tässä osapaineessa adsorboitunut tilavuusmäärä,  $V_m$  monokerroksen tilavuus ja  $C$  adsorptioenergiaan liittyvä parametri. Koska adsorptiossa saadut mittapisteet muodostavat yhtälön koordinaatistossa suoran vain rajatulla alueella, yleensä osapainevälillä 0,05-0,30, tehdään suoransovitus vain tälle alueelle. Suoransovituksen parametreista pystytään määrittämään monokerroksen tilavuus  $V_m$ , jonka avulla voidaan laskea ominaispinta-ala yhtälöllä

$$A_s = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma, \quad (4.6)$$

jossa  $A_s$  on ominaispinta-ala,  $N_A$  Avogadron luku ja  $\sigma$  yhden typpimolekyylin peittämä pinta-ala, jonka arvona usein käytetään  $0,162 \text{ nm}^2$ :ä.<sup>48,49</sup>

Adsorptio- ja desorptiopisteitä pystytään myös käyttämään laskemaan huokoskojoja ja -tilavuuksia ja näiden jakaumia tutkittavassa aineessa. Yhdessä ominaispinta-alojen

kanssa nämä antavat tärkeää tietoa tukiaineiden ominaisuuksista, jolloin esimerkiksi ikäytymisen myötä tapahtuvaa sintrautumista pystytään seuraamaan. Suuripinta-alaisella ja pieniä huokosia sisältävällä kantajalla katalyyttien levittäytyminen on parempaa, mutta toisaalta liian pienet huokokset estävät kaasujen diffuusion niiden sisälle.<sup>1,48</sup>

# Luku 5

## Katalysaattorimateriaalit ja niiden karakterisointi

### 5.1 Kennomateriaalit

#### 5.1.1 Keraamiset kennot

Keraamisissa kennoissa yleisimmin käytetty materiaali on synteettinen kordieriitti  $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ . Kordieriitin lämpölaajenemiskerroin on alhainen, jolloin se kestää hyvin suuriakin lämpötilan muutoksia eli lämpöshokkeja eikä näin ollen halkeile. Sen sulamispiste on  $1300\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$ , joka on riittävän korkea katalysaattorikäytössä. Materiaali myös kestää autoissa syntyvää mekaanista rasitusta. Kordieriitillä pystytään tekemään kennoja monilla eri kanavatiheyksillä yhdeksästä jopa 1200:aan soluun neliötuumalla (cpsi, eli n.  $1,4\text{--}186$  kanava-aukkoa  $\text{cm}^2$ :ä kohden). Kanavaseinien paksuus voi olla alhaisimmillaan  $0,051\text{ mm}$ , mikä mahdollistaa suuren etupinta-alan, jolloin kaasut pääsevät virtaamaan kennon läpi vähäisellä vastustuksella. Vastapaine kuitenkin kasvaa solutiheyden ja samalla kanavaseinien paksuuden suurentuessa.<sup>1,50</sup>

Dieselautojen hiukkassuodattimissa voidaan käyttää kordieriitin sijaan myös pii-karbidia SiC tai alumiinititanaattia  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Kordieriitiin ongelmana DPF:ssä on huonosta lämmönjohtokyvystä aiheutuva pistemäinen lämmön nousu, joka voi johtaa sulamispisteen ylittymiseen. Materiaali kestää myös heikosti tuhkapartikkeleita. Lämmönjohtokyky ei kuitenkaan välttämättä ole olennainen ominaisuus kennolle, koska kaasuvirtaus siirtää lämpöä tehokkaammin pois kuin se johtuu materiaalissa.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ :n lämmönjohtokyky vastaa kordieriittia, kun taas SiC:llä se on huomattavasti parempi.

Molempien materiaalien sulamispisteet ovat kordieriittia korkeammat, jolloin ne kestävät sitä paremmin DPF:ssä muodostuvia lämpötiloja. Alumiinititanaatti kestää myös erinomaisesti lämpöshokkeja, mutta SiC on kestävytyltään huomattavasti heikompi.<sup>1,51</sup>

### 5.1.2 Metalliset kennot

Metalliset kennot valmistetaan ruostumattomista Fe–Cr–Al-lejeeringeistä, jotka voivat sisältää myös esimerkiksi nikkeliä tai harvinaisia maametalleja ominaisuuksien parantamiseksi. Metallikeno valmistetaan liittämällä tasaista ja rypytettyä peltiä toisiinsa kiinni, jotka sen jälkeen kierretään kennon muotoon. Metallisten kennojen etuina verrattuna keraamisiin ovat esimerkiksi niiden suurempi kenno- ja etupinta-ala, pienempi lämpökapasiteetti ja parempi lämmönjohto- sekä lämpöshokkien kestävyys.<sup>1,52</sup> Metallikennot ovat kuitenkin keraamisia kennoja tiheämpiä, minkä vuoksi ne voivat olla vastaavaa keraamista kennoa painavampia, ja kennon rakenne voi heikentyä yli 800 °C:n lämpötiloissa.<sup>1,53</sup> Myös pintoitteiden sitoutuminen metallikennon pinnalle voi olla keraamisia kennoja merkittävästi heikompi.<sup>1,54</sup>

## 5.2 Kantajat

### 5.2.1 Alumiinioksidi

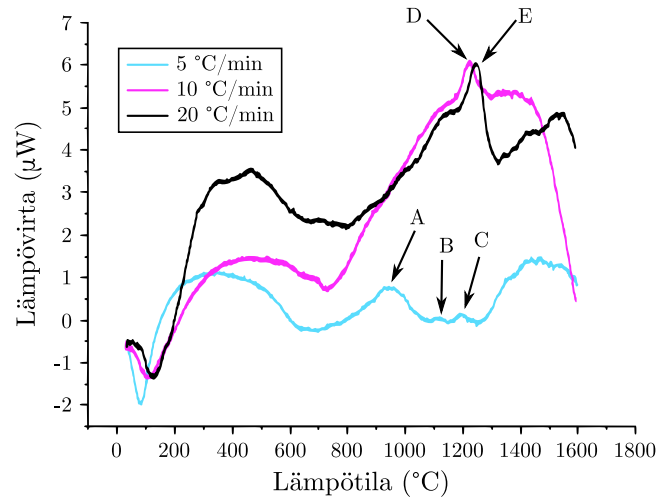
Alumiinioksidi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eli alumina on käytetyin kantajamateriaali katalysaattoreissa.<sup>1</sup> Sillä on lukuisia erilaisia polymorfeja, joista ainoastaan  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  on termodynaamisesti stabiili.<sup>55</sup>  $\alpha$ -muodon lämmönkestävyys tekisi siitä ideaalisen katalysaattorikäyttöön, mutta sen ominaispinta-ala on ainoastaan 3-5  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Katalysaattoreissa käytetään tämän vuoksi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :a, jonka ominaispinta-ala on 50-300  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .<sup>32</sup> Sitä valmistetaan kalsinoimalla böhmiittiä  $\gamma\text{-AlOOH}$  500-800 °C:ssa.<sup>1,56</sup> Vaikka  $\gamma$ -polymorfilla onkin verrattain hyvä lämmönkestävyys, alkaa se yli 800 °C:een lämpötiloissa muuttumaan palautumattomasti  $\delta$ -,  $\theta$ - ja lopulta  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :ksi. Samanaikaisesti pinnan hydroksyyliiryhmät vähenevät sekä ominaispinta-ala pienenee. Erilaisilla lisäaineilla pyritään parantamaan materiaalin lämmönkestävyyttä.<sup>1,18</sup>

Alumiinioksidin polymorfeista  $\alpha$ -muodolla on järjestäytynyt kiderakenne, mutta muiden rakenteissa on havaittavissa epäjärjestystä.<sup>57</sup>  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :lla on ns. virheellinen spinellirakenne. Ideaalisessa rakenteessa  $\text{AB}_2\text{O}_4$  on kahdeksan happianioneista muodos-



tuva pintakeskistä kuutiota ( $2 \times 2 \times 2$ ), joissa A-kationit täyttävät tetraedriset ja B-kationit oktaedriset aukot.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :ssa  $21\frac{1}{3}$  alumiinikationeista jakaantuu tetraedrisille ja oktaedrisille aukoille, jolloin  $2\frac{2}{3}$  aukoista jää täyttymättä.<sup>58</sup> Tyhjien paikkojen sijoittumisesta ei olla vielä yksimielisiä:<sup>56</sup> esimerkiksi Mo *et al.*<sup>59</sup> havaitsivat sijoittumisen suosivan oktaedrisiä aukkoja, kun taas Boumazan *et al.*<sup>60</sup> mukaan kationien siirtyminen faasimuutoksissa viittaisi tetraedrisiin aukkoihin. Joka tapauksessa tyhjät paikat ovat satunnaisesti sijoittuneita, minkä vuoksi  $\gamma$ -polymorfin rakenne on osittain epäjärjestynyt.<sup>58</sup>

Kiderakenteen muutoksia pystytään seuraamaan DTA:lla. Lamouri *et al.*<sup>42</sup> tutkivat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :n lämmityksessä havaittavia muutoksia eri lämmitysnopeuksilla. Mitatut DTA-käyrät on esitetty kuvassa 5.1. Hitaimmalla  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ :n lämmitysnopeudella havaitaan kolme endotermistä piikkiä, jotka vastasivat  $\gamma \rightarrow \delta$ -,  $\delta \rightarrow \theta$ - ja  $\theta \rightarrow \alpha$ -muutoksia. Ensimmäinen muutos tapahtui noin  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa, toinen noin  $1080\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja kolmas noin  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Korkeammilla  $10$  ja  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  -lämmitysnopeuksilla havaittiin vain  $\theta \rightarrow \alpha$ -muutos  $1217\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja  $1240\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Nopeampi lämmitys siis nosti muutoslämpötiloja, mutta intensiivisemmät muutospiikit viittasivat muutoksen edenneen pidemmälle kuin hitaammalla lämmityksellä.

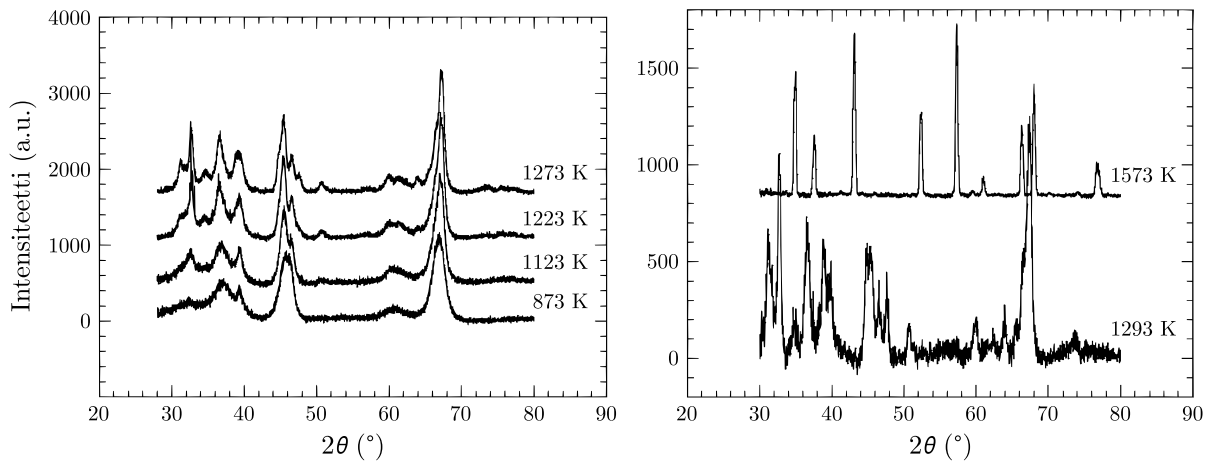


Kuva 5.1: DTA-käyrät eri lämmitysnopeuksilla lämmitetyille  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -näytteille.

Kiderakenteen muutoksia vastaavat endotermiset piikit: (A)  $\gamma \rightarrow \delta$ , (B)  $\delta \rightarrow \theta$ , (C), (D) ja (E)  $\theta \rightarrow \alpha$ . Muokattu lähteestä.<sup>42</sup>

Boumaza *et al.*<sup>60</sup> määrittivät böhmiitin kalsinoinnissa syntyviä polymorfeja pulveridiffraktiolla sekä IR-spektroskopiolla. Kalsinoinnit suoritettiin 24 tunnin ajan eri lämpötiloissa. Kuvassa 5.2 on esitetty XRD:llä saatuja diffraktiokuvioita. Alimmassa lämpötilassa eli  $600$

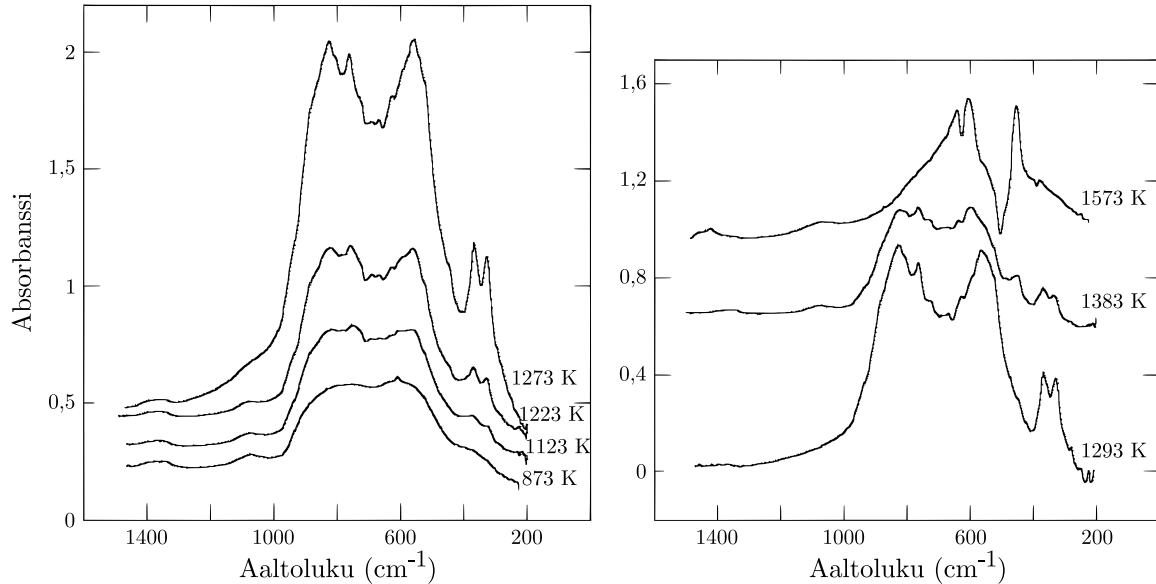
°C:ssa kalsinoidun böhmiitin diffraktiokuvion katsottiin vastaavan puhtaasta  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a, jolla havaitaan kaksi leveää piikkiä n. 46 ja 67°:ssa ja kolme matalaa piikkiä lähellä toisiaan 28 - 42°:ssa. Korkeimmassa lämpötilassa eli 1300 °C:ssa suoritettu kalsinointi taas johti puhtaan  $\alpha$ -muodon syntymiseen, joka nähdään diffraktiokuvioista terävinä piikkeinä. Näiden lämpötilojen välissä havaitaan referenssien perusteella sekaisin sekä  $\delta$ - että  $\theta$ -polymorfeja. Tutkimuksessa ei erotella näille muodoille ominaisia piikkejä, mutta diffraktiokuvioista voidaan havaita piikit n. 32, 47 ja 64°:ssa, jotka on toisaalla yhdistetty  $\gamma$ :n muutokseen  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoiksi. Tyypillistä on myös 67°:ssa havaittavan piikin siirtyminen oikealle.<sup>61</sup> Myös noin 51 asteen  $2\theta$ -kulmalla voidaan havaita pieni piikki. Lisäksi näissä lämpötiloissa myös  $\gamma$ -muotoa voi olla vielä jäljellä. Tutkimuksessa väitetään  $\delta$ :n ja  $\theta$ :n erottamisen toisistaan XRD:llä olevan vaikeaa usean polymorfin läsnäollessa, mikä johtunee polymorfien samankaltaisesta piikkijakaumasta.<sup>62</sup>



Kuva 5.2: XRD-diffraktiokuviot eri lämpötiloissa 24 tuntia kalsinoiduista böhmiitinäytteistä. 873 K:ssa kalsinoitu näyte vastaa  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a ja 1573 K:ssa kalsinoitu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a. Muokattu lähteestä.<sup>60</sup>

IR-spektrit eri lämpötiloissa on esitetty kuvassa 5.3. Näyte puristettiin CsBr-tableteiksi ja spektrit mitattiin transmissiona. Alimmassa lämpötilassa havaittiin leveä alue 350-850  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joka aiheutuu  $\gamma$ :n  $\text{AlO}_4$ - ja  $\text{AlO}_6$ -venytyksistä ja -taivutuksista.  $\gamma$ -muodon kiderakenteellisesta epäjärjestyksestä johtuen eri värähdystilat yhdistyvät leveäksi alueeksi. Korkeammassa lämpötiloissa alkoi erottumaan piikkejä n. 330, 370, 560, 760 ja 820  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, jotka aiheutunevat  $\theta$ -muodosta. IR:llä  $\delta$ -muotoa ei voitu erottaa  $\gamma$ :sta, koska rakenteellisten samankaltaisuuksien takia myös sen IR-spektrissä nähdään leveä alue. 1300 °C:ssa havaittiin puhtaan  $\alpha$ -muodon muodostama spektri, jossa on selvästi neljä

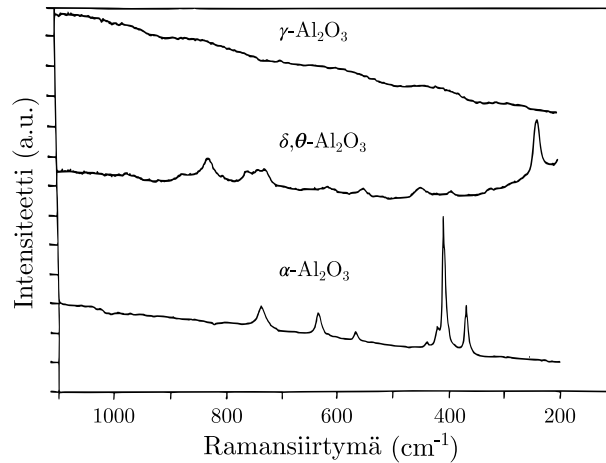
eri piikkiä. IR-spektroskopian etu XRD:hen verrattuna oli  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotojen erottaminen toisistaan, mikä XRD:llä oli vaikeaa.



Kuva 5.3: IR-spektrit eri lämpötiloissa 24 tuntia kalsinoituista böhmiittinäytteistä. 873 K:ssa kalsinoitu näyte vastaa  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a ja 1573 K:ssa kalsinoitu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a. Muokattu lähteestä.<sup>60</sup>

Aluminan eri polymorfeja pystytään havaitsemaan myös käyttämällä Raman-spektroskopiaa. Deo *et al.*<sup>63</sup> mittasivat Ramanspektrit  $\gamma$ - ja  $\alpha$ -aluminalle sekä  $\delta$ - ja  $\theta$ -aluminan seokselle käyttämällä eksitoivan laserin aallonpituutena 514,5 nm.<sup>64</sup> Spektrit on esitetty kuvassa 5.4. Mittausalueella  $\gamma$ -aluminalla ei havaita merkittäviä piikkejä, mutta  $\delta$ - ja  $\theta$ -aluminan spektreissä havaitaan piikit noin 837 ja 753  $\text{cm}^{-1}$ :ssä sekä korkea piikki noin 251  $\text{cm}^{-1}$ :ssä.  $\alpha$ -muodon spektrissä havaitaan useampi terävä piikki 742, 631, 577, 416 ja 378  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Tutkimuksessa ei mainittu, ovatko  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodon spektrit samanlaiset vai olisiko myös ne mahdollista erottaa toisistaan.

Vaikka  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n sanotaan olevan ainoa termodynaamisesti stabiili muoto, McHalen *et al.*<sup>65</sup> mukaan  $\gamma$ -muoto on stabiili 800 K:ssa, kun sen ominaispinta-ala on yli 75  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , johtuen sen alemmasta pintaenergiasta. Tämän vuoksi sintrautumisesta johtuva pinta-alan häviö todennäköisesti edeltää  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n faasimuutosta  $\alpha$ -polymorfiksi korkeissa lämpötiloissa.<sup>66</sup> Sintrautumiseen vaikuttaa veden poistuminen rakenteesta:  $\gamma$ -muotoa voidaan kuvata rakenteella, jossa yksi kahdeksasta hapesta on hydroksyyliyhmissä, kun taas  $\alpha$ -muodossa OH-ryhmiä ei enää ole.<sup>18</sup>  $\gamma$ - ja  $\delta$ -muodoissa OH-ryhmiä esiintyy pinnalla



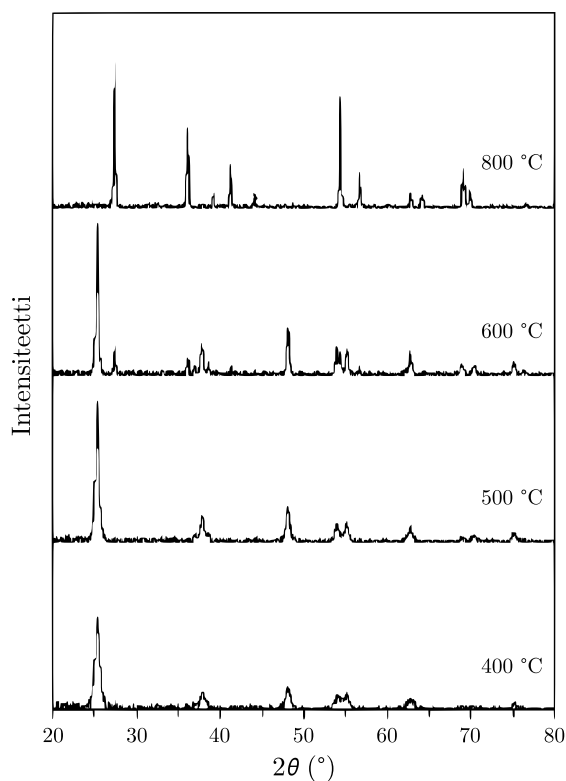
Kuva 5.4: Ramanspektrit aluminan eri polymorfeille. Muokattu lähteestä.<sup>63</sup>

vielä yli 700 °C:nkin lämpötiloissa, joten veden kondensaatio ei ole täydellistä ennen  $\alpha$ -muodon saavuttamista.<sup>57</sup> Pakokaasujen sisältämä vesihöyry tehostaa kondensaatiota ja samalla ominaispinta-alan vähenemistä.<sup>18</sup> Esimerkiksi Yamamoto *et al.*<sup>67</sup> kalsinoivat  $\gamma$ -aluminaa 1073 K:n lämpötilassa kuivissa olosuhteissa sekä 2,7 kPa:n vesihöyryssä. Ilman vettä pinta-alan väheneminen oli noin viisi prosenttia, kun taas vesihöyryn vaikutuksesta pinta-ala laski yli 30 prosenttia. He ehdottivat tämän johtuvan toistuvasti tapahtuvista veden hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiosta, joiden myötä kondensaatiolle alttiit paikat pystyvät siirtymään rakenteessa.

### 5.2.2 Titaanidioksidi

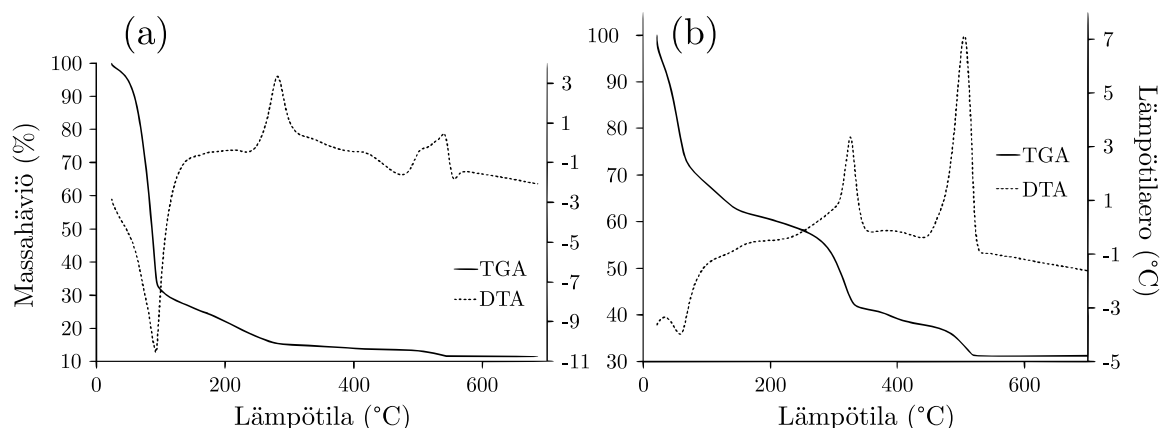
Titaanidioksidilla  $\text{TiO}_2$  on kolme eri kiderakennetta, joista tetragonaalinen anataasi on kantajakäytössä. Anataasin ominaispinta-ala on tyypillisesti 50-80  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , mutta yli 500 °C lämpötilassa se alkaa muuttumaan rutiiliksi, mikä johtaa pinta-alan pienemiseen ( $< 10 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ).<sup>1</sup> Rutiili myös sitoo metalleja heikommin kuin anataasi.<sup>68</sup> Sekä anataasi että rutiili ovat kiderakenteeltaan tetragonisia. Molemmat koostuvat  $\text{TiO}_6$ -oktaedreistä, jotka jakavat toistensa kanssa neljä sivua anataasissa ja kaksi rutiilissa.<sup>69</sup>

Djerad *et al.*<sup>70</sup> tutkivat lämpötilan vaikutusta anataasinäytteisiin. Näytteitä kalsinoitiin ensin ilmassa kahden tunnin ajan 400, 500, 600 ja 800 °C:n lämpötiloissa, minkä jälkeen ne mitattiin XRD:llä. diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.5. Kahdessa alimmassa lämpötilassa havaitaan vain anataasia, mutta 600 °C:ssa havaitaan jo rutiilin piikkejä 27,5, 36 ja 54,5°:ssa. 800 °C:ssa kalsinoidussa näytteessä ei anataasia ole enää havaittavissa.



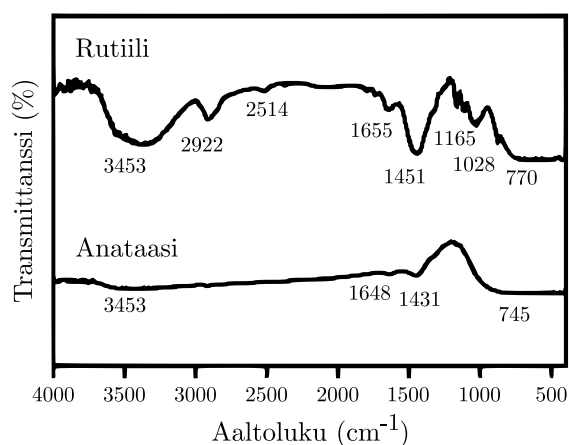
Kuva 5.5: XRD-diffraktiokuviot eri lämpötiloissa 2 h kalsinoiduista anataasinäytteistä. Alle 600 °C:ssa kalsinoitu näyte on anataasimuodossa, 600 °C:ssa kalsinoidussa näytteessä havaitaan sekä anataasia että rutiilia ja 800 °C:ssa kalsinoitu näyte on kokonaan rutiilia. Muokattu lähteestä.<sup>70</sup>

Avcı *et al.*<sup>71</sup> analysoivat kahdella eri tavalla valmistettuja TiO<sub>2</sub>-näytteitä TG:llä ja DTA:lla, joiden tulokset on esitetty kuvassa 5.6. Tulosten tukena oli myös eri lämpötiloissa ikäytetyille näytteille tehtyt XRD-mittaukset. Ensimmäisessä näytteessä (kuva 5.6a) havaitaan jyrkkä massahäviö alle 100 °C:ssa, joka johtui näytteen valmistuksessa käytetyn liuottimen haihtumisesta. Tämän jälkeen tapahtuva massahäviö johtui orgaanisen jäännöksen hajoamisesta. Vastaavat massahäviöt havaittiin myös toisella näytteellä (kuva 5.6b), jossa liuotin haihtui jo alle 65 °C:ssa ja sen osuus kokonaismassasta oli vähäisempi. Liuottimen haihtuminen nähtiin DTA-käyrällä endotermisenä piikkinä. Molempien näytteiden DTA-käyrillä havaitaan myös kaksi eksotermistä piikkiä. Alemman lämpötilan piikki liittyi amorfisen TiO<sub>2</sub>:n kiteytymiseen anataasiksi ja jälkimmäinen kiderakenteen muutokseen anataasista rutiiliksi noin 500 - 550 °C:ssa. Nämä muutokset varmistettiin myös XRD:llä, mutta toisessa näytteessä anataasia oli vielä jäljellä myös 700 °C:n ikäytyksen jälkeen, joten muutokset jatkuivat myös eksotermisen piikin esiintymislämpötilan jälkeen.



Kuva 5.6: Kahdella eri tavalla valmistettujen  $\text{TiO}_2$ -näytteen TG- ja DTA-käyrät. Eksotermi ylöspäin. Muokattu lähteestä.<sup>71</sup>

Verma *et al.*<sup>72</sup> valmistivat tutkimuksessaan erilaisia  $\text{TiO}_2$ -nanopartikkeleita ja mittasivat näitä FTIR:llä. Mitatut anataasin ja rutiilin IR-spektrit on esitetty kuvassa 5.7. Leveät vyöt  $745$  ja  $770\text{ cm}^{-1}$ :ssä yhdistettiin  $\text{Ti-O}$ -värähtelyihin. Leveä vyö  $3000 - 3650\text{ cm}^{-1}$ :ssä aiheutui näytteisiin absorboituneesta kosteudesta ja piikit alueella  $1430 - 1670\text{ cm}^{-1}$  hydroksyyliyhdistä. Rutiilin spektrissä havaittavat piikit  $2514$  ja  $2922\text{ cm}^{-1}$ :ssä aiheutuivat eri värähdysten kombinaatioista, ja  $1028$  sekä  $1165\text{ cm}^{-1}$ :n piikkien arveltiin aiheutuvan ilmasta liuenneesta  $\text{CO}_2$ :sta. Suurimmat erot IR-aktiivisuudessa polymorfien välillä vaikuttavat syntyvän yhdisteisiin absorboituneista yhdisteistä, ja matalimmilla aaltolukuarvoilla spektrit molemmilla kidemuodoilla ovat samankaltaiset.



Kuva 5.7: Anataasin ja rutiilin IR-spektrit. Muokattu lähteestä.<sup>72</sup>

Titaanioksidin polymorfit pystytään myös erottamaan Raman-spektroskopiolla. Zhang *et al.*<sup>73</sup> kalsinoivat titaanibutoksidista valmistettua titaanioksidia ja mittasivat ramanspektrin eri lämpötiloissa käyttämällä  $532\text{ nm}$ :n eksitaatioaallonpituutta. Mittauksissa havaittiin

300 °C:ssa syntyvän piikit 195, 395, 515 ja 638  $\text{cm}^{-1}$ :iin, jotka kuuluivat anataasille. 500 °C:ssä piikit kaventuivat ja niiden intensiteetti kasvoi, mikä yhdistettiin kiteisyyden kasvuun. 550 °C:ssa havaittiin ensimmäiset viitteet rutiilista, kun 445  $\text{cm}^{-1}$ :n kohdalle muodostui pieni kumpu. 580 °C:ssa havaittiin rutiilille kuuluvat piikit myös 235 ja 612  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Anataasin piikkien intensiteetit laskivat vähitellen kalsinointilämpötilan noustessa, kunnes ne hävisivät kokonaan 750 °C:ssa, viitaten anataasin muuttuneen kokonaan rutiiliksi. Tätä tukivat myös tutkimuksessa mitatut XRD-kuviot ja tulokset ovat yhtenäiset Djeradin *et al.* tuloksiin.

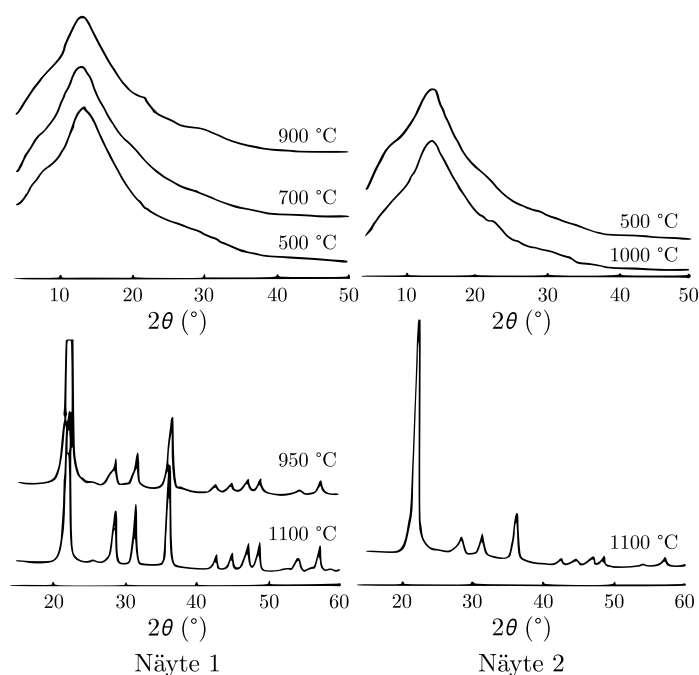
TiO<sub>2</sub>:a käytetään etenkin SCR-katalysaattoreissa, joissa katalyyttinä käytetään yleisimmin vanadiinipentoksidia.<sup>74</sup> Anataasi sekä aktivoi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:a, jolloin sen katalyyssi-tehokkuus paranee, että on vastustuskykyinen sulfaatin muodostumista vastaan; itse asiassa sulfaatti jopa parantaa katalyyysiaktiivisuutta.<sup>14</sup> Titaanidioksidi on alumiinioksidia happamampaa, mikä selittää happamien rikin oksidien vähäisempää adsorptiota.<sup>75</sup> Anataasin alhainen faasimuutoslämpötila, suhteellisen alhainen ominaispinta-ala sekä herkkyys mekaaniselle kulutukselle ovat kuitenkin ongelmallisia. Anataasin ominaisuuksien parantamiseksi voidaan käyttää seosoksideja, esimerkiksi TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>:a, TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a ja TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>:a, joilla faasimuutos rutiiliksi saadaan siirtymään korkeampaan lämpötilaan.<sup>76</sup> NO<sub>x</sub>:a varastoivissa katalysaattoreissa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a voidaan myös lisätä tehostamaan NO<sub>x</sub>:n adsorptiota.<sup>75</sup> SCR-katalysaattoreissa titaanidioksidiin lisätään usein volframitrioksidia, joka parantaa niin katalyytin kuin kantajan ominaisuuksia.<sup>77</sup>

### 5.2.3 Piidioksidi

Piidioksidi SiO<sub>2</sub> eli silika on inertti ja lievästi hapan kantajamateriaali, mikä estää sen reagoimista rikkiyhdisteiden kanssa. Tämän vuoksi sitä voidaan käyttää TiO<sub>2</sub>:n tavoin esimerkiksi dieselautoissa, joissa rikkiyhdisteiden vastustuskyky on haluttu ominaisuus. Silikan ongelmana on katalyyttien heikko sitoutuminen kantajaan, jolloin esimerkiksi platina sintrautuu suuremmiksi partikkeleiksi.<sup>78</sup> Myös palladiumin dispergoitumisen on havaittu olevan vähäisempää silikalla kuin aluminalla, mikä johtaa katalyyysiaktiivisuuden heikentymiseen.<sup>79</sup> Katalyyttien sitoutumista voidaan parantaa lisäämällä kantajaan esimerkiksi TiO<sub>2</sub>:a tai ZrO<sub>2</sub>:a, joihin katalyytit sitoutuvat paremmin.<sup>78</sup> Silikan ominaispinta-ala on tavallisesti  $\gamma$ -aluminaa suurempi (300-400  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), mutta sen lämmönkestävyys on aluminaa heikompi.<sup>1,80</sup> Erilaisilla valmistusmenetelmillä SiO<sub>2</sub>:n ominaispinta-ala saadaan

nousemaan yli  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ :iin.<sup>81,82</sup>

Katalysaattoreissa käytetty silika on amorfinen yhdiste, eikä sille havaita XRD:llä teräviä piikkejä. Wang *et al.*<sup>83</sup> valmistivat kahta eri  $\text{SiO}_2$ -jauhetta ja mittasivat näiden XRD-diffraktiokuviot eri lämpötilakäsittelyjen jälkeen. diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.8.  $900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ :een asti näytteestä riippuen piikkijakaumissa havaitaan vain yksi leveä piikki  $10 - 20^\circ$ :ssa. Korkeammissa lämpötiloissa jakaumissa havaitaan uusia teräviä piikkejä, joka on osoitus silikan osittaisesta kiteytymisestä. Piikkien alkuperää ei tutkimuksessa eroteltu, mutta silikalla esiintyy normaalissa ilmanpaineessa kolme erilaista kiteistä polymorfia. Alimmassa lämpötilassa oleva kidemuoto on kvartsi, joka muuttuu korkeammissa lämpötiloissa tridymiitiksi ja edelleen kristobaliitiksi. Jokaisella polymorfilla on myös alemman lämpötilan  $\alpha$ - ja korkeamman lämpötilan  $\beta$ -muoto.<sup>84</sup> Tämän perusteella piikit aiheutuvat todennäköisimmin kvartsista, mutta myös muut polymorfit ovat mahdollisia. Esimerkiksi Reka *et al.*<sup>85</sup> lämmittivät amorfista piidioksidia sisältävää piimaata ja mittasivat näytettä XRD:llä.  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa piikkijakauma vastasi yhä amorfista muotoa, mutta  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa havaittiin kiteytyneistä muodoista kvartsin lisäksi kristobaliitin piikkejä.



Kuva 5.8: XRD-diffraktiokuviot eri lämpötiloissa kalsinoiduista silikanäytteistä.

Ylemmissä diffraktiokuvioissa näytteet ovat amorfisessa muodossa. Näyte 1:n ominaispinta-ala alussa oli  $660 \text{ m}^2/\text{g}$  ja näyte 2:n  $1046 \text{ m}^2/\text{g}$ . Muokattu lähteestä.<sup>83</sup>



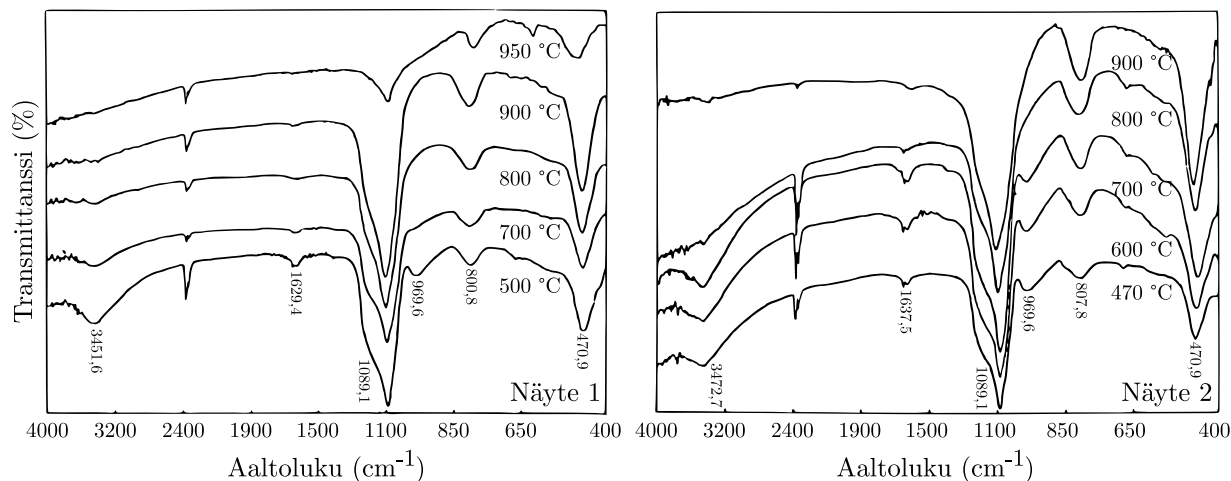
Vaikka silikan kidemuoto muuttuu vasta korkeissa lämpötiloissa, vaikuttaa lämpökäsittely sen ominaispinta-alaan huomattavasti. Wangin *et al.* tutkimuksessa määritettiin BET:llä ominaispinta-alan muutosta lämpökäsittelyjen jälkeen. Arvot on esitetty taulukossa 5.1. Molemmat näytteet menettävät 700 °C:n kalsinoinnissa yli 200 m<sup>2</sup>/g ominaispinta-alastaan ja 800 °C:ssa pinta-ala on jo pudonnut alle neljäsosaan alkuperäisestä. Yli 900 °C:n lämpötiloissa molempien näytteiden ominaispinta-ala on alle 10 m<sup>2</sup>/g, minkä perusteella näytteet ovat menettäneet suurimman osan huokosrakenteestaan.

Taulukko 5.1: BET-laskentamallilla saatuja ominaispinta-alojen arvoja silikanäytteille.<sup>83</sup>

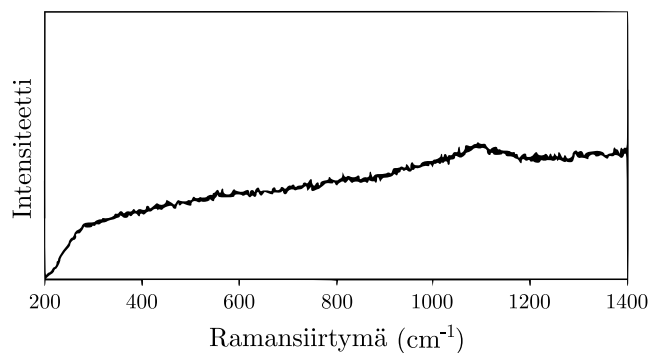
Näyte 1		Näyte 2	
Lämpötila (°C)	Ominaispinta-ala (m <sup>2</sup> /g)	Lämpötila (°C)	Ominaispinta-ala (m <sup>2</sup> /g)
500	660	470	1046
700	400	600	982
800	67	700	814
900	27	800	184
950	7	950	8

Wang *et al.* mittasivat silikanäytteille myös IR-spektrit, jotka on esitetty kuvassa 5.9. Piikkijakauma spektreissä on pääosin samanlainen kaikissa eri lämpötiloissa. Selkein muutos on piikin katoaminen noin 970 cm<sup>-1</sup>:ssä korkeissa lämpötiloissa. Tämä piikki aiheutuu Si–OH-värähtelystä, ja sen katoaminen liittyy osiossa 3.1 esitettyyn sintrautumistapahtumaan, jossa hydroksyyliyhdykset korvautuvat Si-atomien välisellä happisillalla. Piikkien vaimeneminen noin 1630 - 1640 ja 3450 - 3475 cm<sup>-1</sup>:ssä yhdistettiin mm. ilmankosteuden absorptioon.

Vaikka amorfinen silika on IR-aktiivinen, ei sillä havaita merkittäviä piikkejä Raman-spektroskopiolla. Kuvassa 5.10 on esitetty Águilan *et al.*<sup>86</sup> mittaama ramanspektri SiO<sub>2</sub>-näytteelle. Spektri on tasainen lukuunottamatta pientä kumpua noin 1100 cm<sup>-1</sup>:ssä, ja se muistuttaa  $\gamma$ -aluminan tasaista ramanspektriä. Tutkimusten perusteella silikan havaitseminen valmiista pinnoitteista on hankalaa niin XRD:llä kuin Ramanilla, jos pinnoitteet sisältävät näillä menetelmillä havaittavia muita yhdisteitä. Toisaalta kantajan yksinkertainen piikkijakauma helpottaa tällaisten yhdisteiden karakterisointia sekä muutosten seuraamista niissä.



Kuva 5.9: IR-spektrit eri lämpötiloissa kalsinoiduista silikanäytteistä. Näyte 1:n ominaispinta-ala alussa oli  $660 \text{ m}^2/\text{g}$  ja näyte 2:n  $1046 \text{ m}^2/\text{g}$ . Muokattu lähteestä.<sup>83</sup>

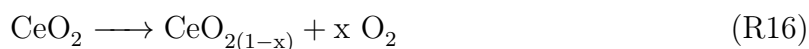


Kuva 5.10: Ramanspektri amorfisesta silikanäytteestä. Muokattu lähteestä.<sup>86</sup>

## 5.3 OSC-materiaalit

### 5.3.1 Ceriumoksidi

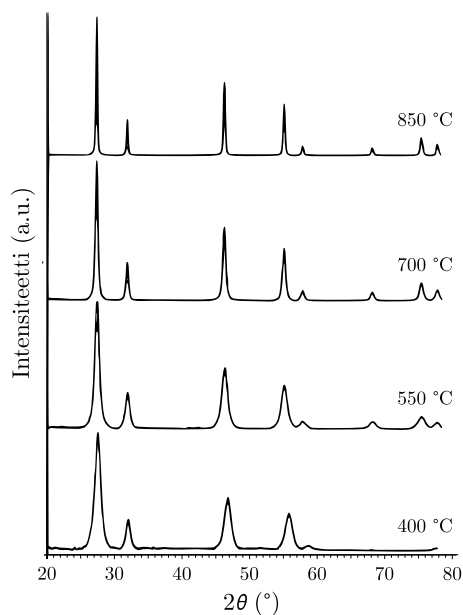
Ceriumoksidin  $\text{CeO}_2$  eli cerian käyttö OSC-materiaalina perustuu ceriumin hapetus-pelkistysreaktioihin. Vähähappisissa olosuhteissa cerian rakenteesta vapautuu happimolekyylejä, jolloin cerium pelkistyy  $\text{Ce}^{4+}$ :sta  $\text{Ce}^{3+}$ :ksi tasapainottamaan syntyviä positiivisia aukkoja. Reaktioyhtälö on



Yhtälössä  $0 \leq x \leq 0,25$ , joten materiaali voi enimmillään luovuttaa yhden happimolekyylin neljää ceriayksikköä kohden. Lämpötilan laskiessa tai happipitoisuuden noustessa cerium hapettuu takaisin ja aukot täyttyvät jälleen happiatomeilla. Reaktiosta voidaan erottaa kahta erillistä vaihetta, joista ensimmäinen on hapen adsorptio cerian pinnalle tai desorptio pois siltä ja toinen hapen kulkeutuminen cerian rakenteen sisällä. Reaktioiden aikana ceria säilyttää kuutiollisen kiderakenteensa ja rakenteessa tapahtuvat tilavuudenmuutokset ovat vähäisiä, mikä edesauttaa sen käyttöä katalysaattoreissa.<sup>87,88</sup>

Cerialla on myös muita sen käyttöä puoltavia ominaisuuksia, minkä vuoksi se voitaisiin luokitella myös lisäaineeksi. Se parantaa esimerkiksi aluminan lämmönkestävyyttä sekä jalometallien dispersiota kantajan pinnalle. Se myös tehostaa WGS-reaktioita sekä NO:n pelkistymistä ja CO:n hapettumista. Nykyään pelkän cerian sijasta käytetään ceriumoksidin ja zirkoniumoksidin seosta, koska zirkonialisäyksellä saadaan parannettua sen ominaisuuksia.<sup>1,89</sup> Zirkonian vaikutusta on käsitelty osiossa 5.3.2.

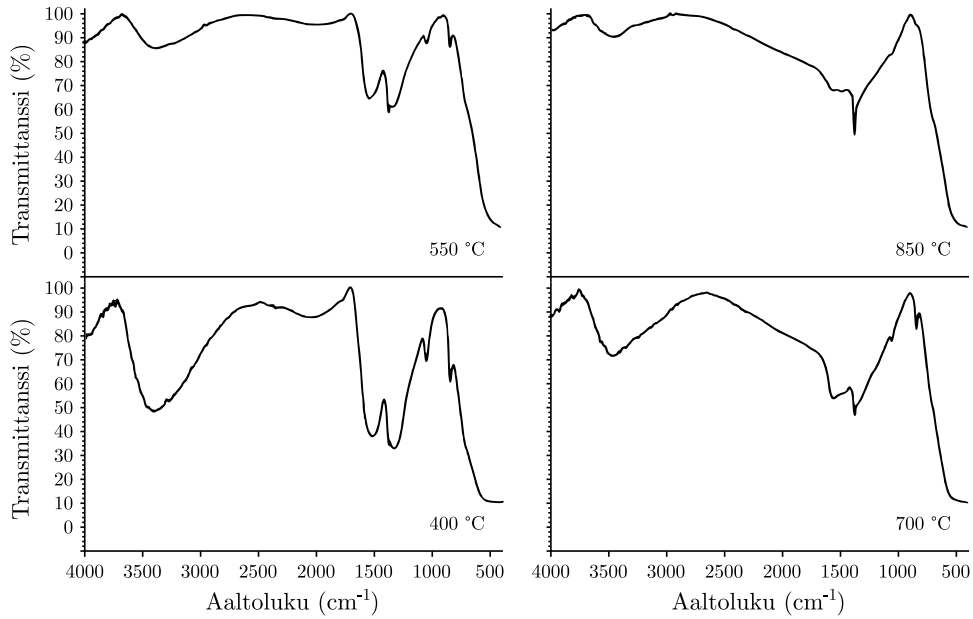
Babitha *et al.*<sup>90</sup> karakterisoivat 400, 550, 700 ja 850 °C:ssa kalsinoituja cerianäytteitä XRD:llä sekä FTIR- ja Raman-spektroskopiolla. XRD-diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.11. Jokaisessa näytteessä havaitaan sama kuutiollisen cerian piikkijakauma, mutta korkeiden kulmien heijastukset tulevat näkyviin vasta kalsinointilämpötilan kasvaessa. Kalsinointilämpötilan noustessa myös piikkien leveys kapeni, mikä vaikutti Scherrer-menetelmällä laskettuihin keskimääräisiin kidekokoihin: esimerkiksi alimmassa kalsinointilämpötilassa kidekooksi ilmoitettiin noin 7 nm ja korkeimmassa noin 31 nm.



Kuva 5.11: Eri lämpötiloissa kalsinoitujen  $\text{CeO}_2$ -näytteiden XRD-diffraktiokuvioita. Muokattu lähteestä.<sup>90</sup>

Cerianäytteille mitatut IR-spektrit on esitetty kuvassa 5.12. Spektreissä nähtävä leveä absorptiovyö  $2000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ :ssä aiheutui näytteiden sisältämän veden värähdyksistä ja vyöt  $1380$  ja  $1630 \text{ cm}^{-1}$ :ssä absorboituneesta vedestä. Ikäytyksen myötä vöiden intensiteetti vähenee, mikä aiheutuu veden sitomiskyvyn heikkenemisestä. Ikäytysten myötä myös kaikkien piikkien havaittiin siirtyneen kohti korkeampia aaltolukuarvoja, minkä arveltiin aiheutuvan kidekoon kasvusta. Spektreissä havaittiin myös  $\text{CeO}_2$ :lle ominaiset absorptiot  $521$  ja  $848 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mitkä aiheutuvat  $\text{Ce-O}$ -venytyksistä.

Raman-spektroskopiolla havaittiin näytteille vain yksi piikki noin  $460 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mikä on karakteristinen  $\text{CeO}_2$ :lle. Kalsinoinnin vaikutuksesta piikin havaittiin siirtyvän suuremmille aaltolukuarvoille:  $400 \text{ °C}$ :n näytteessä piikki sijaitsi noin  $462 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mistä se siirtyi  $850 \text{ °C}$ :n näytteessä  $466 \text{ cm}^{-1}$ :iin. Piikkien leveys myös väheni kalsinointilämpötilan noustessa. Nämä muutokset yhdistettiin kidekoon kasvuun näytteissä. Cerialle ominainen ramanspektri on nähtävissä osion 5.3.2 kuvassa 5.15. Babithan *et al.* tulosten perusteella ceriumoksidi on hyvin karakterisoitavissa etenkin XRD:llä ja Raman-spektroskopiolla, jotka antavat yhdisteelle terävät ja karakteristiset piikit.



Kuva 5.12: Eri lämpötiloissa kalsinoitujen  $\text{CeO}_2$ -näytteiden IR-spektrejä.

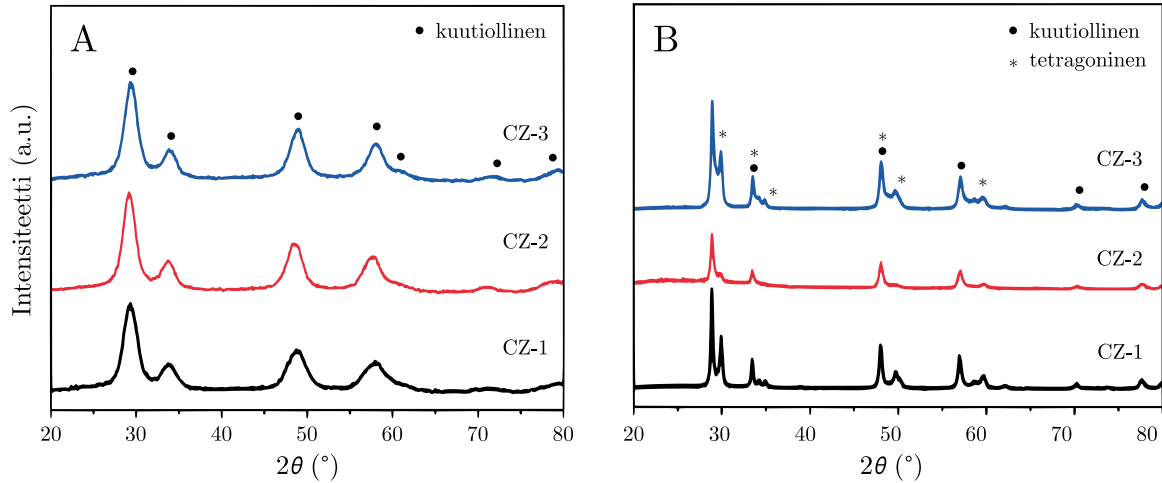
Muokattu lähteestä.<sup>90</sup>

### 5.3.2 Cerium-zirkoniumoksidi

Zirkoniumoksidia käytetään parantamaan cerian hapenvarastointikykyä. Nagain *et al.*<sup>91</sup> mukaan ceriumioneja pienemmät zirkoniumionit edesauttavat ceriumin hapetuspelkistysreaktioita: pelkistyessään ceriumin ionisäde kasvaa, jolloin zirkonium kompensoi tilavuudenmuutosta. Tämän vuoksi atomien homogeeninen dispersio rakenteessa on olennaista. Esitettyjen tulosten perusteella zirkonium myös muuttaa hapen paikallista ympäristöä lyhentäen esimerkiksi Ce–O-sidoksia, mikä aktivoi happea osallistumaan tehokkaammin OSC-reaktioihin. Dong *et al.*<sup>92</sup> ehdottivat, että zirkonium toimii rakenteessa happiatomien siepparina ja siirtäjänä ceriumille, mikä tehostaa cerian hapenvarastointikykyä. Zirkoniumoksidi myös parantaa cerian lämmönkestävyyttä estäen sen sintrautumista.<sup>89</sup> Ceria-zirkonian kiderakenne riippuu metallien pitoisuudesta: tavallisesti alle 20 % Ce-pitoisuudella rakenne on monokliininen, yli 70 % pitoisuudella kuutiollinen ja näiden välissä joko kuutiollinen tai tetragoninen.<sup>93</sup> Lisätyt Zr-ionit sijoittuvat kiderakenteessa Ce-ionien tilalle,<sup>94</sup> mikä selittää kiderakenteiden eroa: suurella Zr-pitoisuudella rakenne muistuttaa enemmän puhtaan  $\text{ZrO}_2$ :n monokliinistä rakennetta, ja pienellä pitoisuudella puhtaan  $\text{CeO}_2$ :n kuutiollinen rakenne ei muutu.

Li *et al.*<sup>95</sup> tutkivat kolmen eri tavalla valmistetun 1:1 ceria-zirkonian lämmönkestävyyttä ikäyttämällä niitä kuuden tunnin ajan 1100 °C:ssa. Näytteille mitatut

diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.13. Jokainen tuore näyte antoi samankaltaisen piikkijakauman, joka kuului kuutiolliselle rakenteelle. Verrattuna puhtaan  $\text{CeO}_2$ :n jakaumaan piikkien havaittiin siirtyneen suuremmille  $2\theta$ :n arvoille, mikä aiheutui kidehilan pientymisestä rakenteessa olevien  $\text{Zr}^{4+}$ -ionien takia.

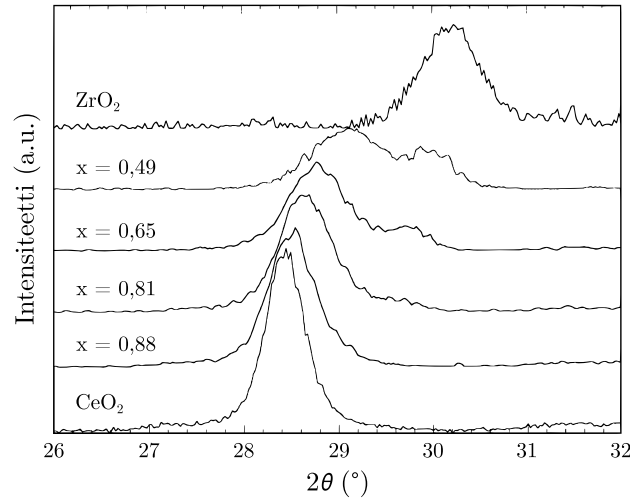


Kuva 5.13: Kolmella eri tavalla valmistettujen tuoreiden ja  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ikäytettyjen ceria-zirkonianäytteiden XRD-diffraktiokuviot. Kuutiollisen ja tetragonisen kiderakenteen piikit merkitty XRD-kuvioihin. Muokattu lähteestä.<sup>95</sup>

Ikäytettyjen näytteiden XRD-kuvioissa havaittiin aiempien piikkien terävöitymistä sekä uusien piikkien muodostumista. Terävöityminen aiheutui ikäyttämisestä johtuvasta kidekoon kasvusta. Uudet piikit yhdistettiin tetragonaaliseen kiderakenteeseen, joka viittasi zirkoniumrikkaan muodon erkaantumiseen seosoksidista. Näiden piikkien muodostuminen oli vähäisintä näytteellä CZ-2, jolle hapenvarastointikykymitauksissa saatiin parhaat tulokset. Kiderakenteiden erottuminen diffraktiokuviossa voisi viitata tällöin materiaalin suorituskyvyn heikkenemiseen. Ikäytetyn CZ-2:n kidekoko oli myös pienin Scherrer-yhtälöllä laskettuna, mikä todennäköisesti vaikutti myös parempaan OSC-arvoon.

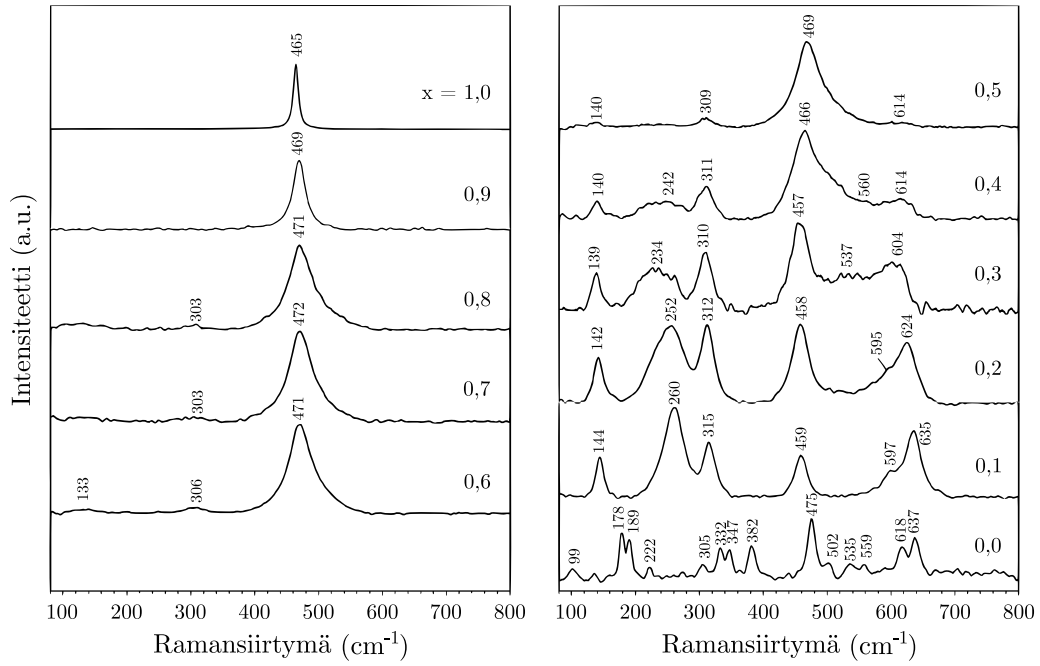
Myös Yaon *et al.*<sup>96</sup> mittauksissa havaittiin seosoksidin ekaantumista ikäytyksen myötä. Näytteinä käytettiin aluminakantajaan lisättyä  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ :a eri seossuhteilla, ja ikäytys suoritettiin vesihöyryssä  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa. Kuvassa 5.14 on esitetty diffraktiokuviot kulma-alueella  $26 - 32^\circ$ . Piikkijakaumissa nähdään piikin siirtyminen suuremmille kulma-arvoille Zr-pitoisuuden kasvaessa, mikä johtuu kidehilan pienenemisestä. Zr-rikkailla näytteillä havaitaan myös ikäytymisen aiheuttama piikkien jakaantuminen, jossa suuremmille kulma-arvoille muodostuu intensiteetiltään pienempi piikki. Jäljelle

jäävän intensiivisemmän piikin havaittiin myös siirtyneen alemmille kulma-arvoille verrattuna piikin sijaintiin tuoreessa näytteessä. Nämä havainnot osoittivat näytteiden erkannevan cerium- ja zirkoniumrikkaammiksi oksideiksi. Erkaantumista tapahtui myös enemmän zirkoniumin osuuden kasvaessa.



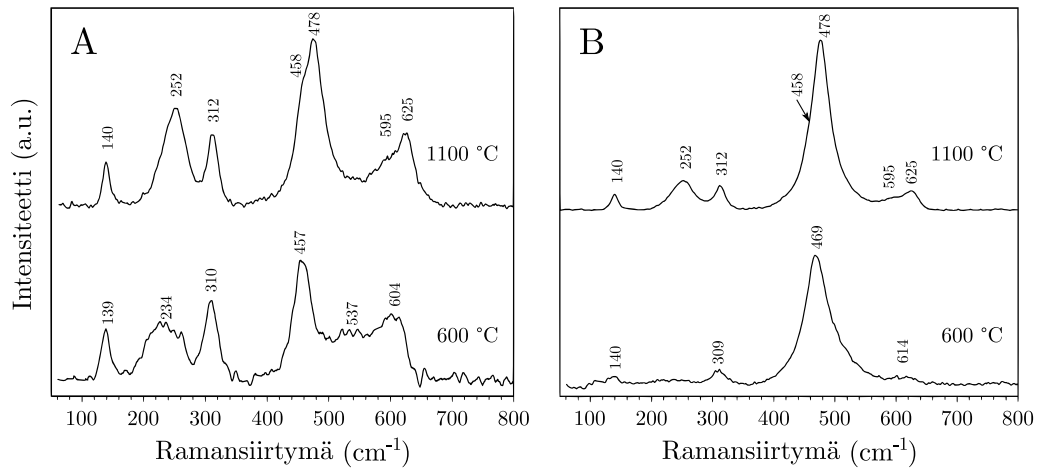
Kuva 5.14: Cerian, zirkonian ja 1000 °C:ssä ikäytettyjen  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -näytteiden XRD-diffraktiokuvioita kulma-alueelta 26-32°. Muokattu lähteestä.<sup>96</sup>

Cerium-zirkoniumoksidin ramanspektri eroaa puhtaan  $\text{CeO}_2$ :sta spektristä, ja myös ceriumin ja zirkoniumin seossuhteet vaikuttavat spektriin. Mista *et al.*<sup>97</sup> vertailivat eri seossuhteilla valmistettujen, 600 °C:ssä 16 tunnin ajan kalsinoitujen ceria-zirkonianäytteiden ramanspektrejä toisiinsa sekä puhtaan cerian ja zirkonian spektreihin, jotka on esitetty kuvassa 5.15. Mittaukset suoritettiin käyttämällä 1064 nm:n laseria. Cerialla ja ceriarikkailla seoksilla nähdään intensiivinen piikki noin 460 - 470  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joka siirtyy korkeammille aaltolukuarvoille Zr-pitoisuuden kasvaessa. Zirkoniumin osuuden kasvaessa havaitaan myös matalat piikit noin 139 ja 310  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, jotka ovat osoitus tetragonaalisesta rakenteesta. Suurimmilla zirkoniumipitoisuuksilla spektreissä havaitaan lisää tetragonaalisen rakenteen piikkejä, mutta puhtaalla zirkoniolla näitä ei havaita, vaan piikit syntyvät zirkonian monokliinisestä rakenteesta. XRD:n tavoin muutokset ovat vaihteellaisia Zr-pitoisuuden kasvaessa, ja ero ceria- ja zirkoniarikkaiden seosten välillä on helposti havaittavissa.



Kuva 5.15: Cerialle, zirkonialle ja  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -näytteille mitattuja ramanspektrejä. Muokattu lähteestä.<sup>97</sup>

Mista *et al.* tutkivat myös 1100 °C:ssa 16 tunnin ajan suoritetun kalsinoinnin vaikutusta näytteiden ramanspektreihin.  $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ - ja  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -näytteiden spektrit on esitetty kuvassa 5.16. Ikäytyksen havaittiin johtavan tetragonisen zirkoniarikkaan ja kuutiollisen ceriarikkaan oksidin eriytymiseen alkuperäisestä näytteestä. Kuutiollisen muodon muodostumiseen viittasi piikin intensiteetin kasvu 478  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, kun taas intensiteetin kasvu muiden piikkien osalta viittasi zirkoniarikkaampaan muotoon.



Kuva 5.16: 600 ja 1100 °C:ssa kalsinoitujen näytteiden ramanspektrit (A)  $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ :lle, (B)  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ :lle. Muokattu lähteestä.<sup>97</sup>



Tutkimusten perusteella ceria-zirkonian rakennetta pystytään selvittämään hyvin sekä XRD:llä että Raman-spektroskopiolla, joilla molemmilla pystytään myös määrittämään ceriumin ja zirkoniumin välistä moolisuhdetta näytteessä. diffraktiokuviot ja spektrit muistuttavat enemmän sen puhtaan oksidin piikkijakaumaa, jota näyte sisältää enemmän. Molemmilla menetelmillä pystytään myös havaitsemaan lämpökäsittelyn vaikutus näytteisiin, joka voi johtaa ceria- ja zirkoniarikkaiden muotojen eriytymiseen alkuperäisestä rakenteesta.

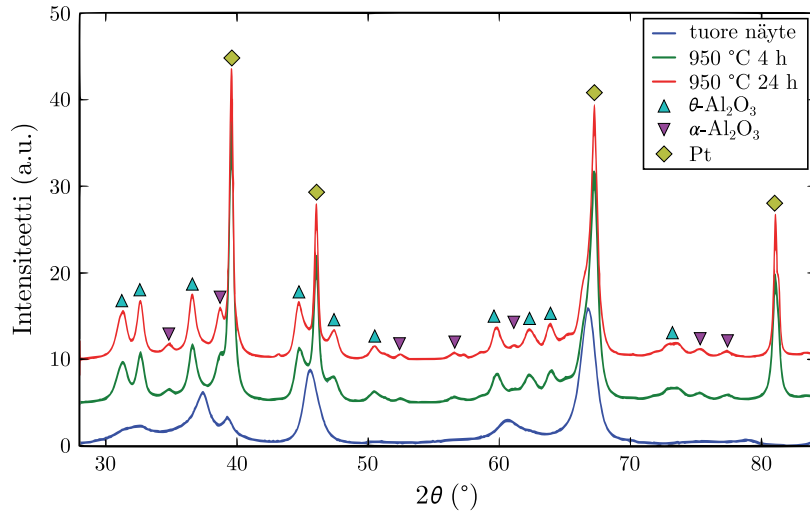
## 5.4 Katalyytit

### 5.4.1 Platina

Katalysaattoreissa käytetyimmät jalometallikatalyytit ovat platina, palladium ja rodium. Jalometallien katalyyttiset ominaisuudet sekä lämmön- ja myrkyttymisenkestävyys ovat parempia kuin muilla metallikatalyyteillä, minkä lisäksi ne eivät ole yhtä reaktiivisia kanta-ajamateriaalien kanssa. Tämän vuoksi jalometallit, erityisesti rodiumia yleisemmät Pt ja Pd, valikoituivat katalyyteiksi jo katalysaattorikehityksen alkuvaiheessa, vaikka niiden hinta on korkeampi verrattuna muihin metalleihin. Jalometallit pystytään kuitenkin keräämään tehokkaasti talteen käytetyistä katalysaattoreista.<sup>98,99</sup> Platina katalysoi katalysaattoreissa CO:n ja hiilivetyjen hapettumista etenkin laihoissa olosuhteissa, minkä vuoksi sitä käytetään varsinkin dieselautoissa.<sup>1,99</sup>

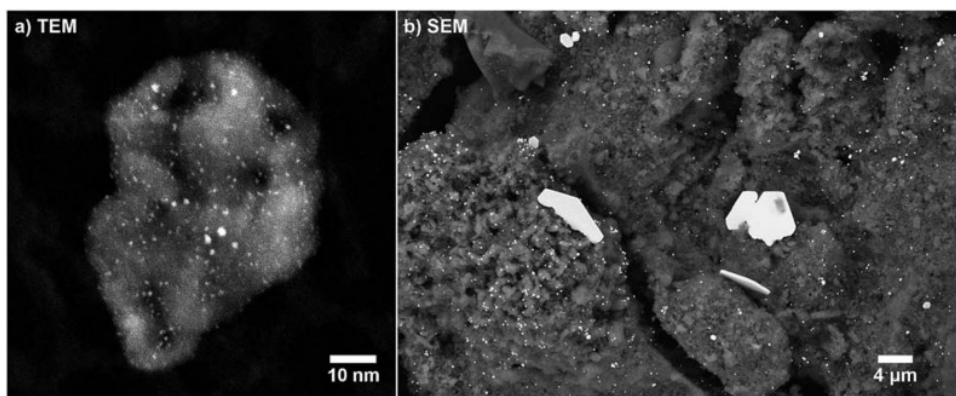
Hofmann *et al.*<sup>100</sup> tutkivat 4 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysaattorin ikääntymistä 950 °C:n lämpötilassa. Tuoreen pinnoitteen Pt-partikkelit olivat keskimääräiseltä kooltaan alle 2 nm ja levittäytyneet laaja-alaisesti sen pinnalle. Lämpökäsittelyn havaittiin heikentävän katalysaattorin kykyä hapettaa CO:ta. Tämä pystyttiin havaitsemaan seuraamalla hapetusreaktion syttymislämpötiloja eli lämpötilaa, jossa saavutetaan 50 %:n CO-konversio. Tuoreella näytteellä syttyminen saavutettiin jo 120 °C:ssa, kun neljän tunnin ikäytyksen jälkeen se saavutettiin vasta 162 °C:ssa ja 24 tunnin ikäytyksellä 165 °C:ssa. Käsittelyjen aiheuttamia muutoksia pinnoitteeseen pystyttiin havaitsemaan XRD:llä, jolla mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.17. Tuoreessa näytteessä ei havaita platinan piikkejä johtuen sen pienestä kidekoosta ja korkeasta dispersioasteesta pinnoitteella, mutta neljän tunnin ikäytyksen jälkeen piikkijakaumassa havaittiin terävät piikit 39, 46, 63 ja 81°:ssa, jotka ovat karakteriset piikit kuutiolliselle Pt:lle. Piikkien muodostuminen oli osoitus

platinan sintrautumisesta, mitä tuki myös Scherrer-yhtälöllä laskettu keskimääräisen kidekoon kasvaminen 24 nm:iin. 24 tunnin ikäytyksellä piikkien intensiteetti kasvoi ja piikit kaventuivat, ja laskettu kidekoko kasvoi 30 nm:iin. CO-konversion heikentymistä ei voitu yhdistää täysin platinan sintrautumisesta johtuvaksi, koska XRD:llä havaittiin myös aluminan muuntuvan kidemuotomuutosten myötä  $\theta$ - ja  $\alpha$ -polymorfeiksi.



Kuva 5.17: Tuoreen ja 950 °C:ssä ikäytetyn Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysaattoripinnoitteen XRD-diffraktiokuvio. Muokattu lähteestä.<sup>100</sup>

Katalyyttien levittäytymisen pinnoitteessa sekä sintrautumisen pystyttiin havaitsemaan myös elektronimikroskopiolla. Kuvassa 5.18a on esitetty TEM-kuva tuoreesta näytteestä, mistä havaitaan alle 2 nm:n suuruiset valkoiset partikkelit tasaisesti dispergoituneena. Kuvan 5.18b SEM-kuvasta nähdään suuria, mikrometrien kokoisia valkoisia Pt-partikkeleita, mitkä varmistavat XRD-tuloksissa havaittua kidekoon kasvua.



Kuva 5.18: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysaattoripinnoitteesta otetut EM-kuvat: (a) TEM-kuva tuoreesta näytteestä, (b) SEM-kuva 24 tuntia 950 °C:ssa ikäytetystä näytteestä. Valkoiset alueet kuvissa ovat Pt-partikkeleita.<sup>100</sup>

## 5.4.2 Rodium

Rodiumia käytetään katalysaattoreissa NO<sub>x</sub>:n pelkistämiseen, jossa se toimii muita jalometalleja paremmin etenkin laivoissa olosuhteissa.<sup>1,98</sup> Rh on myös selektiivinen typen muodostumiselle pelkistystuotteena, kun esimerkiksi platinan katalysoima pelkistysreaktio tuottaa haitallista ammoniakkia.<sup>1</sup> Rh toimii pelkistyskatalyyttinä vain alkuainemuodossa, joten sintrautumisen lisäksi sen suorituskykyä heikentävät myös sen hapettuminen ja reaktiot kantajan kanssa. Esimerkiksi aluminakantajalla rodium menettää katalysointikykyään yli 600 °C:n lämpötilassa, minkä syyksi on ehdotettu esimerkiksi rodiumalumiinaatin muodostumista ja rodiumin kapseloitumista aluminan rakenteeseen.<sup>98,101</sup> Tämän vuoksi rodiumin kantajaksi valitaan usein ceria-zirkonia, jolla lämmönkestävyys on parempi ja joka tehostaa NO<sub>x</sub>:n pelkistämistä.<sup>98</sup> CeO<sub>2</sub> voi toisaalta helpottaa rodiumin hapettumista rodiumoksidiksi Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rodiumin toimintakykyä voidaan pyrkiä parantamaan erilaisilla lisäaineilla, jotka estävät reaktioita kantajan kanssa, tai pelkistämällä hapettunut rodium käyttämällä moottori rikkaissa olosuhteissa.<sup>101</sup>

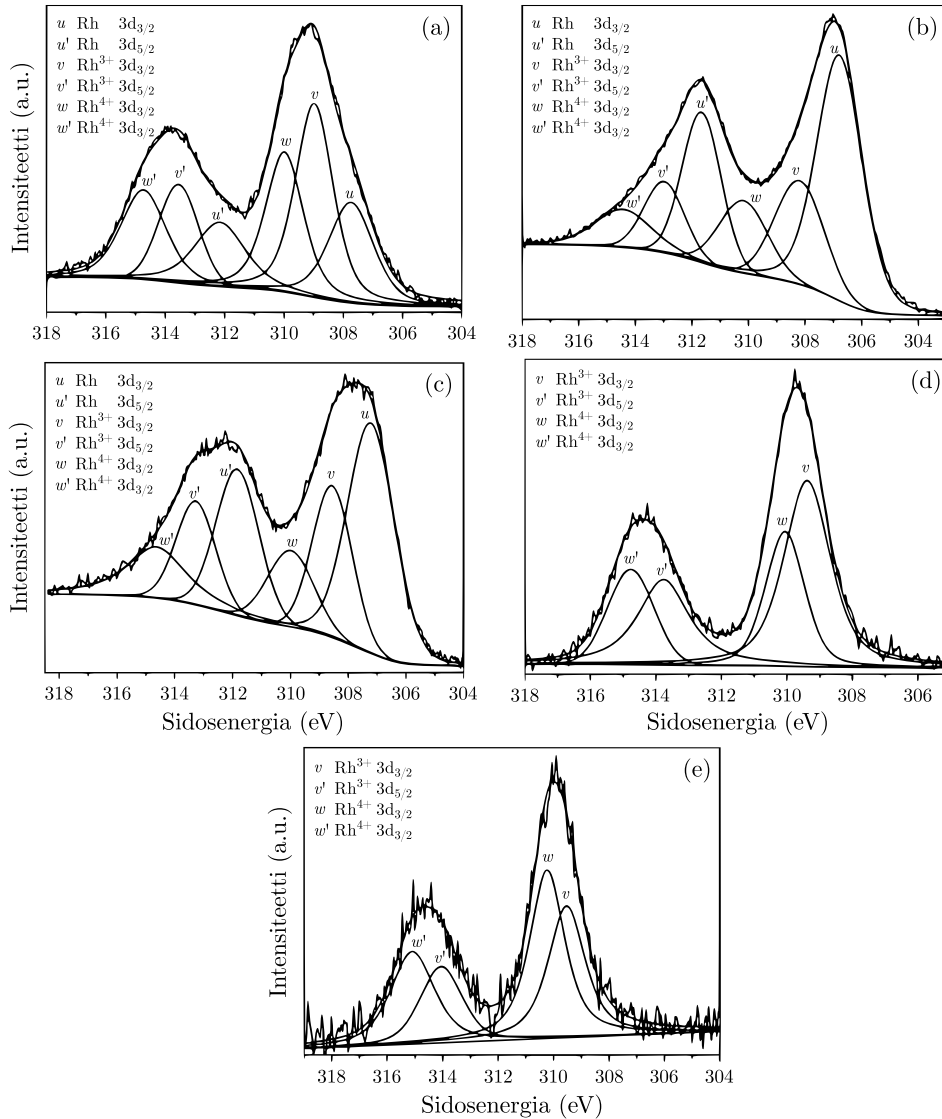
Metallisen rodiumin XRD-piikkijakauma on samanlainen kuin platinalla, mutta piikit ovat siirtyneet korkeammille kulmille johtuen pienemmästä kuutiollisesta hilarakenteesta.<sup>102</sup> Rodiumin reaktioista kantajan kanssa sekä sen vähäisestä pitoisuudesta johtuen rodiumia ei tavallisesti havaita pinnoitteista XRD:llä. Esimerkiksi Zhao *et al.*<sup>103</sup> valmistivat 0,5 m-% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitetta ja ikäyttivät sitä 1050 °C:ssa eri atmosfääreissä: inertissä työssä, vetykaasussa, ilmassa sekä ilma/vetykykleissä. Jokainen atmosfääri sisälsi

myös 10 % vesihöyryä. Sekä tuoreen että ikäytettyjen näytteiden XRD-diffraktiokuvioissa havaittiin vain aluminan polymorfeja ja niiden muutoksia, mutta rodiumin piikkejä ei havaittu, joten se ei sintrautunut suuremmiksi metallipartikkeleiksi tai muodostanut XRD:llä havaittavia yhdisteitä. Cao *et al.*<sup>104</sup> valmistivat 0,5 m-% Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ja Rh/ZrO<sub>2</sub>-pinnoitteita ja ikäyttivät ne ilmassa sekä työssä 1050 °C:n lämpötilassa 10 % vesihöyryn kanssa. XRD-mittauksissa havaittiin typpi-ikäytyksen jälkeen ainoastaan rodiumin intensiivisin piikki 41,07°:ssa, mutta sen intensiteetti oli cerian ja zirkonian piikkeihin verrattuna minimaalinen.

Rodiumin muutoksia voidaan seurata XPS:llä. Zhao *et al.* mittasivat tuoreesta ja ikäytetyistä näytteistä XPS-spektrit rodiumin 3d-orbitaalien sidosenergian alueelta. Spektrit on esitetty kuvassa 5.19. Spektriprofiileihin on sovitettu rodiumin eri hapetusmuotojen piikit, jotka on merkitty perustilalle merkeillä  $u$  ja  $u'$ , hapetusluvulle +III merkeillä  $v$  ja  $v'$  ja hapetusluvulle +IV merkeillä  $w$  ja  $w'$ . Tuoreessa näytteessä nähdään piikit jokaiselle hapetusluvulle. Kvantitatiivisen analyysin mukaan perustilaisen rodiumin osuus näytteestä oli noin 26 %. Perustilan piikkien koko kasvoi verrattuna muihin piikkeihin typpi- ja vetyikäytysten jälkeen, mikä nähtiin myös prosenttiosuuksien kasvuna: typpikäsittelyn jälkeen osuus oli noin 59 % ja vetykäsittelyn 54 %. Tutkimuksessa tehdyissä katalyyysiaktiivisuuskokeissa nämä näytteet toimivat tuoretta näytettä paremmin, mikä todistaa rodiumin toimivan katalyyttinä parhaiten alkuainemuodossa.

Ilmassa ja ilma/vetyisykleissä ikäytetyissä näytteissä ei havaittu perustilaisen rodiumin piikkejä, ja kaikki rodium oli hapettunut tulosten perusteella rodiumoksidiksi RhO<sub>x</sub>. Vertaamalla eri näytteiden sidosenergioita Rh<sup>3+</sup>:lle, havaittiin energian kasvavan siirryttäessä typpi/vetyikäytyksestä tuoreeseen ja edelleen ilmaikäytyksiin. Tämä viittasi rodiumoksidin diffundoitumiseen aluminaan, jolloin elektronin irrottaminen vaatii enemmän energiaa. Diffundoitunut rodium oli voinut myös reagoida aluminan kanssa muodostaen rodiumalumiinaattia. XPS:llä pystyttiin myös määrittämään rodiumin osuutta pinnan koostumuksesta, joka oli ilma- ja ilma/vetyikäytyksissä 0,14 ja 0,11 %. Luvut olivat pienemmät kuin tuoreessa sekä N<sub>2</sub>- ja H<sub>2</sub>-ikäytetyissä näytteissä (0,27; 0,53; 0,63 %), mikä myös viittasi rodiumin päätyneen syvemmälle kantajan rakenteeseen. Tuoreen näytteen pientä prosenttiosuutta verrattuna N<sub>2</sub>- ja H<sub>2</sub>-ikäytyksiin selitti kantajan huokoinen rakenne, jolloin virittävät röntgensäteet eivät yltäneet huokosissa oleviin rodiumatomeihin. Ikäytyneissä näytteissä alumina on menettänyt huokosrakennettaan, jolloin pintakerrokset

ovat paremmin esillä.



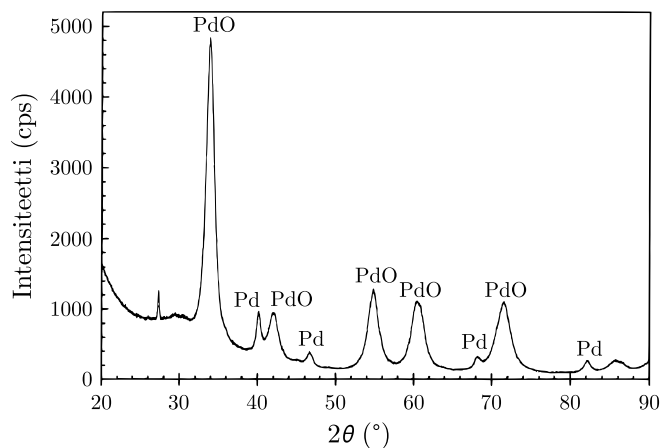
Kuva 5.19: Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteesta mitatut XPS-spektrit. Spektrit (a) tuoreesta näytteestä sekä (b) työssä, (c) vedyssä, (d) ilmassa ja (e) ilma/vetetsykleissä ikäytetyistä näytteistä. Muokattu lähteestä.<sup>103</sup>

### 5.4.3 Palladium

Palladium toimii katalyyttinä sekä CO:n ja hiilivetyjen hapetusreaktioille että NO<sub>x</sub>:n pelkistysreaktioille, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää sekä platina- ja rodiumkatalyyttien korvaajana että yhdessä niiden kanssa. Palladium on myös näitä jalometalleja yleisempää ja täten halvempaa, minkä vuoksi palladiumin käyttö on myös taloudellisesti kannattavaa. Palladiumilla myös esimerkiksi reaktioiden syttymislämpötilat ovat alhaisempia ja sintrautuminen vähäisempää kuin muilla jalometalleilla,<sup>105</sup> ja palladium on tehokkain

katalyytti metaanin hapettamiseen, vaikka muiden hiilivetyjen hapettamisessa platina toimii paremmin.<sup>106</sup> Myöskään  $\text{NO}_x$ :n pelkistäminen ei ole yhtä tehokasta Pd-katalyytillä kuin Pt/Rh-katalyytillä. Palladium on lisäksi muita jalometalleja herkempi myrkyille, etenkin lyijylle ja rikille, mutta polttoaineiden kehittymisen vuoksi erityisesti lyijymyrkytyminen ei ole nykyään merkittävä ongelma.<sup>105</sup> Palladium esiintyy katalysaattoreissa sekä alkuainemuodossa että palladiumoksidina PdO. Hapetusreaktioissa PdO on aktiivinen komponentti, kun taas pelkistysreaktioissa Pd toimii katalyyttinä.<sup>1</sup>

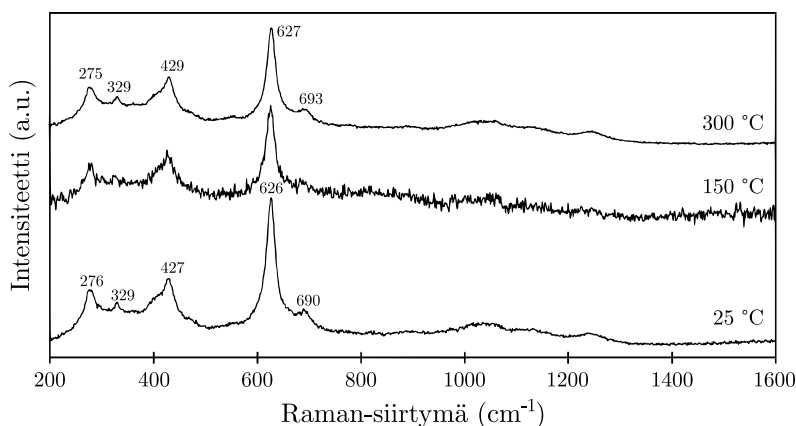
Rodiumin tavoin myös palladiumin XRD-piikkijakauma on samanlainen kuin platinalla, mutta piikit ovat siirtyneet korkeammille kulmille. Siirtymä ei kuitenkaan ole yhtä suuri kuin rodiumilla, ja platinan ja palladiumin piikit ovat lähes samoilla kulmarvoilla.<sup>102</sup> PdO:n rakenne on tetragoninen ja sen piikkijakauma poikkeaa metallisesta palladiumista. Kuvassa 5.20 on esitetty Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pinnoitteen diffraktiokuvio, jossa voidaan nähdä sekä metallisen että hapettuneen palladiumin piikkijakaumat.<sup>107</sup>



Kuva 5.20: Pd:n ja PdO:n XRD-piikkijakaumat. Muokattu lähteestä.<sup>107</sup>

Palladiumoksidi pystytään erottamaan myös Raman-spektroskopiolla, jolla sille havaitaan kaksi ramanaktiivista värähtelyä noin 445 ja 640  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joista jälkimmäinen on intensiivisempi.<sup>108</sup> Esimerkiksi Mamede et al.<sup>109</sup> mittasivat PdO:n ramanspektrit (kuva 5.21) eri lämpötiloissa ilma-atmosfäärissä 523 nm:n laserilla. Jokaisessa spektrissä havaitaan PdO:n pääpiikit hieman tavallista alemmilla aaltolukuarvoilla (noin 427 - 429 ja 626 - 627  $\text{cm}^{-1}$ ), minkä lisäksi spektrissä havaitaan myös resonanssiefektin aiheuttamia heikompia piikkejä.

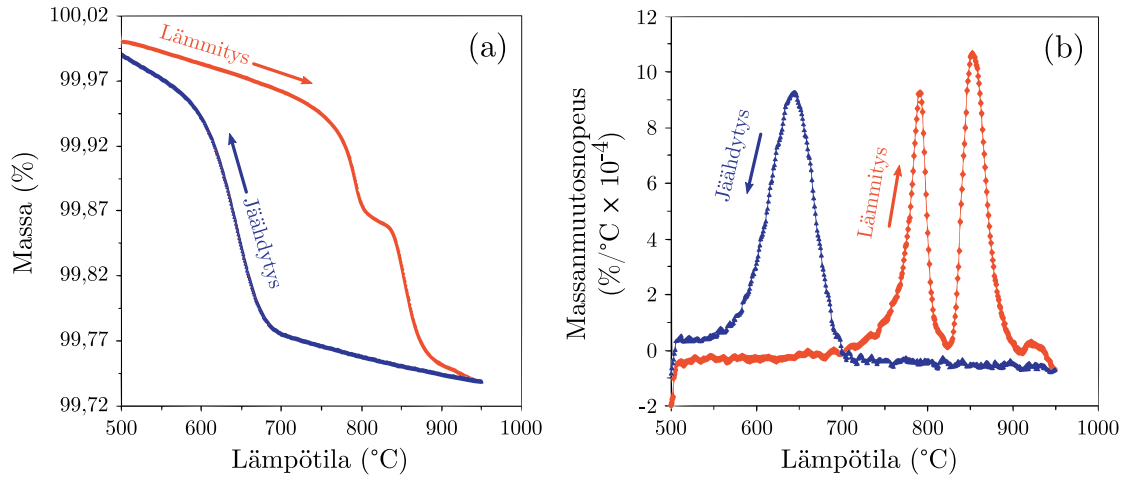
Palladiumoksidi pelkistyy lämmitettäessä metalliseksi palladiumiksi. Esimerkiksi



Kuva 5.21: PdO:n Raman-spektrit eri lämpötiloissa mitattuna. Muokattu lähteestä.<sup>109</sup>

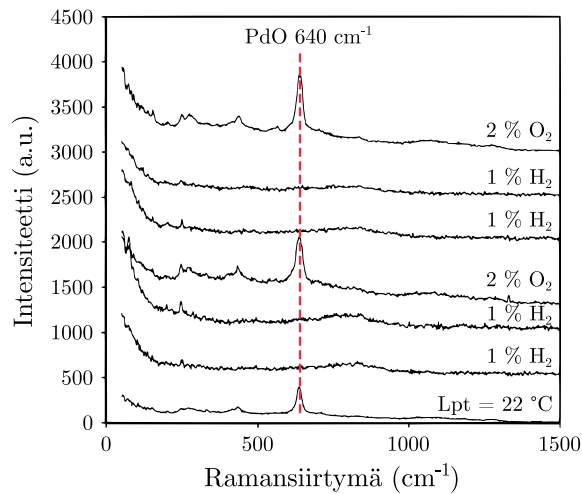
Chen *et al.*<sup>110</sup> valmistivat tutkimuksessaan 1,4 *m*-% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteen, mikä ikäytettiin ensin 1000 °C:ssa pakokaasuja jäljittelevässä kaasuseoksessa. Tämän jälkeen pinnoitetta analysoitiin TG:llä ja *in situ* XRD:llä lämmittämällä näyte 950 °C:seen ja jäädyttämällä se takaisin 500 °C:seen hitaalla muutosnopeudella 2 °C/min. TG- ja DTG-käyrät on esitetty kuvassa 5.22. Lämmityksen alussa kaikki palladium oli oksidimuodossa, mikä nähtiin XRD:llä Pd-piikkien puuttumisella. Lämmityksen aikana TG-käyrällä nähdään massahäviö, joka XRD:llä havaittiin Pd-piikkien muodostumisella ja PdO-piikkien katoamisella. Massahäviö oli kaksivaiheinen, mikä voidaan nähdä myös DTG-käyrällä kahtena piikkinä. Tämän uskottiin liittyvän pelkistyvän PdO:n muodostamaan Pd-kerrokseen, joka nostaa pinnan alla olevan PdO:n pelkistymislämpötilaa. Jäähdytysvaiheessa nähdään massan nousu Pd:n hapettuessa takaisin oksidiksi sekä hapettumiseen liittyvä hystereesi-ilmiö, jossa hapettuminen tapahtuu pelkistymissä alemmissa lämpötiloissa. Tämä hystereesi-ilmiö on riippuvainen käytetystä kantajasta: esimerkiksi Farrauton *et al.*<sup>111</sup> tutkimuksessa havaittiin, että Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:lla ja ZrO<sub>2</sub>:lla hapettumis- ja pelkistymisvaiheiden välinen lämpötilaero oli noin 210 °C, kun esimerkiksi TiO<sub>2</sub>:lla se oli vain 80 °C.

Myös Baylet *et al.*<sup>108</sup> tutkivat palladiumin hapettumista ja pelkistymistä *in situ* lämpötilaohjelmoiduilla XRD- ja Raman-menetelmillä. Käytetty näyte oli 4 *m*-% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoite ja Ramanissa käytetyn laserin aallonpituus 514 nm. Menetelmiä käytettiin tukemaan toisiaan, koska Ramanilla pystytään tutkimuksen mukaan näkemään pienten partikkelien (alle 4 nm) ja XRD:llä vain tätä suurempien partikkelien reaktiot. Esimerkiksi kuvassa 5.23 nähdään pinnoitteen Ramanspektrit peräkkäisten H<sub>2</sub>- ja O<sub>2</sub>-käsittelyjen



Kuva 5.22: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteen (a) TG- ja (b) DTG-käyrät lämmitys- ja jäähdytysnopeudella 2 °C/min. Muokattu lähteestä.<sup>110</sup>

jälkeen huoneenlämmössä. Spektrien perusteella vety- ja happikäsittelyt pelkistävät ja hapettavat pienet palladiumpartikkelit helposti, mikä nähdään PdO:n piikin katoamisena ja ilmenemisenä uudelleen.

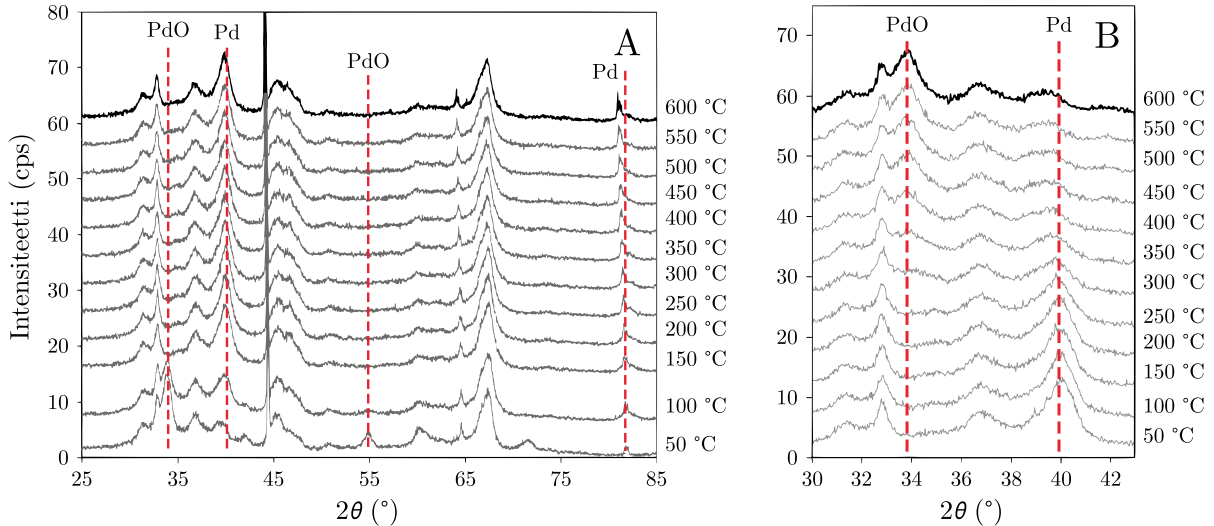


Kuva 5.23: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteen ramanspektrit huoneenlämmössä peräkkäisten H<sub>2</sub>-pelkistys- ja O<sub>2</sub>-hapetusvaiheiden jälkeen. Muokattu lähteestä.<sup>108</sup>

Kuvassa 5.24 nähdään XRD-diffraktiokuviot vastaaville vety- ja happikäsittelyille eri lämpötiloissa. Siinä missä vetykäsittely huoneenlämmössä riitti PdO:n piikkien katoamiseen Ramanilla, pystytään PdO:lle havaitsemaan vielä matala piikki 100 °C:ssa XRD:llä, minkä perusteella suurempien partikkelien pelkistäminen vaatii korkeamman lämpötilan. Diffraktiokuvioista havaitaan myös metallisen palladiumin piikkien terävöityminen lämpötilan noustessa, minkä perusteella se saavuttaa kiteisyytensä 150 °C:ssa. Myös



hapettuminen takaisin PdO:ksi vaatii korkeamman lämpötilan: diffraktiokuvion perusteella PdO:n piikki havaitaan vasta 350 °C:ssa, jonka jälkeen se terävöiyy 550 °C:seen asti, viitaten kiteytymisen tapahtuvan hapettumista korkeammissa lämpötiloissa. Metallisen palladiumin piikki häviää piikkijakaumasta 400 °C:ssa.



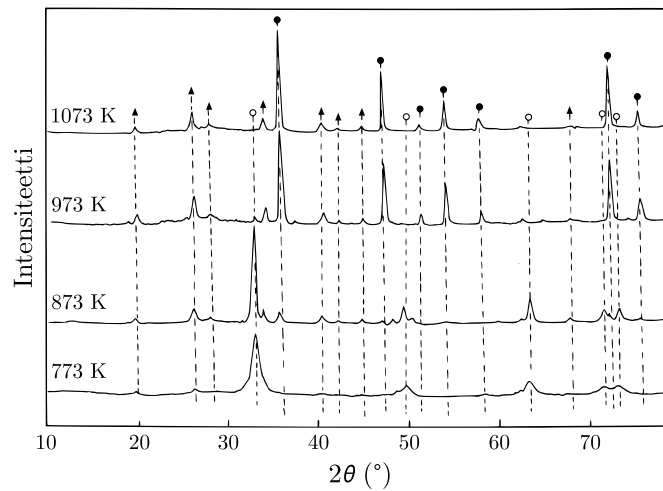
Kuva 5.24: Pd/ $Al_2O_3$ -pinnoitteen XRD-diffraktiokuviot lämmityksen aikana (A) pelkistävässä  $H_2/N_2$ - ja (B) hapettavassa  $O_2/N_2$ -atmosfäärissä. Muokattu lähteestä.<sup>108</sup>

#### 5.4.4 Vanadiinipentoksidi

Vanadiinipentoksidia  $V_2O_5$  käytetään katalyyttinä SCR-katalysaattoreissa etenkin  $TiO_2$ -kantajan kanssa.<sup>74</sup> Vanadiinipentoksidi sisältää hydroksyyliiryhmiä, jotka SCR-reaktiossa reagoivat  $NH_3$ :n kanssa muodostaen  $NH_4^+$ :n, minkä  $V_2O_5$ :n  $V=O$ -sidokset aktivoivat. Kaasumainen tai pinnoitteelle heikosti adsorboitunut  $NO_x$ -molekyylireagoi  $NH_4^+$ :n kanssa muodostaen typpiä.<sup>112,113</sup>

$V_2O_5$  voi korkeissa lämpötiloissa sintrautua XRD:llä havaittaviksi kiteiksi. Esimerkiksi Reddy *et al.*<sup>114</sup> tutkivat lämpötilan vaikutusta 20  $m\%$   $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$ -pinnoitteeseen. Kuvassa 5.25 esitetyn diffraktiokuvion perusteella  $V_2O_5$ :n matalia piikkejä voidaan havaita 600 °C:n ikäytyksestä alkaen. Koska piikkien intensiteetti on vähäinen huolimatta  $V_2O_5$ :n suuresta pitoisuudesta, ei yhdisteen sintrautumista todennäköisesti havaita kaupallisissa SCR-pinnoitteissa, joissa  $V_2O_5$ :n pitoisuus on alle 1-1,5  $m\%$ .<sup>115</sup>  $V_2O_5$ :n havaittiin myös aktivoivan anataasin kiderakenteen muutosta rutiiliksi. Pelkälle

kantajalle tehdyissä XRD-mittauksissa rutiilia ei havaittu edes korkeimmassa ikäytyslämpötilassa, mutta  $V_2O_5$ :n kanssa rutiilia havaitaan jo 700 °C:ssa, ja 800 °C:ssa kaikki anataasin piikit ovat diffraktiokuviossa kadonneet. Vanadiinimetalli toimii aktiivisena keskuksena, joka käynnistää faasimuutoksen anataasista rutiiliksi, ja vanadiinipitoisuuden kasvaessa faasimuutoksen lämpötila alenee. Vanadiini saattaa myös diffundoitua rutiilin hilarakenteeseen, mikä voidaan nähdä esimerkiksi Raman-spektroskopiolla rutiilin piikkien leventymisenä ja heikkenemisenä johtuen vanadiinin vaikutuksesta rutiilin värähtelyihin.<sup>116</sup>



Kuva 5.25: XRD-diffraktiokuvioita eri lämpötiloissa ikäytetyistä  $m\%$   $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$ -pinnoitteista. Anataasin piikit osoitettu valkosilla ja rutiilin mustilla ympyröillä sekä  $V_2O_5$ :n piikit kolmioilla. Muokattu lähteestä.<sup>114</sup>

## 5.5 Lisäaineet

### 5.5.1 Lantaani

Lantaania käytetään parantamaan aluminan lämmönkestävyyttä. Lantaaniatomit sijoittuvat suoraan aluminan kidehilan: esimerkiksi Patelin *et al.*<sup>117</sup> mukaan sijoittuminen  $\theta-Al_2O_3$ :ssa tapahtuu oktaedrin tyhjille paikoille. Suurissa pitoisuuksissa lantaani saattaa muodostaa  $La_2O_3$ :a ja  $LaAlO_3$ :a. Yamamoton *et al.*<sup>67</sup> mukaan lantaani myrkyttää  $\gamma-Al_2O_3$ :n vahvat Lewis-happokohdat, jolloin osiossa 3.1 esitetyt peräkkäin tapahtuvat hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot estyvät, jolloin sintrautuminen on vähäisempää.

Alphonse ja Faure<sup>118</sup> tutkivat lantaanilisäyksen vaikutusta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -kserogeelin ominaispinta-alaan, huokostilavuuteen ja kiderakenteeseen. Kserogeeli valmistettiin haihduttamalla lähtöaineen eli böhmiittihydrosolin nestefaasi pois. Lantaani lisättiin eri pitoisuuksina lantaaninitraattina, minkä lisäksi käytettiin P123-nimistä kopolymeeriä, jonka oli havaittu parantavan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n lämmönkestävyyttä. Seokset kalsinoitiin 500, 1000 ja 1200 °C:n lämpötiloissa.

Ominaispinta-ala määritettiin BET-laskentamallilla. Valikoituja tuloksia ominaispinta-aloille ja huokostilavuuksille on esitelty taulukossa 5.2. Kalsinointilämpötilan nostaminen johti odotetusti pinta-alan ja huokostilavuuksien pienenemiseen näytteissä, joissa ei ollut lisäainelisäyksiä. P123-lisäys paransi pinta-alojen tuloksia jokaisessa lämpötilassa. La-lisäyksen positiivinen vaikutus pinta-aloihin havaittiin vasta 1200 °C:n kalsinoinnissa, jossa lantaani paransi tuloksia sekä ilman P123:a (paras tulos 1,5 %:n pitoisuudella) että sen kanssa (1,8 %). Alemmissa lämpötiloissa lisäys ei vaikuttanut tuloksiin merkittävästi tai saattoi jopa huonontaa niitä.

Lantaanilisäyksellä oli selkeämpi vaikutus huokostilavuuteen, jota saatiin kasvatettua La-pitoisuutta lisäämällä. Ilman lantaania, mutta P123-lisäyksellä keskimääräiset huokostilavuudet olivat nousevassa lämpötilajärjestyksessä 1,55, 1,10 ja 0,27  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Suurimmalla La-pitoisuudella (3,6 %) kaksi ensimmäistä arvoa saatiin nostettua 2,53 ja 1,67  $\text{cm}^3/\text{g}$ :aan. 1200 °C:ssa suurimman arvon 0,61  $\text{cm}^3/\text{g}$  antoi 2,5 %:n pitoisuus. Huokosten kokojakaumasta havaittiin myös, että La-lisäys sekä kasvatti huokosten pinta-alaa, että synnytti korkeammassa pitoisuuksissa myös uusia, isompia huokosia.

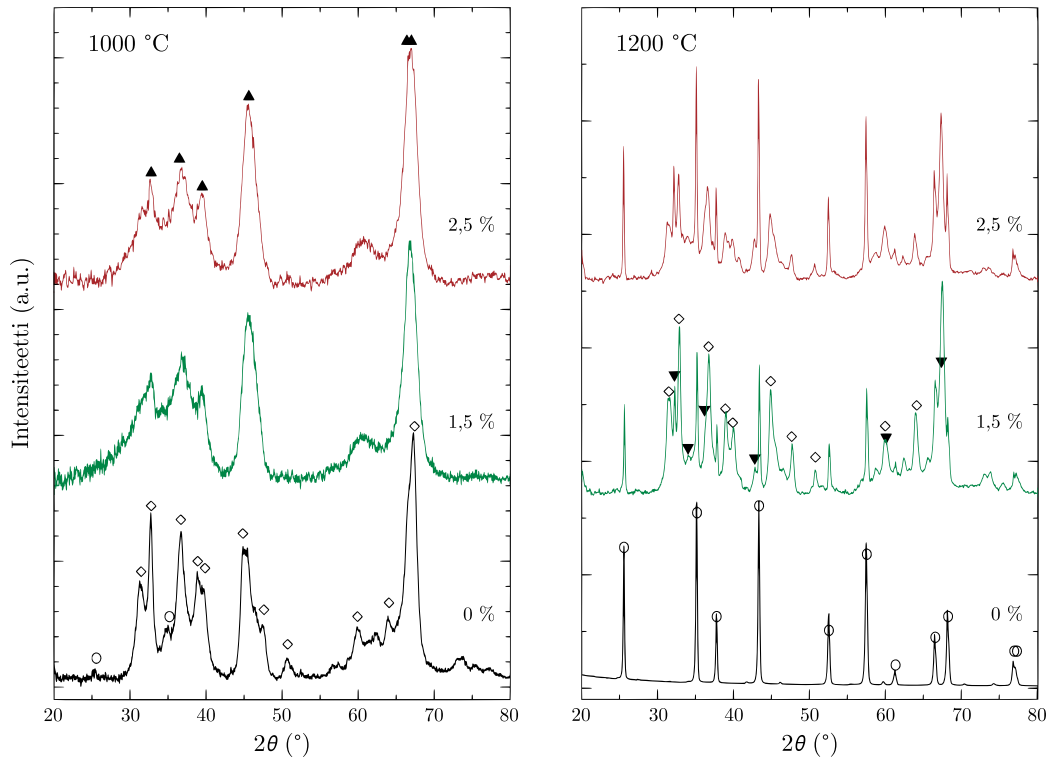
Taulukko 5.2: Valikoituja ominaispinta-ala- ja huokostilavuusarvoja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille eri lisäainepitoisuuksilla ja kalsinointilämpötiloilla.<sup>118</sup>

La-pitoisuus (%) <sup>*</sup>	P123-pitoisuus (m-%)	Kalsinointilämpötila (°C)	Ominaispinta-ala (m <sup>2</sup> /g)	Huokostilavuus (cm <sup>3</sup> /g)
0	0	500	306	0,33
0	17	500	405	1,55
0,3	17	500	389	1,72
1,5	17	500	391	1,84
3,6	17	500	377	2,53
0	0	1000	82	0,20
0	17	1000	174	1,10
0,3	17	1000	174	1,09
1,5	17	1000	188	1,30
3,6	17	1000	176	1,67
0	0	1200	5	0,02
1,8	0	1200	28	0,12
2,5	0	1200	23	0,13
0	17	1200	32	0,27
0,3	17	1200	51	0,45
1,5	17	1200	71	0,64
3,6	17	1200	49	0,46

<sup>\*</sup>La/(La + Al), atomisuhde

Pulveridiffraktiolla saatuja diffraktiokuvioita  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille ilman P123-lisäystä on esitetty kuvassa 5.26. Käytetyt La-pitoisuudet olivat 0, 1,5 ja 2,5 % ja kalsinointilämpötilat 1000 ja 1200 °C. Ilman La-lisäystä diffraktiokuviot vastaavat osiossa 5.2.1 esitettyjä diffraktiokuvioita, tosin huomionarvoista on, että tässä tutkimuksessa on eroteltu  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotojen piikit toisistaan. 1000 °C:ssa La-lisäys esti  $\alpha$ -muodon syntymistä ja vähensi  $\theta$ -muodon määrää. Molemmilla pitoisuuksilla vaikutus näyttäisi olevan samanlainen, tosin 2,5 %:n lisäyksellä voidaan havaita pieni  $\theta$ -muodon piikki n. 32°:ssa. 1200 °C:ssa La-pitoisuuden vaikutus tulee selvemmin esille. Molemmilla pitoisuuksilla saadaan ehkäistyä  $\alpha$ -muodon syntymistä ja osa aluminasta esiintyy yhä  $\theta$ -polymorfina. Suuremmalla pitoisuudella  $\alpha$ -muotoa kuitenkin esiintyy enemmän, joka nähdään terävempinä piikkeinä. Tässä lämpötilassa havaittiin myös muodostuvan  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ :a, jonka määrä ei riippunut käytetystä La-pitoisuudesta.

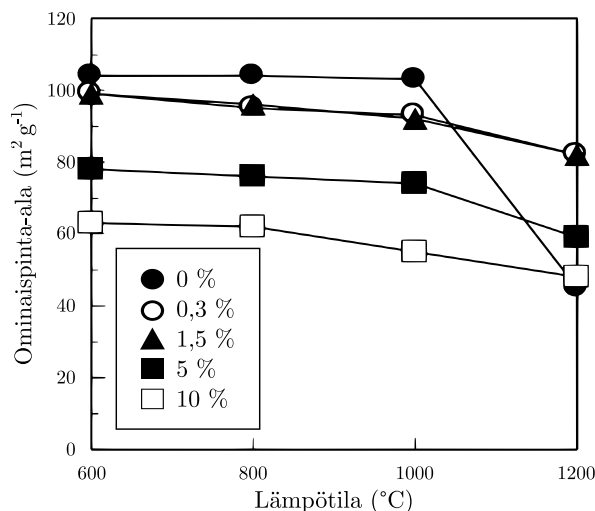
Myös Ozawa ja Nishio<sup>119</sup> tutkivat lantaanin vaikutusta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n lämmönkestävyyteen. Lähtöaineina käytettiin puhdasta  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pulveria ja lantaaninitraattiliuosta, jotka sekoitettiin, kuivattiin ja kuumennettiin 600, 800, 1000 ja 1200 °C:n lämpötiloissa kolmen



Kuva 5.26: XRD-diffraktiokuviot 1000 ja 1200 °C:ssa kalsinoiduista  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä eri La-pitoisuuksilla. Ympyrät osoittavat  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n, vinoneliöt  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n, ylöspäin osoittavat kolmiot  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n ja alaspäin osoittavat kolmiot  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ :n piikit. Muokattu lähteestä.<sup>118</sup>

tunnin ajan. La-pitoisuudet (atomisuhde) olivat 0, 0,3, 1,5, 5 ja 10 %. Näytteiden ominaispinta-alat määritettiin BET:llä ja tulokset on esitetty graafisesti kuvassa 5.27. Lantaanilisäyksillä havaittiin negatiivinen vaikutus ominaispinta-aloihin 1000 °C:een asti, mutta 1200 °C:ssä La-lisäys ehkäisi pinta-alan vähenemistä huomattavasti. Parhaat tulokset saavutettiin pienimmillä La-pitoisuuksilla eli 0,3 ja 1,5 %:lla. Nämä tulokset ovat yhteneväisiä Alphonsen ja Fauren havaintojen kanssa.

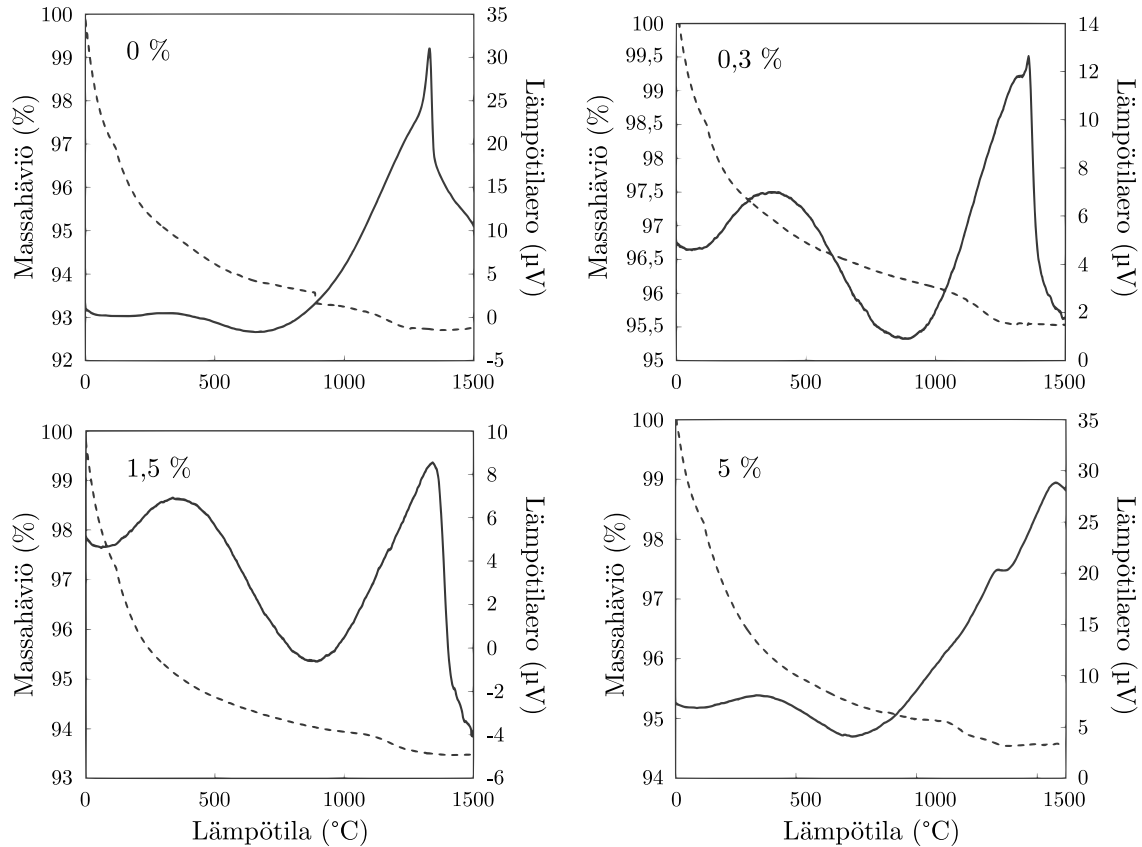
Tutkimuksessa myös määritettiin aluminan faasimuutoksia XRD:llä, mutta diffraktiokuvioita ei esitetty. Ilman La-lisäystä aluminan havaittiin muuttuvan  $\alpha$ -muodoksi 1000 °C:ssa, mutta muiden polymorfien esiintymisestä ei mainittu. Koska ominaispinta-ala tässä lämpötilassa vastasi alempia lämpötiloja, voitaneen olettaa faasimuutosten olleen vielä vähäisiä. La-lisäyksillä alumina säilyi  $\gamma$ -muodossa aina 1200 °C:seen asti. 5 ja 10 %:n pitoisuuksilla yli 1000 °C:ssa muodostui  $\text{LaAlO}_3$ :a, minkä lisäksi 1200 °C:ssä 10 % La-pitoisuus johti myös  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ :n muodostumiseen.



Kuva 5.27: BET-laskentamallilla saadut ominaispinta-alat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :lle eri lämpötiloissa ja La-pitoisuuksilla. Muokattu lähteestä.<sup>119</sup>

Kuvassa 5.28 on esitetty Ozawan ja Nishion TG-analyysin ja DTA:n tulokset käyttämällä eri La-pitoisuuksia. Lämpötilan nostonopeus oli  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . TG-kuvaajia tutkimuksessa ei käsitelty, mutta niissä havaittava korkeintaan seitsemän prosentin massahäviö johtunee hydroksyyliyhymien poistumisesta kondensoitumalla. Kokonaismassahäviö myös vähenee La-pitoisuuden kasvaessa. DTA-kuvaajissa havaitaan eksotermiset piikit  $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ :n välillä, mikä yhdistettiin aluminan faasimuutokseen  $\gamma$ -muodosta  $\alpha$ -muotoon. Piikkien huiput osoittavat lämpötilan, jossa faasimuutos tapahtui nopeiten. Huippukohtia vertaamalla voitiin havaita muutoksen siirtymisen korkeammille lämpötiloille: ilman La-lisäystä muutos tapahtui  $1320\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa,  $0,3\text{ }\%$  La-pitoisuudella  $1320/1350\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja korkeammilla pitoisuuksilla  $1340\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Lämpötilat olivat suuremmat jokaisella näytteellä kuin osiossa 5.2.1 esitetyissä DTA-käyrissä. Lisäksi  $5\text{ }\%$  La-pitoisuudella havaittiin huippu  $1120\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa, joka ei kuvaajassa erotu. Tämä yhdistettiin  $\text{LaAlO}_3$ :n muodostumiseen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :sta ja  $\text{La}_2\text{O}_3$ :sta.  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ :n piikkiä tutkimuksessa ei käsitelty. Tutkimuksessa ei huomioitu muita aluminan polymorfeja, ja osion 5.2.1 mukaan on epätodennäköistä, että  $\gamma$ -muoto muuttuisi suoraan  $\alpha$ -muodoksi.

Lantaania käytetään myös stabilisoimaan OSC-materiaaleja. Wang *et al.*<sup>120</sup> tutkivat lantaanilisäyksen vaikutusta  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ -seosoksiidiin. Lantaanilisäys tehtiin 3, 5, 8 ja 10 massaprosentin pitoisuuksissa ja niiden vaikutusta lämmönkestävyyteen tutkittiin käyttämällä näytteet  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa neljän tunnin ajan. Näytteille mitatut XRD-diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.29. Tuoreet näytteet ovat kiderakenteeltaan tetragonisia, ja leveät piikit viittaavat materiaalin nanorakenteeseen. Viitteitä



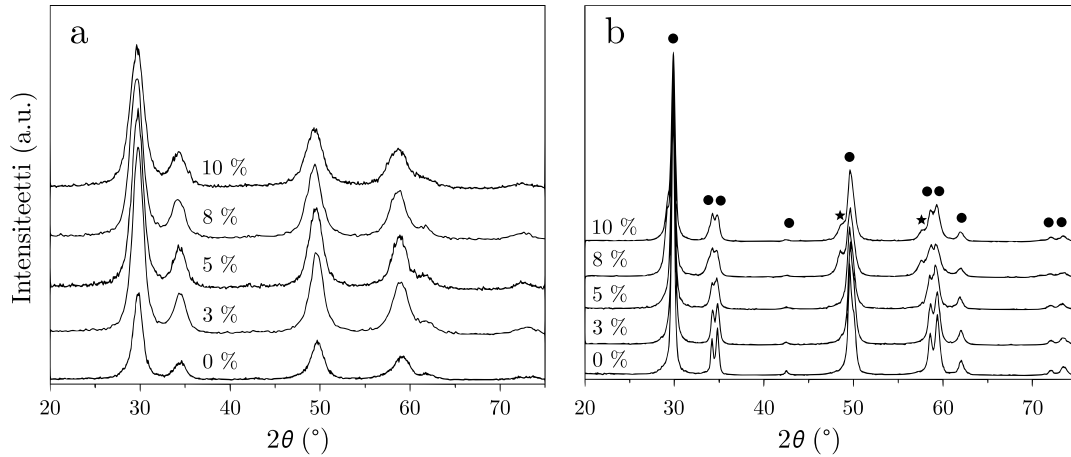
Kuva 5.28: TG- ja DTA-käyrät  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille eri La-pitoisuuksilla.

TG-tulokset on esitetty katkoviivalla ja DTA-tulokset tavallisella. Muokattu lähteestä.<sup>119</sup>

lantaaniyhdisteistä ei havaita, joko sen tasaisen dispergoitumisen vuoksi tai yhdisteiden vähäisen määrän takia. Suurimmista piikeistä voidaan kuitenkin havaita vähäinen siirtyminen pienemmille astelukemille La-pitoisuuden kasvaessa, joka viittaa hilarakenteen laajenemiseen suurten La-ionien täyttäessä rakennetta.

Ikäytetyssä näytteessä havaitaan piikkien kaventumista, mikä viittaa sintrautumiseen ja kidekoon kasvuun. Jotkin piikeistä ovat jakautuneet myös kahtia, jotka vielä kuitenkin yhdistettiin tetragoniseen kiderakenteeseen. 8 ja 10 % La-pitoisuuksissa havaittiin myös ylimääräisiä piikkejä, jotka on diffraktiokuvaan merkitty tähdellä. Näiden arveltiin johtuvan rakenteesta lämpökäsittelyn seurauksena eriytyneestä Ce–Zr–La-seosoksidista. Diffraktiokuvioiden perusteella suuremmilla La-pitoisuuksilla myös piikkien jakautuminen ja kaventuminen ovat vähäisempiä, mikä voisi viitata vähäisempään sintrautumiseen.

Näytteiden ominaispinta-alat määritettiin BET-laskentamallilla. Saatujen tulosten perusteella tuoreiden näytteiden ominaispinta-alat kasvoivat La-pitoisuuden lisääntyessä,



Kuva 5.29: XRD-diffraktiokuviot (a) tuoreelle ja (b) 1000 °C:ssa ikäytetyille  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ -näytteille eri La-pitoisuuksilla. Kuvioihin merkitty ympyrällä tetragonisen ceria-zirkonian ja tähdellä Ce–Zr–La-seosoksidin piikit.<sup>119</sup>

minkä osalta vaikutus erosi aluminaan nähden. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 5.3. Jokaisen näytteen ominaispinta-ala laski huomattavasti ikäytyksen myötä, mutta parhaiten pinta-alansa säilytti 5 % lantaania sisältävä näyte, jossa myös suhteellinen muutos oli vähäisin. Tulosten perusteella lantaanilisäys parantaa ominaisuuksia vain tiettyyn pitoisuuteen asti, kuten havaittiin myös aluminan tapauksessa.

Taulukko 5.3: BET-laskentamallilla saatuja ominaispinta-alojen arvoja ceria-zirkonianäytteille lantaanilisäyksellä.<sup>120</sup>

La-pitoisuus ( <i>m</i> -%)	Ominaispinta-ala ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Muutos (%)
	Tuore näyte	Ikäytetty näyte	
0	105,9	24,3	-77,05
3	112,2	27,2	-75,76
5	144,4	39,6	-72,58
8	151,2	25,6	-83,07
10	159,9	25,1	-85,55

Tutkimusten perusteella lantaani siis ehkäisee lämpötilan vaikutuksia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n rakenteeseen erityisesti yli 1000 °C:n lämpötiloissa. Alemmissa lämpötiloissa tätä vaikutusta ei havaita tai lisäksi voi olla jopa negatiivinen vaikutus. Lantaani ei myöskään lisää lämmönkestävyyttä, kun pitoisuus on ylittänyt optimaalisen arvon, joka tutkimusten perusteella on noin 1,5 %. Lantaanilla on samankaltainen vaikutus myös OSC-materiaalien lämmönkestävyyteen. Lantaani saattaa muodostaa aluminan kanssa kiteisiä yhdisteitä,



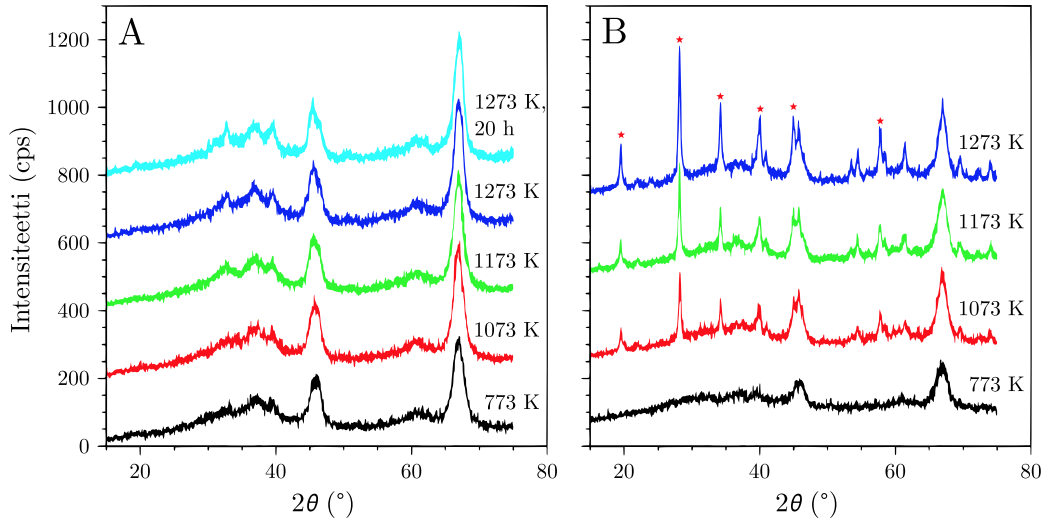
jotka voidaan karakterisoida XRD:llä, mutta muuten lantaani voidaan pääasiassa havaita epäsuorasti kantajan ominaisuuksien muuttumisena.

### 5.5.2 Bariumoksidi

Bariumoksidi BaO parantaa aluminan lämmönkestävyyttä muodostaen sen kanssa pysyviä spinellirakenteita sekä estää metallien sintrautumista vähentämällä niiden liikkuvuutta kantajan pinnalla.<sup>16</sup> BaO parantaa myös ceria-zirkonian hapenvarastointikykyä ja CO:n, hiilivetyjen ja NO<sub>x</sub>:n katalysointiaktiivisuutta.<sup>121</sup> Esimerkiksi Kolli *et al.*<sup>122</sup> tutkivat Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitetta BaO-lisäyksellä. He havaitsivat BaO:n tehostavan hapenvarastointia, minkä lisäksi se alensi NO-konversion syttymislämpötilaa ja paransi CO:n katalysointiaktiivisuutta tuoreessa näytteessä. Bariumoksidia käytetään myös LNT-katalysaattoreissa NO<sub>x</sub>:n sitomiseen. Esimerkiksi Prinetto *et al.*<sup>123</sup> havaitsivat BaO:n lisäävän NO<sub>x</sub>:n sitoutumista katalysaattoriin, että parantavan sidottujen yhdisteiden lämmönkestävyyttä muodostamalla bariumnitraattia.

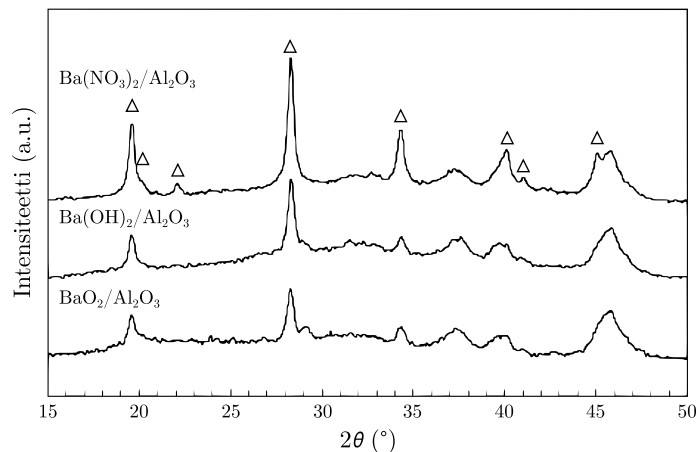
Bariumoksidia ei tavallisesti havaita XRD:llä, koska se dispergoituu kantajan pinnalle hyvin.<sup>121</sup> Korkeissa lämpötiloissa se voi reagoida aluminan kanssa, jolloin muodostuu kiteistä bariumaluminaattia BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, jonka ominaispinta-ala on alhainen ja jonka muodostuminen vähentää NO<sub>x</sub>:n sitoutumista.<sup>124</sup> Szailer *et al.*<sup>125</sup> tutkivat BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteen ikäytymistä lämmittämällä näytteitä 500, 800, 900 ja 1000 °C:ssa kahden tunnin ajan. Bariumoksidin lähtöaineena käytettiin Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:a ja BaO-pitoisuudet olivat 2, 8 ja 20 m-%. Kuvassa 5.30 on esitetty XRD-diffraktiokuvioit 8 ja 20 m-%:n näytteille. Sekä 2 että 8 m-%:n näytteillä muutokset olivat vähäisiä ikäytyksissä, eikä bariumyhdisteitä havaittu missään näytteessä. 8 m-%:n näytettä ikäytettiin korkeimmassa lämpötilassa myös 20 tunnin ajan, mikä ei myöskään johtanut bariumoksidin havaitsemiseen. 20 m-%:n pitoisuudella ero muihin näytteisiin on selvä jo alimmassa lämpötilassa, kun suuri BaO-pitoisuus vaimentaa aluminan heijastuksia. Suuresta pitoisuudesta huolimatta BaO:n piikkejä ei kuvioista havaita, minkä perusteella yhdiste on hyvin dispergoitunutta ja amorfista. 800 °C:sta alkaen kuvioissa voidaan havaita BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n piikkejä, joiden intensiteetti kasvaa korkeammassa lämpötiloissa.

Myös Kim *et al.*<sup>124</sup> havaitsivat BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n muodostumisen 20 m-% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitteessa, jossa lähtöaineena oli käytetty bariumasetaattia, mutta yhdistettä havaittiin



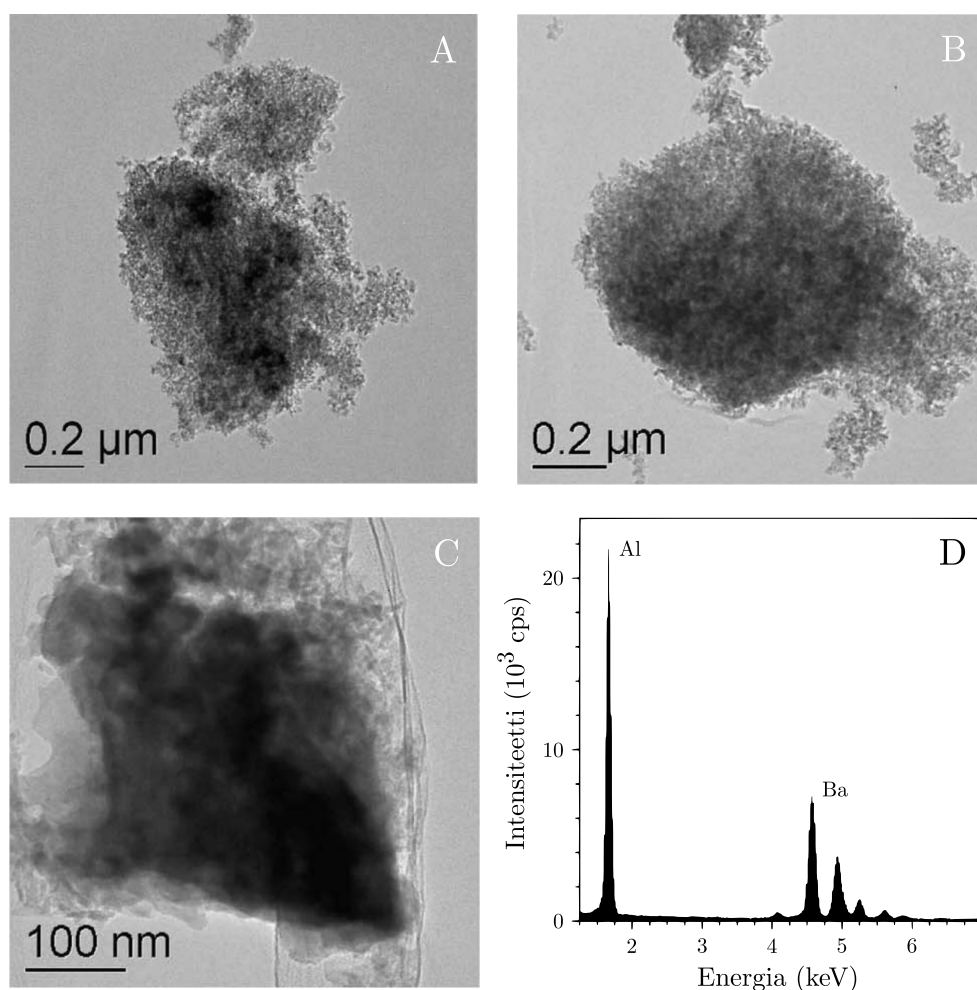
Kuva 5.30: XRD-diffraktiokuviot eri lämpötiloissa 2 h ajan kalsinoiduille (A) 8  $m\%$  ja (B) 20  $m\%$  BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-näytteille. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n piikit osoitettu punaisella tähdellä. Muokattu lähteestä.<sup>125</sup>

XRD:llä vasta 1000 °C:n kalsinoinnin jälkeen. BaO:n lähtöaineella voidaan vaikuttaa BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n muodostumiseen. Esimerkiksi Li *et al.*<sup>126</sup> valmistivat 15  $m\%$  BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pinnoitetta käyttämällä lähtöaineina BaO<sub>2</sub>:a, Ba(OH)<sub>2</sub>:a ja Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:a. Kuvassa 5.31 on esitetty näiden pinnoitteiden XRD-diffraktiokuviot 800 °C:n kalsinoinnin jälkeen. Kuvioista huomataan BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n piikkien intensiteettien olevan vähäisin, kun lähtöaineena käytettiin BaO<sub>2</sub>:a. Bariumalumiinaattia muodostui käytetyistä lähtöaineista eniten Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:lla. Li *et al.* mittasivat näytteille myös ramanspektrit, jossa 800 °C:n näytteissä havaittiin piikki 415 cm<sup>-1</sup>:ssä. Koska piikki esiintyi samassa lämpötilassa kuin BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n piikki XRD:llä, yhdistettiin sen aiheutuvan kyseisen yhdisteen värähtelyistä.



Kuva 5.31: XRD-diffraktiokuviot 800 °C:ssa kalsinoiduille eri lähtöaineilla valmistetuille 15  $m\%$  BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-näytteille. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n piikit osoitettu kolmiolla. Muokattu lähteestä.<sup>126</sup>

Szailer *et al.* myös kuvansivat näytteet TEM:llä ja mittasivat niiden EDS-spektrit. Kuvat sekä 20 m-%:n näytteen spektri on esitetty kuvassa 5.32. Suurimman pitoisuuden näytteissä havaittiin paljon tummia kiteisiä partikkeleita. EDS-analyysin perusteella alumiinin ja bariumin atomisuhde partikkelissa oli 1,92:1, joka vastasi atomisuhdetta 2:1  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :ssa. Alempien pitoisuuksien näytteissä ei samanlaisia tummia partikkeleita havaittu, ja kuvissa esitettyjen partikkelien Al:Ba-suhteet olivat EDS:llä 96,1:1 (2 m-%) ja 39,8:1 (8 m-%), minkä perusteella bariumin osuus oli vähäinen.



Kuva 5.32: TEM-kuvat (A) 2, (B) 8 ja (C) 20 m-%  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille sekä (D) EDS-spektri 20 m-%:n näytteelle. Muokattu lähteestä.<sup>125</sup>

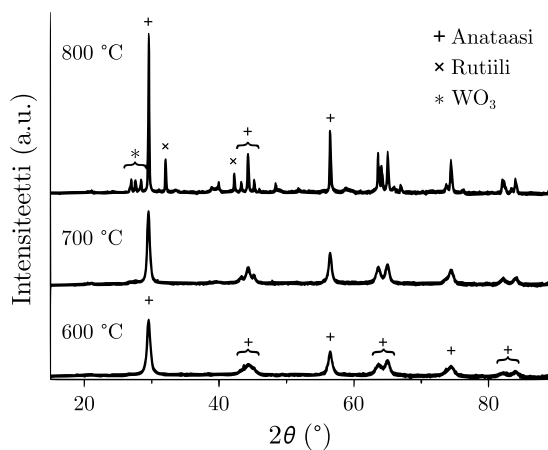
$\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :n muodostuminen pienentää pinnoitteen ominaispinta-alaa. Kimin *et al.* tutkimuksessa käytetyn aluminan ominaispinta-ala oli noin  $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , josta se väheni  $\text{BaO}$ -lisäyksellä ja 500, 900 ja  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ :n ikäytyksissä noin 157, 125 ja  $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ :iin. Ominaispinta-ala väheni osittain aluminan kiderakenteen muutosten vuoksi, mutta väheneminen yhdistettiin myös  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :n muodostumiseen, vaikka XRD:llä se havaittiin

vasta 1000 °C:ssa. Jo BaO:n lisäys pinnoitteeseen siis vähentää ominaispinta-alaa: Szailerin *et al.* mittauksissa 2, 8 ja 20 m-%:n näytteiden ominaispinta-alat olivat noin 191, 159 ja 120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 500 °C:n kalsinoinnin jälkeen, eli ominaispinta-ala väheni sitä enemmän, mitä suurempi BaO-pitoisuus oli. 1000 °C:ssa suoritettujen ikäytyksen jälkeen ominaispinta-alat laskivat noin 122, 129 ja 98 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>:iin. Vaikka alemmassa lämpötilassa 2 m-%:n näytteen ominaispinta-ala oli suurin, oli tässä lämpötilassa suurin arvo 8 m-%:n näytteellä. Kuten lantaanilla, myös BaO:lla vaikuttaisi siis olevan optimaalinen pitoisuus, jolla ominaispinta-alaa saadaan säilytettyä parhaiten korkeissa lämpötiloissa.

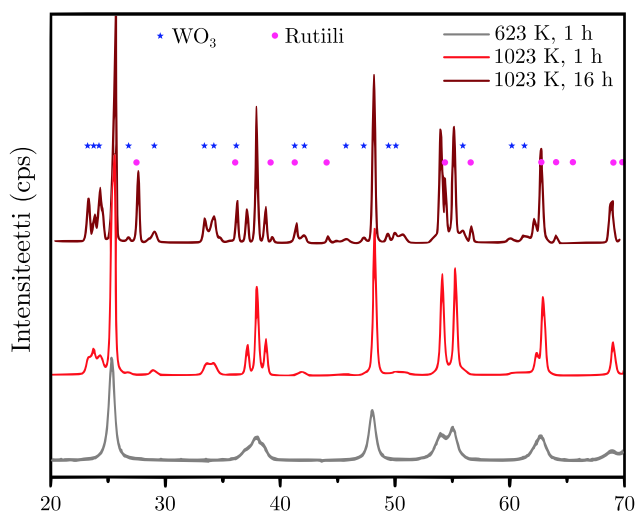
### 5.5.3 Volframitrioksidi

Volframitrioksidia WO<sub>3</sub> käytetään V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-pinnoitteissa estämään TiO<sub>2</sub>:n kiderakenteen muutosta anataasista rutiiliksi sekä stabiloimaan pinnan vanadiinioksidiyhdisteitä. Volframi myös parantaa pinnoitteen aktiivisuutta ja selektiivisyyttä SCR-reaktioissa.<sup>127</sup> WO<sub>3</sub>:n pitoisuus pinnoitteissa on tavallisesti noin 10 m-%.<sup>115</sup>

Pinnoitteelle dispergoitunut WO<sub>3</sub> alkaa sintrautumaan korkeissa lämpötiloissa. Esimerkiksi Beale *et al.*<sup>128</sup> mittasivat XRD:llä 2,2 m-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/10 m-% WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-pinnoitteen muutoksia ikäyttämällä näytettä ensin kolmen tunnin ajan 600, 700 ja 800 °C:ssa. XRD-diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.33. 800 °C:ssa havaitaan anataasin muuttuvan osittain rutiiliksi, minkä lisäksi diffraktiokuviossa havaitaan myös monokliinisen WO<sub>3</sub>:n heijastuksia. Myös Kompion *et al.*<sup>77</sup> tutkimuksissa havaittiin WO<sub>3</sub>:n sintrautumista. He kalsinoivat 1,5 m-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/10 m-% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-pinnoitetta 750 °C:ssa kahden ja 10 tunnin ajan. Näille sekä referenssinä käytetyille 350 °C:ssa tunnin ajan kalsinoidulle pinnoitteelle mitatut XRD-diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 5.34. Jo kahden tunnin kalsinoinnin jälkeen kuvioissa voitiin havaita WO<sub>3</sub>:n piikkejä sekä anataasin heijastusten voimistumista. 10 tunnin jälkeen WO<sub>3</sub>:n heijastusten määrä kasvoi, minkä lisäksi diffraktiokuviossa voidaan havaita myös rutiilin heijastuksia. Tutkimuksen mukaan sintrautuminen aiheutui kantajan ominaispinta-alan vähenemisestä, jonka myötä WO<sub>3</sub> kulkeutui kantajan pinnalle. WO<sub>3</sub>:n sintrautuminen esimerkiksi heikentää NH<sub>3</sub>:n reaktiivisuutta SCR-reaktioissa, jolloin sitä pääsee poistumaan katalyysattorista reagoimattomana.<sup>129</sup>



Kuva 5.33: XRD-diffraktiokuviot eri lämpötiloissa 3 h ajan ikäytetystä  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -pinnoitteesta. Muokattu lähteestä.<sup>128</sup>



Kuva 5.34: XRD-diffraktiokuviot 350 ja 750 °C:ssa kalsinoiduista  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -pinnoitteista. Muokattu lähteestä.<sup>77</sup>

## Luku 6

### Yhteenveto

Katalysaattorien toimintaympäristö on monipuolinen, ja niiden kehittäminen vaatii raaka-aineilta kestävyyttä erilaisia heikentäviä tekijöitä vastaan. Tarve katalysoida sekä hapettavia ja pelkistäviä reaktioita luo jo itsessään rajoitteita katalysaattoreille esimerkiksi katalyyttien valinnan suhteen. Liikkuvassa autossa katalysaattorimateriaalien pitää pystyä kestämaan mekaanista rasitusta, minkä lisäksi myös ajon aikana muuttuvat lämpötilaolosuhteet sekä katalysoitavien kaasujen koostumus ja erilaiset materiaaleille haitalliset myrkkyy-yhdisteet vaativat niiden huomioimista materiaalien valinnassa ja niiden kehittämisessä. Näiden tekijöiden vaikutusta materiaalien rakenteeseen ja niiden välisiin reaktioihin pystytään seuraamaan monilla eri karakterisointimenetelmillä.

Tässä tutkielmassa selvitettiin valikoitujen katalysaattorimateriaalien karakterisointia niille yleisimmin käytetyillä menetelmillä. Tutkielmassa keskityttiin seuraamaan erityisesti lämpötilan vaikutusta materiaalien ominaisuuksiin. Kantajamateriaalien kuten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n ja  $\text{TiO}_2$ :n tärkein ominaisuus on niiden suuri ominaispinta-ala, jota pystytään mittaamaan BET-laskentamallin avulla. Ominaispinta-ala vähenee tavallisesti korkeassa lämpötilassa, mihin liittyy myös materiaalien kiderakenteen muutokset, kiteisyyden kasvu sekä edellä mainittujen seurauksena ominaispinta-alan aleneminen. Muutoksissa syntyy kiteisiä polymorfeja, joiden muodostumista pystytään seuraamaan etenkin XRD:llä. Myös IR- ja etenkin Raman-spektroskopia ovat hyödyllisiä menetelmiä havaitsemaan eroja eri polymorfien välillä. Muutosten lämpötila-alueita pystytään seuraamaan myös DTA:lla/DSC:llä. Myös OSC-näytteiden karakterisoinnissa XRD ja Raman-spektroskopia ovat käytettyjä menetelmiä, joilla pystytään esimerkiksi selvittämään ceria-zirkonianäytteiden seostussuhteita. Ceriarikkailla näytteillä diffraktiokuviot ja

spektrit muistuttavat enemmän puhdasta ceriaa ja zirkoniarikkeilla puhdasta zirkoniaa.

Katalyyttien toimintakyky heikkenee korkeassa lämpötilassa tavallisesti niiden sintrautumisen takia. Jos katalyyttien pitoisuus pinnoitteessa on korkea ja sintrautuneet kiteet tarpeeksi suuria, voidaan niiden ikäytyminen havaita XRD:llä. Kiteisiä partikkeleita voidaan tarkastella myös SEM- ja EDS-mittauksilla. Rodiumin ja palladiumin tapauksessa niiden ikäytymiseen liittyy myös hapetustilan muutokset, joita pystytään seuraamaan XPS:llä.

Katalysaattorimateriaalien toimintakykyä ja lämmönkestävyyttä pyritään parantamaan lisäämällä pinnoitteisiin erilaisia lisäaineita. Näiden lisäaineiden vaikutusta esimerkiksi kantajiin voidaan määrittää edellä mainituilla menetelmillä, kun käytetään vertailukohtena lisäaineetonta pinnoitetta. Myös eri lisäainepitoisuuksien vaikutusta ominaisuuksiin voidaan tutkia, jolloin lisäaineelle löydetään usein optimaalisen pitoisuusalue. Lisäaineet voivat myös itse muuntua fysikaalisesti ja/tai kemiallisesti lämpötilan vaikutuksesta, jolloin ne voivat muodostaa toimintakyvylle haitallisia yhdisteitä tai sintrautua. Tällaiset yhdisteet ovat usein kiteisiä ja voidaan havaita XRD:llä, mutta lisäaineiden vähäisen pitoisuuden vuoksi niiden tuottamien heijastusten intensiteetti ei monissa tapauksissa ole riittävä.

Tarkastellut tutkimukset raaka-aineiden karakterisoinnin osalta antoivat laajan kuvan eri menetelmien käytöstä tässä käyttötarkoituksessa. Tutkielmassa perehdyttiin myös monipuolisesti eri materiaaleihin. Lisätarkastelun kohteena olisi voinut olla harvinaisemmat materiaalit kuten zeoliittikantajat sekä kupari- ja rautakatalyytit. Tutkielmassa esitetyjä menetelmiä voidaan käyttää jatkotutkimuksien osalta mm. katalysaattorimateriaalien myrkyttymisen analysointiin, jota ei tämän tutkielman puitteissa vielä tarkasteltu.

## KOKEELLINEN OSA



# Luku 7

## Kokeelliset lähtökohdat

### 7.1 Näytteet

Tässä työssä näytteinä käytettiin Dinex Finland Oy:n toimittamia kaupallisia kantaja- ja OSC-materiaaleja sekä yrityksen valmistamia valmiita pinnoitteita. Kantajien ja OSC-materiaalien koostumukset on ilmoitettu taulukossa 7.1. Jokaisesta tuotteesta toimitettiin tuoreiden näytteiden lisäksi myös näytteet, joita oli uuni-ikäytetty 20 tunnin ajan. Käytetyt ikäytyslämpötilat olivat 800, 900, 1000 ja 1100 °C.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n referenssinäytteenä käytettiin kaupallista Perkin Elmerin valmistamaa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a (0419-0197).

Taulukko 7.1: Työssä käytetyt kantaja- ja OSC-materiaalit.

Näyte	Koostumus
Alumina 1	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Alumina 2	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + x$ % La*
Alumina 3	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + y$ % La*
Alumina 4	$\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al > Ti > Si)
OSC 1	$\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (Zr > Ce) + lisäaineet
OSC 2	$\text{CeO}_2$
OSC 3	$\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (Ce > Zr) + lisäaineet

\* $x > y$

Valmiiden pinnoitteiden koostumukset on ilmoitettu taulukossa 7.2. Pinnoitteiden käyttökohteina olivat sekä kolmitoimikatalysaattori (TWC) että hapetuskatalysaattori (DOC). TWC-näyte sisälsi kantajan lisäksi myös OSC-materiaaleja että lisäaineita ja katalyytin. DOC-näytteessä oli kantajan lisäksi vain katalyyttejä. Pinnoitteet toimitettiin

metallisen kennomateriaalin pinnalle siveltyinä, joista jauhemaiset näytteet saatiin veitsellä raaputtamalla ja minuutin ajan huumareessa jauhamalla.

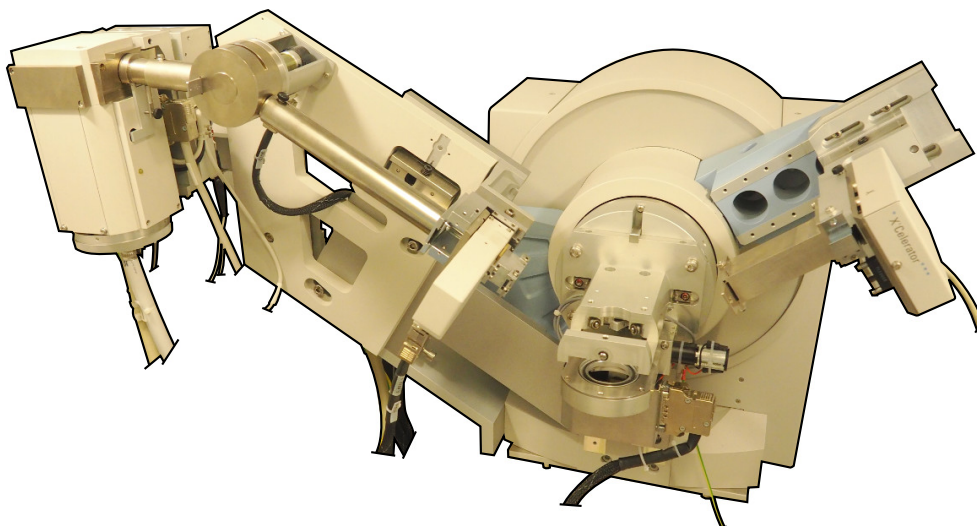
Taulukko 7.2: Työssä käytetyt valmiit pinnoitteet.

Näyte	Koostumus
DOC	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt} + \text{Pd} + \text{lisäaineet}$
TWC	$\text{La-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{Pd/PdO} + \text{Rh} + \text{lisäaineet (esim. BaO)}$

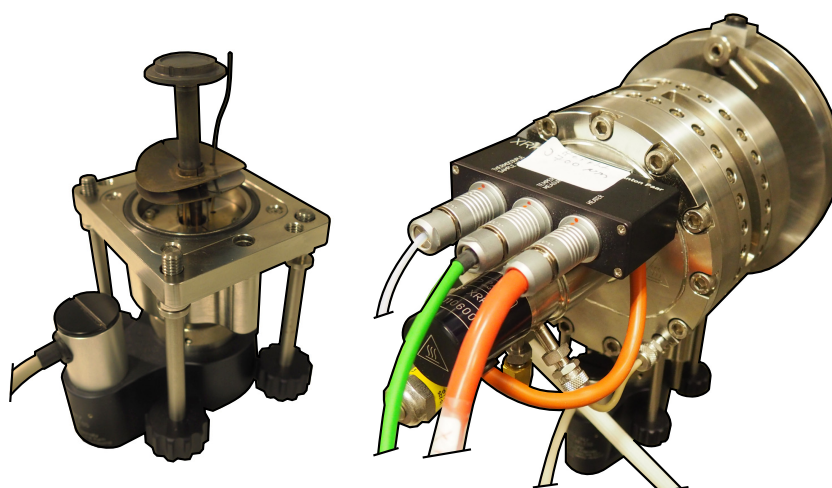
## 7.2 Menetelmät ja laitteistot

Työssä suoritettut XRD-mittaukset tehtiin käyttämällä PANalytical X'Pert Pro -laitteistoa (kuva 7.1), joka toimii Bragg-Brentano-mittausgeometrialla. Mittauksissa käytettiin kuparin  $K_{\alpha 1}$ -röntgensäteilyä (1,54060 Å, 45 kV, 40 mA). Laitteistossa oli käytössä 10 mm:n automaattinen divergenssirako, 10 mm:n maski ja 5,0 mm:n hajasironnan estävä rako tulevalle säteelle sekä 4°:n sironnan estävä rako, 0,02 rad:n Sollerin rako ja monokromaattori diffraktoituneelle säteelle. Näytteet mitattiin pyörivällä näytedikkeellä. Raaka-aineet mitattiin 16 mm:n kuoppalevyllä ja pinnoitteista raaputetut jauheet alkuainepiistä valmistetulla ns. nollataustasignaali levyllä. Mittausalue oli 6 - 90°, askelväli 0,017° ja mittausaika 120 s askelväliä kohden. Laitteisto suoritti mittauksen kahdesti ja ohjelmisto yhdisti tulokset yhdeksi diffraktiokuviksi. Tulokset on esitetty skaalattuina diffraktiokuvina, joiden intensiteetit eivät ole toisiinsa verrattavia, ellei toisin ole mainittu.

Tuoreesta DOC-näytteestä tehtiin myös lämpötilaohjelmoitu *in situ* -mittaus kolmessa eri lämpötilassa. Näyte asetettiin teräksiselle näytedikkeelle, joka asetettiin lämmitettävään korkean lämpötilan Anton Paar XRK 900 -näytekammioon. Kammion korkeusasema tulosäteesen nähden säätyi ohjelmoidusti mittauslämpötilan funktiona, millä kompensoitiin näytedikkeen lämpölaajenemisesta aiheutuvaa näytteen poikkeamista tulosäteen fokuksesta. Laitteisto on esitetty kuvassa 7.2. Mittaukset suoritettiin samoilla parametreillä kuin muut mittaukset, mutta mittausalueena oli 25 - 75°. Näyte mitattiin kaksi kertaa peräkkäin aina kahden tunnin välein alkaen ensimmäisestä mittaustunnista. Peräkkäiset mittaukset summattiin toisiinsa ja kokonaismittausaika oli 20 tuntia.



Kuva 7.1: PANalytical X'Pert Pro -laitteisto.



Kuva 7.2: Lämpötilaohjelmoiduissa in situ -XRD-mittauksissa käytetty näytepidike (vas.) ja Anton Paar XRK 900 -näytekammio (oik.). Pidike asetettu kammioon alapuolelta.

IR-mittauksissa käytettiin Thermo Scientificin valmistamaa Nicolet iS50 FT-IR-laitteistoa (kuva 7.3) ja OMNIC-ohjelmistoa. Mittaukset suoritettiin käyttämällä laitteiston ATR-mittauspuolta, jossa jauhemainen näyte asetettiin suoraan mittauskiteen päälle ja puristettiin alasiimella sitä vasten. Mittausalueena käytettiin  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ :ä, mutta tuloksissa spektrit on esitetty alueelta  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , jolla nähtiin suurimmat eroavaisuudet näytteiden välillä. Korkeammilla aaltolukuarvoilla kaikki spektrit tasoittuivat tasaiseksi viivaksi. Mittauksen resoluutiona käytettiin  $4\text{ cm}^{-1}$ :ä, datavälinä  $0,482\text{ cm}^{-1}$ :ä

ja skannausten lukumääränä 32:a. Tulokset on esitetty skaalattuina spektreinä, joiden absorbanssit eivät ole toisiinsa verrattavia.



Kuva 7.3: Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR -laitteisto.

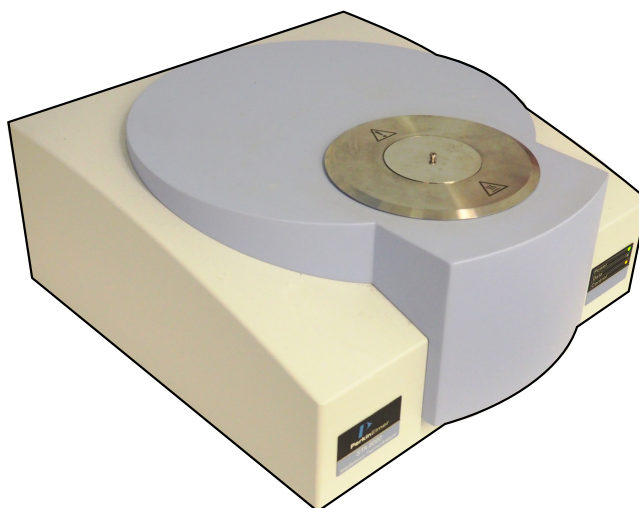
Ramanmittaukset suoritettiin käyttämällä Thermo Scientificin valmistamaa DXR Raman Microscope -laitteistoa (kuva 7.4) ja OMNIC-ohjelmistoa. Jauhemainen näyte levitettiin lasisen näytedidikkeen päälle ja asetettiin kannellisen näytekammion sisään. Mittauskohtaa pystyttiin säätämään käyttämällä apuna laitteiston mikroskooppia ja kameraa, joka antoi reaaliaikaista kuvaa OMNIC-ohjelmistossa. Mittausalueena käytettiin  $50\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ :ä, jota on kavennettu tulososiossa  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ :iin. Virityslaserin aallonpituutena käytettiin  $532\text{ nm}$ :ä. Laserin tehona käytettiin  $10\text{ mW}$ :a ja aukkona  $50\text{ }\mu\text{m}$ :n rakoja, ellei tulososiossa ole toisin mainittu. Tulokset on esitetty skaalattuina spektreinä, joiden intensiteetit eivät ole toisiinsa verrattavia.

Termoanalyttiset mittaukset suoritettiin PerkinElmerin STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer -laitteistolla (kuva 7.5), jolla pystyttiin mittaamaan samanaikaisesti TG- ja DSC-käyrät. Mittausohjelmistona käytettiin Pyris Series - STA 6000 v. 11:tä. Mittaukset suoritettiin jokaiselle näytteelle lämpötila-alueella  $24\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mittauksen alussa oli isoterminen vaihe aloituslämpötilassa minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Mittausatmosfäärinä käytettiin ilmaa (virtaus  $40,0\text{ ml}/\text{min}$ ). Näytteet mitattiin platinaupokkaassa, jolla myös mitattiin pohjaviivamittaus. Tämä signaali vähennettiin näytteiden mittauskäyristä. Mitattujen DSC-käyrien pohjataso ei ole lineaarinen, vaan se nousee käyrästi lämpötilan kohotessa. Tämän vuoksi esimerkiksi piikkien korkeus kuvaajissa ei vastaa y-akselilla olevaa arvoa. Kuvaajat on sisällytetty tuloksiin, koska



Kuva 7.4: Thermo Scientific DXR Raman Microscope -laitteisto.

niistä nähdään tapahtumien endo- tai eksotermisyys.



Kuva 7.5: PerkinElmer STA 600 Simultaneous Thermal Analyzer -laitteisto.

OSC-näytteille suoritettiin myös hapenvarastointikykykymittaukset termogravimetrisesti soveltaen Dongin *et al.*<sup>130</sup> käyttämää menetelmää. Mittauksia varten laitteistoon asennettiin CO-pullo, joka liitettiin samaan kaasulinjastoon ilman kanssa. Syötettävää kaasua voitiin vaihtaa käsiventtiilin avulla manuaalisesti. Mittaukset aloitettiin hapettavassa ilma-atmosfäärissä nostamalla lämpötila 600 °C:een 50 °C/min -nopeudella. Tämän jälkeen näytettä pidettiin tässä lämpötilassa vähintään 15 minuutin ajan, kunnes näytteen massa ei enää muuttunut merkittävästi. Tätä seurasi varsinainen mittausosio, jossa kaasuvirtaus vaihdettiin pelkistäväksi CO:ksi kolmen minuutin ajaksi ja palautettiin taas ilmalle kolmen minuutin ajaksi, mikä toistettiin yhteensä kolme kertaa. Näytteiden

massa muuttui atmosfäärivaihtojen välillä, ja peräkkäisten CO-ilma-vaiheiden välisistä massaeroista saatiin sitoutuneen hapen massa erojen keskiarvona, mistä voitiin laskea sen ainemäärä näytteen massayksikköä kohden eli OSC-arvo yhtälöllä

$$\text{OSC} = \frac{n(\text{O}_2)}{m(\text{näyte})}, \quad (7.1)$$

jossa  $n(\text{O}_2)$  on hapen ainemäärä ja  $m(\text{näyte})$  näytteen massa 600 °C:ssa. Mittauksissa käytettiin  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -upokasta, koska CO olisi voinut reagoida platinaupokkaan kanssa.

SEM-mittaukset suoritettiin Zeiss Evo-50XVP -elektronimikroskoopilla, johon oli yhdistetty Bruker Quantax 400 EDS -spektrometri EDS-mittauksia varten. Elektronien kiihdytysjännitteenä käytettiin 15,00 kV:a ja näytteet kuvattiin käyttämällä BSD:tä. Raaka-ainenäytteet mitattiin jauhemaisina ja pinnoitenäytteet leikkaamalla pieni pala metallikennosta. Näytteet kullattiin ennen mittaamista.

# Luku 8

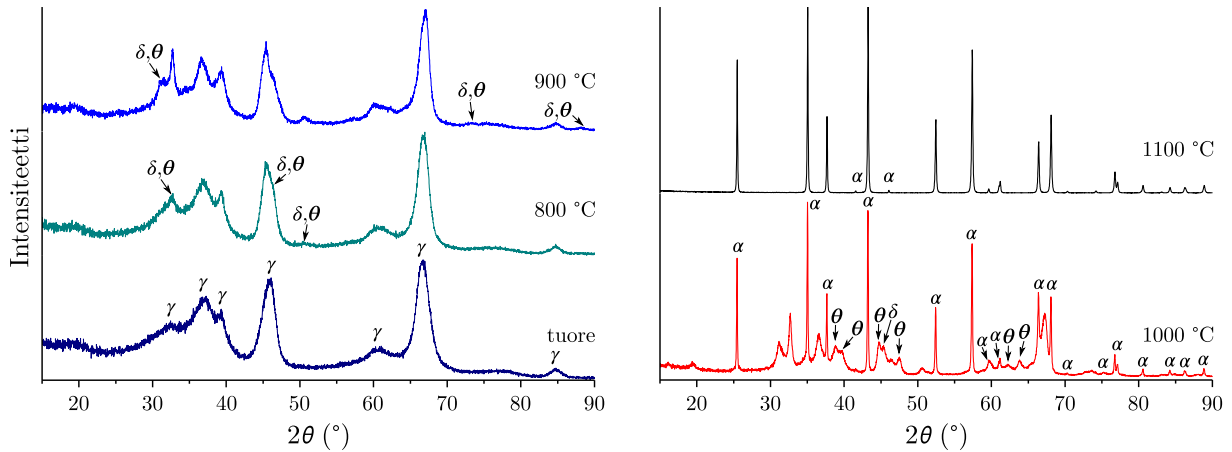
## Tulokset

### 8.1 Alumiinioksidi

#### 8.1.1 XRD

Alumina 1:lle eli puhtaalle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :lle mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.1. Tuoreen näytteen profiilissa havaitaan amorfiselle aineelle ominaisia leveitä piikkejä, ja se vastaa hyvin  $\gamma$ -aluminan referenssejä. Joissakin referensseissä (esim. kuutiollinen, **ICDD** 04-005-4662, Guse ja Saalfeld<sup>131</sup>)  $\gamma$ -muodolle on esitetty matalia piikkejä esimerkiksi noin 50, 57 ja 88°:ssa, joita mitatussa diffraktiokuviossa ei havaita. Nämä piikit alkavat näkyä paremmin ikäytetyissä näytteissä, joten mahdollisesti referenssi ei ole ollut puhdasta  $\gamma$ -muotoa tai se on ollut kiteisempää, jolloin myös heikot heijastukset on voitu käytetystä näytteestä erottaa. Erotuskyky tämän työn mittauksissa on voinut olla myös riittämätön. Eräissä referensseissä (esim. kuutiollinen **ICDD** 00-050-0741, Liddell<sup>132</sup>) kaikkia näitä piikkejä ei ole havaittu, jolloin toisaalta myös matala kumpu noin 77°:ssa voi niistä puuttua. Koska mittaustuloksissa piikkejä ei ole ainakaan enempää kuin referensseissä, voidaan tuoreen näytteen katsoa olleen puhdasta  $\gamma$ -muotoa.

800 °C:ssa ikäytetyn näytteen diffraktiokuviossa voidaan havaita jo pieniä muutoksia. Noin 32,5°:n kohdalla voidaan XRD-kuviossa havaita jo pieni piikinalku aiemman kummun kohdalla, ja 46,4°:n kohdalla alkuperäiseen piikkiin alkaa kohoamaan loiva olkapää. Myös 50,7°:ssa diffraktiokuviossa havaitaan pientä kohoamista, ja noin 66,5°:ssa sijaitsevan piikin huippu on liikkunut hieman oikealle. 900 °C:ssa ikäytetyssä näytteessä nämä muutokset nähdään jo selvemmin, minkä lisäksi havaitaan piikit noin 31,0, 77,3 ja 88,1°:ssa. Yksittäisen polymorfin määrittäminen näistä näytteistä oli hankalaa, koska



Kuva 8.1: XRD-diffraktiokuvioit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 1 -näytteille. Eri polymorfien piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan.

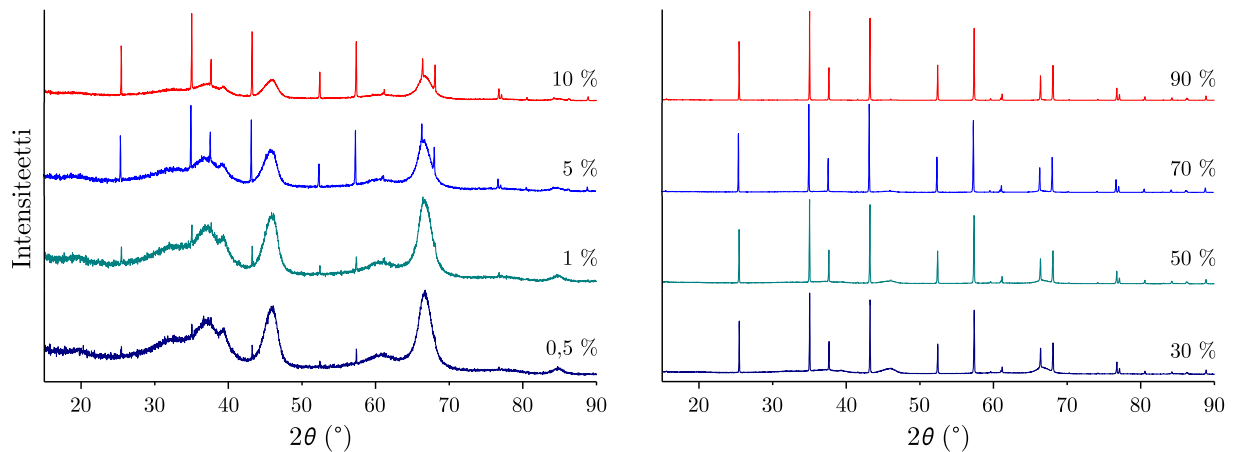
näytteiden diffraktiokuva vastaa sekä  $\delta$ - (esim. tetragoninen, **ICDD** 00-056-1186, Tsybulya ja Kryukova<sup>133</sup>) että  $\theta$ -muotoa (esim. monokliininen, **ICDD** 01-086-1410, Husson ja Repelin<sup>134</sup>). Näytteet sisälsivät mahdollisesti jossain määrin molempia muotoja, mutta muutosten ollessa vähäisiä  $\delta$ -muodon osuus oli todennäköisesti suurempi. Myös  $\gamma$ -muotoa on voinut näytteissä säilyä, mutta koska sen piikit esiintyvät myös  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotoja vastaavilla kulmien arvoilla, ei tätä voida diffraktiokuvioista varmistaa.

1000 °C:ssa ikäytetyllä näytteellä havaitaan useita uusia teräviä piikkejä, jotka vastaavat  $\alpha$ -muodon piikkejä (trigoninen, **ICDD** 04-015-8996, Dondi *et al.*<sup>135</sup>). Edellisillä näytteillä havaitut muutokset esiintyvät myös selkeämpinä. XRD-kuviossa havaitaan aiemmin 39,4°:ssa sijainneen piikin jakautuminen kahdeksi piikiksi 38,8 ja 39,7°:ssa sekä uudet piikit esimerkiksi 44,7, 47,6, 62,3 ja 63,8°:ssa, jotka eivät ole  $\alpha$ -muodon piikkejä. Nämä ja jo alemmassa lämpötilassakin esiintyneet piikit vastaavat hyvin edellä mainitun  $\theta$ -muodon referenssiä, joten todennäköisesti näyte sisälsi pääosin  $\theta$ - ja  $\alpha$ -muotoa. Kuitenkin esimerkiksi 45,3°:sta löytyy piikki, jota kummastakaan referenssistä ei löytynyt. Se voidaan havaita  $\delta$ -muodon referenssistä, joten näyte sisälsi mahdollisesti tätä muotoa vielä jossain määrin. 1100 °C:ssa ikäytetyn näytteen diffraktiokuva vastaa jo täysin  $\alpha$ -muotoa, eikä siinä havaita enää muiden muotojen piikkejä.

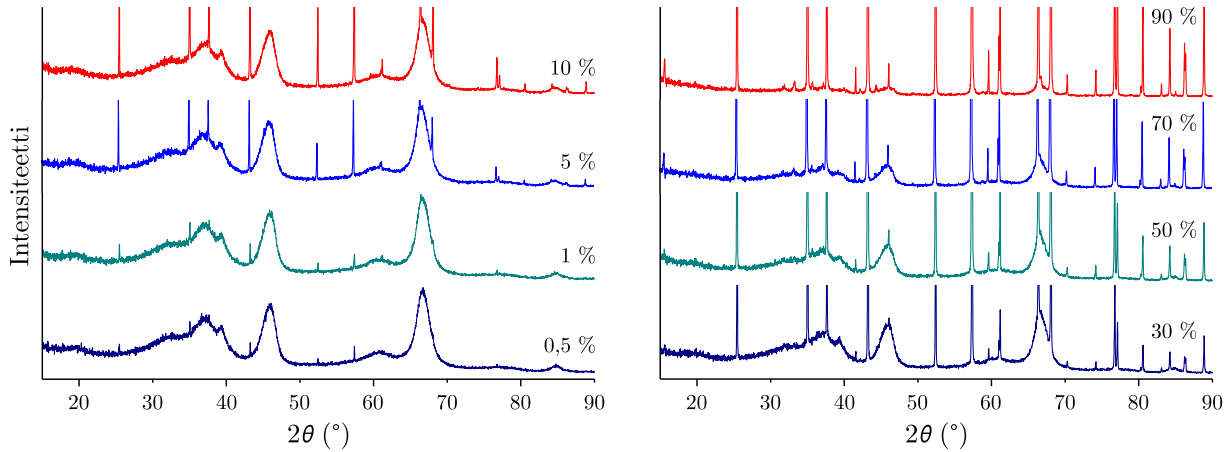
Aluminan muiden polymorfien erottumista  $\alpha$ -muodon joukosta tutkittiin lisäämällä kaupallista  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a tuoreen Alumina 1 -näytteen eli  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:n sekaan eri massaprosenttiosuoksissa. Jauheet sekoitettiin jauhamalla niitä kolme minuuttia huhma-



reessa. Mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.2. Tuloksista havaitaan jo 0,5 %:n  $\alpha$ -pitoisuuden erottuvan diffraktiokuvioista selkeinä matalina piikkeinä. Pitoisuuden kasvaessa myös piikkien intensiteetit kasvavat, jolloin  $\gamma$ -muodon erottuminen heikentyy. Kuvassa 8.3 on esitetty samat diffraktiokuviot niin, että näytteiden väliset intensiteetit on skaalattu samansuuruisiksi.  $\gamma$ -muodon piikkien intensiteetit heikkenevät sen pitoisuuden laskiessa, mutta vielä 90 %:n pitoisuudessa  $\gamma$ -muoto erottuu diffraktiokuvioista hyvin. Tällaisissa pitoisuuksissa ikääntyneessä näytteessä  $\gamma$ -muoto olisi muuttunut pääosin  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoiksi, joiden erottuvuus on oletettavasti parempi kuin  $\gamma$ -muodolla. Siksi tulosten perusteella voidaan olettaa muiden polymorfien erottuvan  $\alpha$ -muodosta lähesyttävässä 100 %:n  $\alpha$ -pitoisuutta. Koska Alumina 1:n 1100 °C:n näytteessä havaittiin vain  $\alpha$ -muodon piikkejä, voidaan näiden tulosten perusteella väittää näytteen olevan täysin tätä muotoa. Lisäksi 1000 °C:ssa  $\alpha$ -muotoa voidaan arvioida olevan noin 10 - 30 % vertaamalla diffraktiokuvioita  $\alpha$ - $\gamma$ -seosmittauksiin, koska näissä pitoisuuksissa  $\alpha$ -muodon piikkien intensiteetti verrattuna  $\gamma$ -aluminan piikkeihin on samankaltainen kuin Alumina 1-näytteessä.



Kuva 8.2: XRD-diffraktiokuviot tuoreen  $\gamma$ - ja  $\alpha$ -aluminan seoksille. Ilmoitetut prosenttiluvut ovat  $\alpha$ -muodon massaosuudet näytteestä.



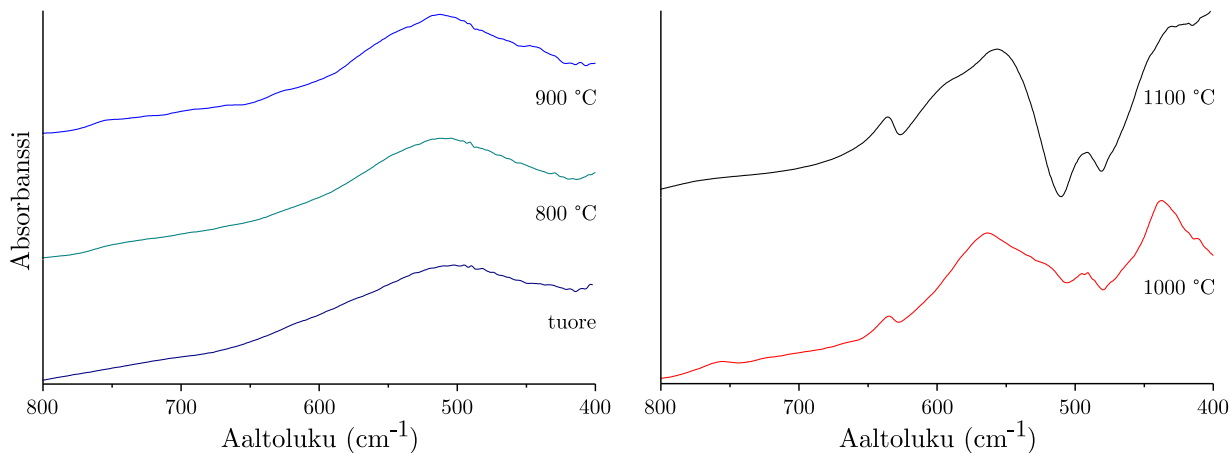
Kuva 8.3: XRD-diffraktiokuvioita tuoreen  $\gamma$ - ja  $\alpha$ -aluminan seoksille.

Diffraktiokuvioita intensiteetit ovat samansuuruiset. Ilmoitetut prosenttiluvut ovat  $\alpha$ -muodon massaosuudet näytteestä.

### 8.1.2 IR

Alumina 1 -näytteille mitatut IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.4. Tulokset on esitetty aaltolukualueella  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , jota korkeammilla arvoilla spektreissä ei havaittu merkittäviä piikkejä. Verrattuna osiossa 5.2.1 esitettyihin Boumazan *et al.* mittaamiin spektreihin, ovat saadut mittaustulokset tällä alueella selvästi erilaisia. Mittauksissa kolmelle ensimmäiselle näytteelle havaittiin spektrissä huippukohta noin  $500 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mistä viiva laskee alueen matalimpaan kohtaan  $800 \text{ cm}^{-1}$ :iin. Vertailuspektreissä huippukohta on lähempänä  $600 \text{ cm}^{-1}$ :ä ja viiva laskee huomattavasti alemmas lähestyessä pienempiä aaltolukuarvoja. Spektriviivan tasaisuus voisi selittyä  $\gamma$ - ja  $\delta$ -muodoilla, jota näytteet näissä lämpötiloissa pääosin sisälsivät XRD-mittausten perusteella.  $\theta$ -muoto olisi voitu vertailuspektrien mukaan todentaa piikeillä  $330$  ja  $370 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mutta käytetyllä laitteistolla ei päästy alle  $400 \text{ cm}^{-1}$ :n alueelle.  $900 \text{ °C}$ :n spektrissä voidaan kuitenkin havaita spektriviivan pieni nousu noin  $630$  ja  $440 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, huipun terävöityminen  $500 \text{ cm}^{-1}$ :ssä ja matalan olkapään muodostuminen tälle piikille  $535 \text{ cm}^{-1}$ :ssä.  $750 \text{ cm}^{-1}$ :ssä voidaan myös erottaa pientä spektriviivan nousemista, joka havaitaan vähäisempänä myös  $800 \text{ °C}$ :ssa. Nämä voisivat olla osoitus  $\theta$ -muodon muodostumisesta, mutta ainoastaan viimeinen havainto on yhdistetty Boumazan *et al.* tutkimuksessa kyseiselle muodolle, tosin siinä nouseminen havaitaan selvänä piikkinä. Jos nämä kuitenkin olisivat osoitus  $\theta$ -muodosta, sitä muodostuisi jo  $800 \text{ °C}$ :ssa, ja  $900 \text{ °C}$ :ssa sen osuus voisi olla jo suurempi, minkä lisäksi muut havainnot voisivat myös johtua  $\theta$ -muodon muodostumisesta. Muutosten ollessa vähäisiä ja etenkin heikosti vertailtavissa kirjallisuuden tuloksiin, ei tätä voida

kuitenkaan varmistaa. Tulosten perusteella voidaan olettaa, että alumina on 900 °C:seen asti pääosin  $\gamma$ - ja  $\delta$ -muotoa ja  $\theta$ -muotoa ei joko ollut muodostunut, sen muodostuminen oli vähäistä tai sitä ei IR:llä pystytty selkeästi erottamaan.

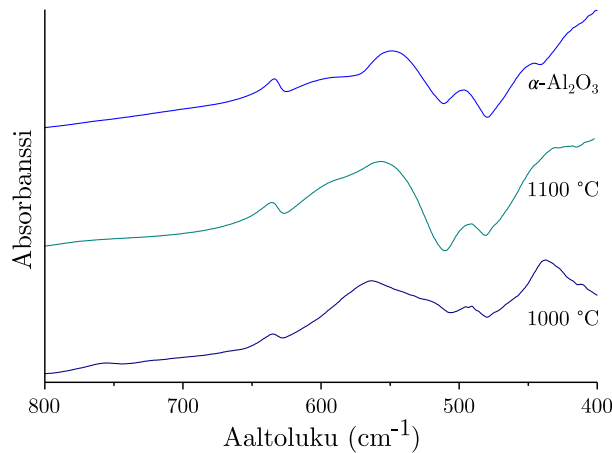


Kuva 8.4: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 1 -näytteille.

1000 ja 1100 °C:ssa spektrit eroavat selvästi aiemmista. Koska XRD:llä näissä lämpötiloissa havaittiin muodostuneen  $\alpha$ -muotoa, yhdistettiin spektrissä havaittavat muutokset siitä johtuviksi. 635  $\text{cm}^{-1}$ :ssä nähdään matala piikki molemmissa spektreissä ja 490  $\text{cm}^{-1}$ :ssä havaitaan 1000 °C:ssa kaksi piikkiä, jotka 1100 °C:n spektrissä ovat yhdistyneet yhdeksi piikiksi. Spektreissä havaitaan myös selviä eroja: alemmassa lämpötilassa leveän piikin huippu sijaitsee 565  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, kun se 1100 °C:n spektrissä on siirtynyt noin 555  $\text{cm}^{-1}$ :iin. 1000 °C:ssa on myös korkea piikki 430  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, josta spektriviiva laskee kohti 400  $\text{cm}^{-1}$ :ä; 1100 °C:ssä tämä kohta ei erotu enää piikkinä, koska viiva nousee kohti pienempiä aaltolukuarvoja. 1100 °C:n spektrissä ei myöskään enää havaita pientä piikkiä noin 750  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Tässäkään tapauksessa mittaustulokset eivät vastaa täydellisesti Boumazan *et al.*  $\alpha$ -muodon spektriä. Vertailuspektrissä havaitaan kuoppa noin 600 ja 420  $\text{cm}^{-1}$ :n huippujen välissä, joka voisi vastata mittaustulosten kuoppaa 555-565 ja 430  $\text{cm}^{-1}$ :n huippujen välissä. Mitatussa spektrissä näiden huippujen välillä kuitenkin havaitaan matala piikki, jota vertailuspektrissä ei ole; siinä toisaalta 600  $\text{cm}^{-1}$ :n piikillä on matala olkapää kuopan puolella. Koska 1000 °C:n näytteessä oli XRD-mittausten perusteella  $\alpha$ -muodon lisäksi muitakin polymorfeja, voivat IR-spektrien erot selittyä tällä, jolloin 1100 °C:n spektri vastaisi paremmin puhdasta  $\alpha$ -muotoa. Koska 750  $\text{cm}^{-1}$ :ssä havaittava matala piikki katoaa tässä spektrissä, voisi se aiempien pohdintojen mukaisesti olla osoitus  $\theta$ -muodosta. Tämän alueen muutokset näkyvät selvemmin Alumina 2 ja 3 -näytteissä,

joiden IR-tuloksia on käsitelty osiossa 8.2.2.

$\alpha$ -muodon spektrin varmistamiseksi tehtiin mittausta  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n referenssinäytteelle, jonka spektri on esitetty kuvassa 8.5. Yleiseltä muodoltaan spektri vastaa  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :n Alumina 1 -näytettä, mutta siinä havaitaan myös piikki noin  $450\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Lisäksi piikki noin  $550\text{ cm}^{-1}$ :ssä on siirtynyt kohti alempia aaltolukuarvoja. Spektrille tehtiin vastaavuushaku mittaushjelmiston kirjaston spektreihin, mutta vastaavuutta  $\alpha$ -aluminaan ei löytynyt. Mittausjärjestelyissä tai laitteistossa oli mahdollisesti siis jotain, joka aiheutti havaitut poikkeavuudet referenssispektreihin. Tulosten perusteella IR:llä pystytään kuitenkin erottamaan ainakin  $\alpha$ -muoto lisääineettomassa aluminassa, koska  $\alpha$ -muotoa XRD:n perusteella sisältävien näytteiden spektrit vastaavat piikeiltään mitattua  $\alpha$ -referenssiä. Karakteristiset piikit ovat noin  $640$ ,  $560$ - $540$  ja  $495\text{ cm}^{-1}$ :ssä, mitkä nähdään kaikissa näytteissä kuvassa 8.5. Koska  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ :n näytteessä havaittava piikki  $430\text{ cm}^{-1}$ :ssä puuttuu muista näytteistä, voisi se mahdollisesti olla osoitus  $\theta$ -muodosta.

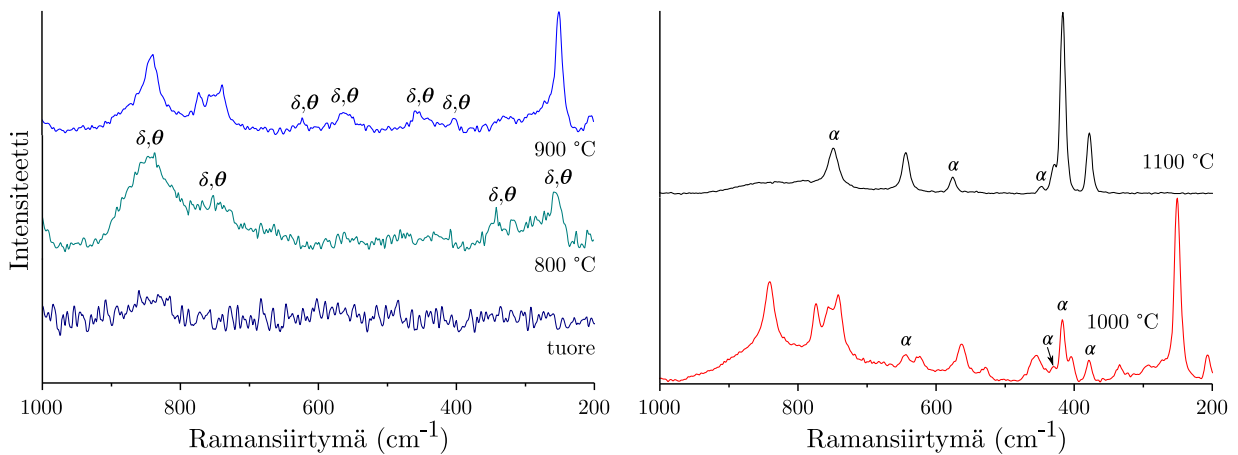


Kuva 8.5: Referenssinä käytetyn  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteen IR-spektri verrattuna Alumina 1:n  $1000$  ja  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa uuni-ikäytettyjen näytteiden spektreihin.

### 8.1.3 Raman

Alumina 1 -näytteen ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.6. Tuoreen näytteen spektri on tasainen lukuunottamatta kohinaa. Tämä vastaa Deon *et al.* (osio 5.2.1) havain- toja  $\gamma$ -aluminalle. Spektrissä voidaan kuitenkin erottaa lievästi kohonnut alue n.  $870 - 810\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Tämä kohoaminen erottuu selvemmin  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ikäytetyn näytteen

spektrissä, jossa havaitaan leveä piikki noin  $837\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Tämän lisäksi havaitaan leveä alue noin  $753\text{ cm}^{-1}$ :ssä sekä matala piikki noin  $259\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Näiden piikkien osalta spektri vastaa Deon *et al.* referenssispektriä aluminan  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoille, mitä tukee myös XRD:llä tehdyt mittaukset; itse asiassa ramanmittauksilla erot tuoreen ja  $800\text{ °C}$ :ssa ikäytetyn näytteen välillä ovat selkeämmin havaittavissa kuin XRD:llä. Spektrissä havaitaan myös piikki noin  $342\text{ cm}^{-1}$ :ssä, mitä referenssissä ei ole ja joka tasoittuu korkeammissa lämpötiloissa. Tämä voitaneen kuitenkin yhdistää myös  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoille.



Kuva 8.6: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 1 -näytteille. Eri polymorfien piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan.

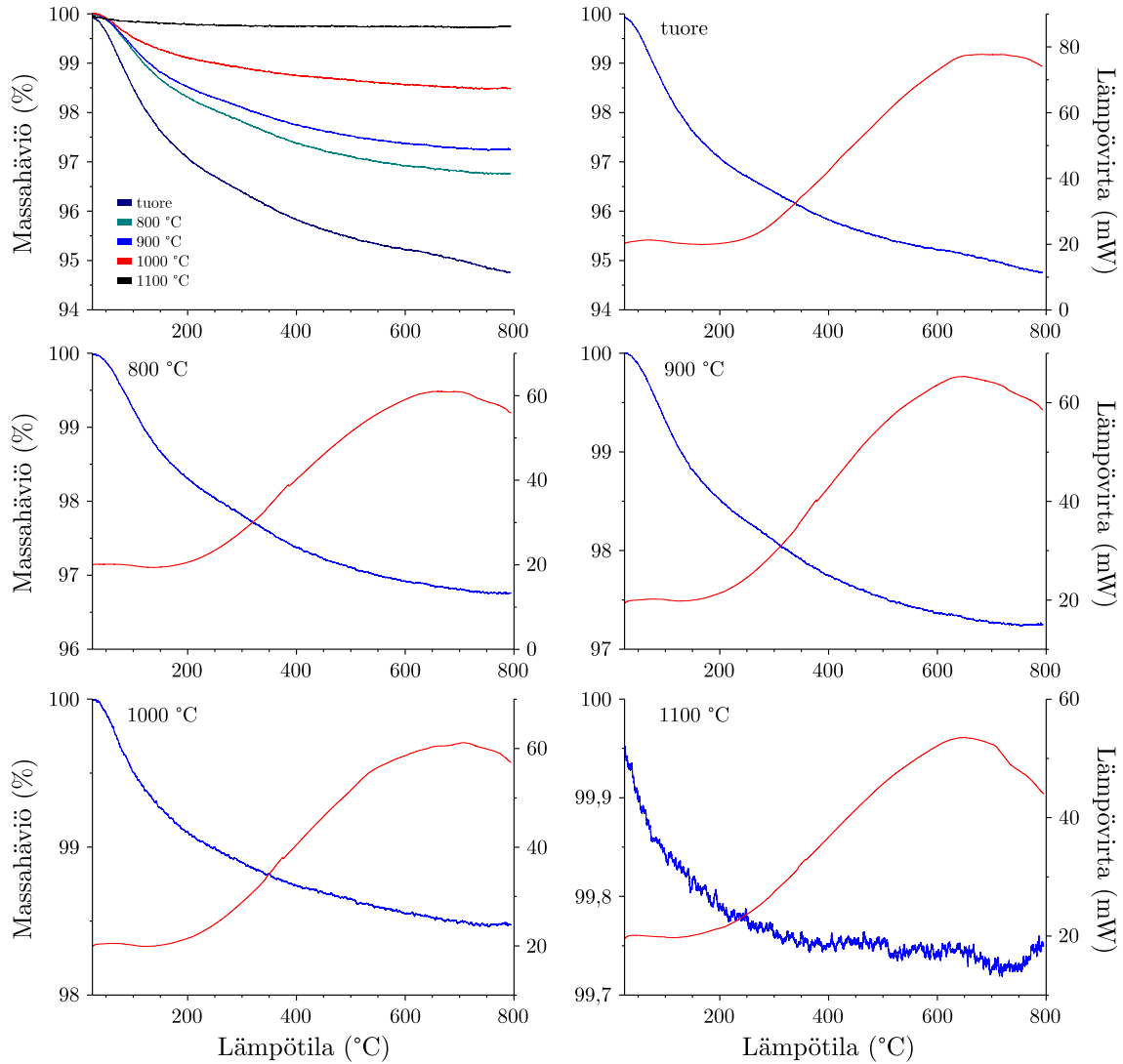
$900\text{ °C}$ :n näytteen spektrissä edellä mainitut muutokset näkyvät selvemmin.  $259\text{ cm}^{-1}$ :ssä havaittu piikki kasvaa intensiteetiltään selkeämmäksi ja sen huippukohta siirtyy noin  $252\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalle, mikä vastaa paremmin referenssiä. Lisäksi  $753\text{ cm}^{-1}$ :n piikki alkaa erkanemaan erillisiksi piikeiksi, joiden huiput ovat  $773$  ja  $740\text{ cm}^{-1}$ . Myös  $700$  ja  $400\text{ cm}^{-1}$ :n välisellä alueella on nähtävissä selvemmin piikkejä kuin alemmassa lämpötilassa, erottuvimpien piikkien ollessa  $623$ ,  $564$ ,  $459$  ja  $403\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Nämä piikit erottuvat vielä selvemmin  $1000\text{ °C}$ :n näytteen spektrissä. Lisäksi piikit  $773 - 740\text{ cm}^{-1}$ :ssä ovat erottuneet kolmeksi piikeiksi ( $774$ ,  $756$  ja  $742\text{ cm}^{-1}$ ), jotka voidaan tunnistaa myös referenssispektrissä, vaikkakaan Deo *et al.* eivät niitä ole erikseen eritelleet. Kun verrataan tuloksia XRD-mittauksiin, voisi etenkin keskialueen piikkien selkeytyminen johtua mahdollisesti enemmän  $\theta$ - kuin  $\delta$ -muodosta, jolloin ramanmittauksilla pystyttäisiin erottamaan nämä muodot toisistaan. Myös  $252\text{ cm}^{-1}$ :n piikin kasvaminen voisi olla osoitus  $\theta$ -muodon lisääntymisestä. Asian varmistamiseksi kuitenkin tarvittaisiin mittauksia puhtailla referenssimateriaaleilla.

1000 °C:n näytteessä havaitaan myös matalat piikit 644, 430, 417 ja 379  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, jotka vastaavat Deon *et al.*  $\alpha$ -muodon referenssispektriä. Piikkien intensiteetit ovat huomattavasti pienemmät kuin muiden polymorfien piikeillä, kun XRD-mittauksessa samalle näytteelle tilanne oli vastakkainen. Tämä voisi tukea aiempaa väitettä siitä, että  $\alpha$ -muotoa ei tässä lämpötilassa muodostu vielä runsaasti. 1100 °C:ssa spektri vastaa jo paremmin XRD-mittauksia, kun myös siinä havaitaan ainoastaan  $\alpha$ -muodon piikkejä, joista uusia ovat piikit 749 ja 447  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Mittausten perusteella etenkin  $\alpha$ -muodon intensiivisin 417  $\text{cm}^{-1}$ :n piikki on erotettavissa spektreistä helposti, ja sitä voidaan käyttää  $\alpha$ -muodon karakterisointiin näytteistä.

#### 8.1.4 TG/DSC

Alumina 1 -näytteille mitatut TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.7. Massahäviöiden vertailukuvasta voidaan havaita häviön pienenevän ikäytyslämpötilan kasvaessa. Koska faasimuutosten myötä aluminan sisältämien hydroksyyliyhmiä määrä vähenee, irtoaa niistä lämmittäessä vähemmän vettä, mikä selittää erot massahäviöissä.

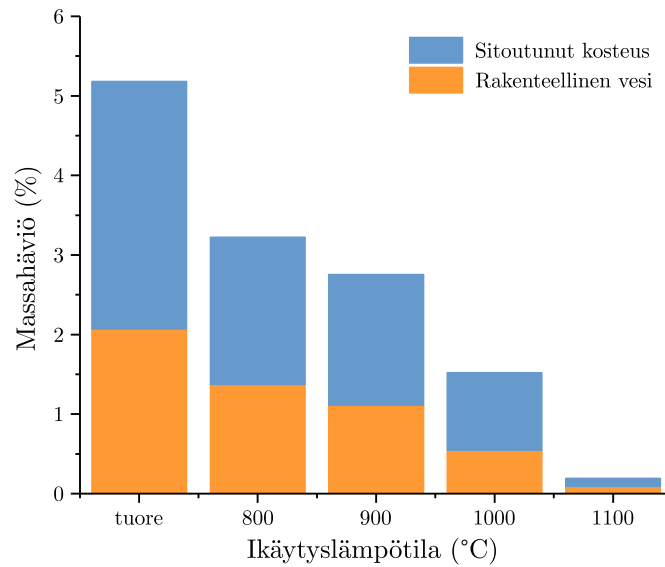
Jokaisessa TG-käyrässä havaitaan massan laskevan alussa nopeammin kuin lopussa. DTG-käyrien (ei esitetty) avulla nopeimman vaiheen katsottiin jatkuvan noin 230 °C:seen kaikilla paitsi 1100 °C:n näytteellä, jolla muutosnopeus alkoi hidastua noin 110 °C:ssa. Tämän nopeimman vaiheen arveltiin aiheutuvan näytteisiin sitoutuneen ilmankosteuden irtoamisesta, jolloin korkeammissa lämpötiloissa tapahtuva massahäviö aiheutuisi pääasiassa aineen rakenteesta irtoavasta vedestä. Näiden vaiheiden massahäviöt laskettiin TG-käyrältä DTG:tä apuna käyttäen, ja niiden lukuarvot ja lämpötila-alueet on esitetty liitteessä 1 kaikille Alumina-näytteille. Muissa tutkimuksissa kosteuden osuus on määritetty esimerkiksi nostamalla lämpötila ensin 120 °C:seen ja pitämällä se kyseissä arvossa tarpeeksi pitkään kosteuden poistamiseksi, minkä jälkeen lämpötilan nostoa on jatkettu.<sup>41</sup> Koska tämän työn mittauksissa lämpötilan nostaminen oli jatkuvaa, ovat kosteuden ja rakenteellisen veden poistuminen todennäköisesti osin päällekkäisiä, jolloin ilmankosteutta irtoaa vielä korkeammissa lämpötiloissa ja rakenteen hydroksyyliyhmiä alkavat poistua jo alhaisemmissa lämpötiloissa. Esimerkiksi osion 5.2.1 mukaan  $\alpha$ -muoto ei enää sisällä OH-ryhmiä, mutta 1100 °C:n näytteen mittauksissa havaitaan suurimpien massamuutosten loppuvan vasta noin 400 °C:ssa. Yli 600 °C:ssa havaittava pieni lasku ja



Kuva 8.7: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 1 -näytteille.

nousu aiheutuivat huuhtelukaasun nosteen muutoksesta, jota ei täysin voida korreloida laitteen kalibroinnin sekä pohjaviivavähennyksen avulla. Sama ilmiö havaittiin myös muissa näytteissä, joissa massan kokonaisuutokset olivat vähäisiä.

Eri vaiheiden massahäviöt on esitetty diagrammissa 8.8 jokaiselle näytteelle. Diagrammista havaitaan sekä kosteuden että rakenteellisen veden osuuden vähenevän ikäytyslämpötilan kasvaessa, joten myös aineen kyky sitoa ilmankosteutta heikentyy faasimuotosten myötä (olettaen säilytysolosuhteiden pysyneen näytteiden välillä samanlaisina). 800 ja 900 °C:n näytteissä ero rakenteellisen veden määrässä oli alle puoli prosenttiyksikköä. Tämä tukee aikaisempia tuloksia, joissa näiden näytteiden väliset eroavuudet olivat vähäisiä.



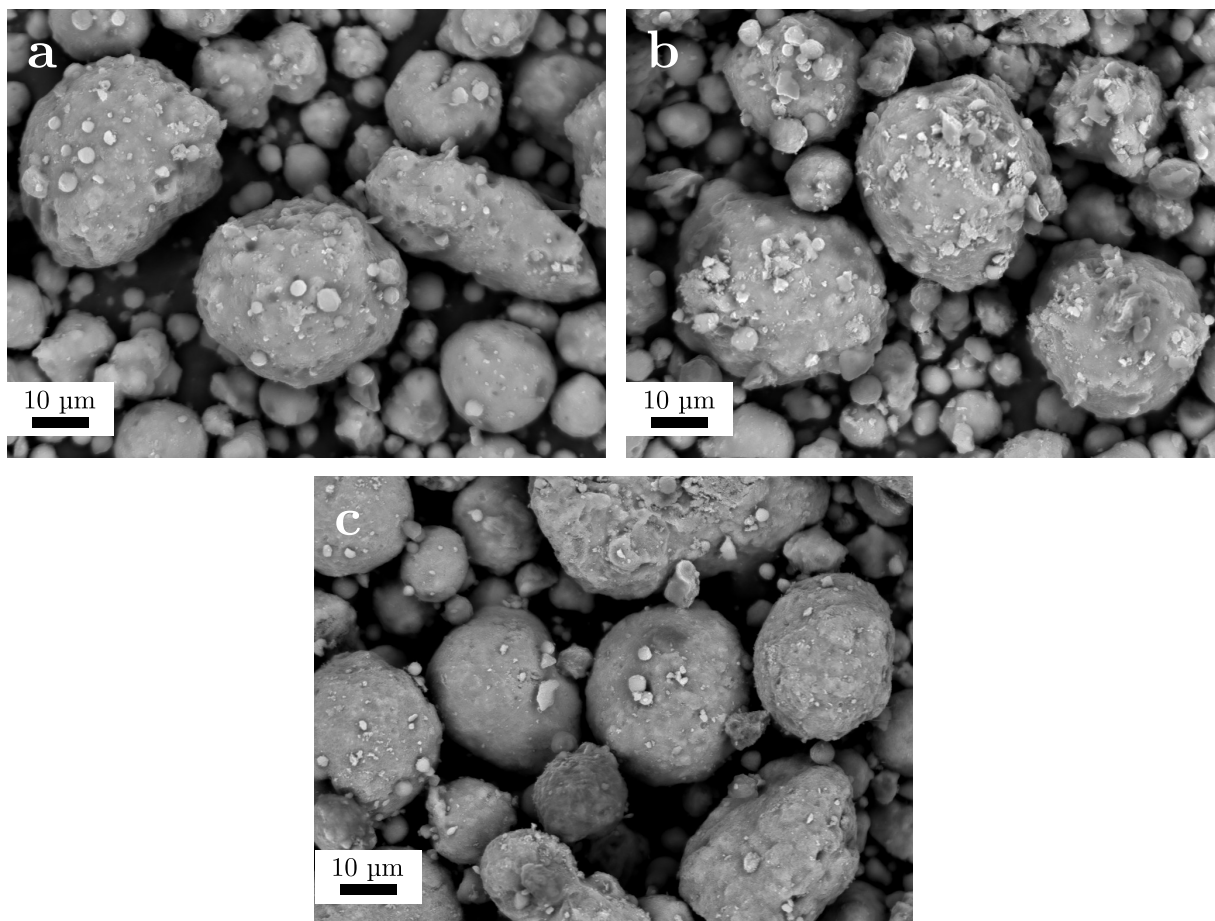
Kuva 8.8: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet Alumina 1 -näytteissä.

### 8.1.5 SEM

Alumina 1:stä otettiin SEM-kuvat tuoreesta sekä 900 ja 1100 °C:ssa ikäytetyistä näytteistä. Kuvassa 8.9 nähdään näytteiden sisältämiä partikkeleja. Jokainen näyte sisälsi erikokoisia partikkeleja, joiden koot vaihtelivat alle yhdestä mikrometrinä muutamaan kymmeneen mikrometriin. Näytteiden ikäyttäminen ei ole havaittavasti aiheuttanut muutoksia partikkelien koossa: pienet partikkelit eivät ole sulautuneet yhteen, eivätkä suurimmat partikkelit ole lohjonneet pienemmiksi. Eroja näytteiden välillä voidaan havaita suurten partikkelien pinnoilla olevissa pienemmissä partikkeleissa, jotka ikäytyksen myötä vaikuttavat menettävän pyöreyytään ja tulevan reunoiltaan terävemmiksi. Rosoisimmat partikkelit havaitaan 900 °C:n näytteessä, joten partikkelien ulkomuodolla voi olla myös näytteiden sisäistä vaihtelua ja kuvauskohtaa muuttamalla oltaisiin voitu havaita pyöreämpiä partikkeleita myös ikäytetyissä näytteissä ja rosoisia tuoreessa näytteessä.

Näytteiden yksittäisiä kiteitä on kuvattu lähempää kuvassa 8.10. Tuoreessa näytteessä kide näyttää sileäpintaiselta lukuunottamatta partikkeleita, tummia kuoppia sekä suurempia kumpuja. 900 °C:n näytteen kiteessä voidaan sileän pinnan lisäksi havaita yhtenäisiä alueita, jotka kuvassa vaikuttavat karkeapintaisilta. 1100 °C:n näytteen kiteessä samankaltaista

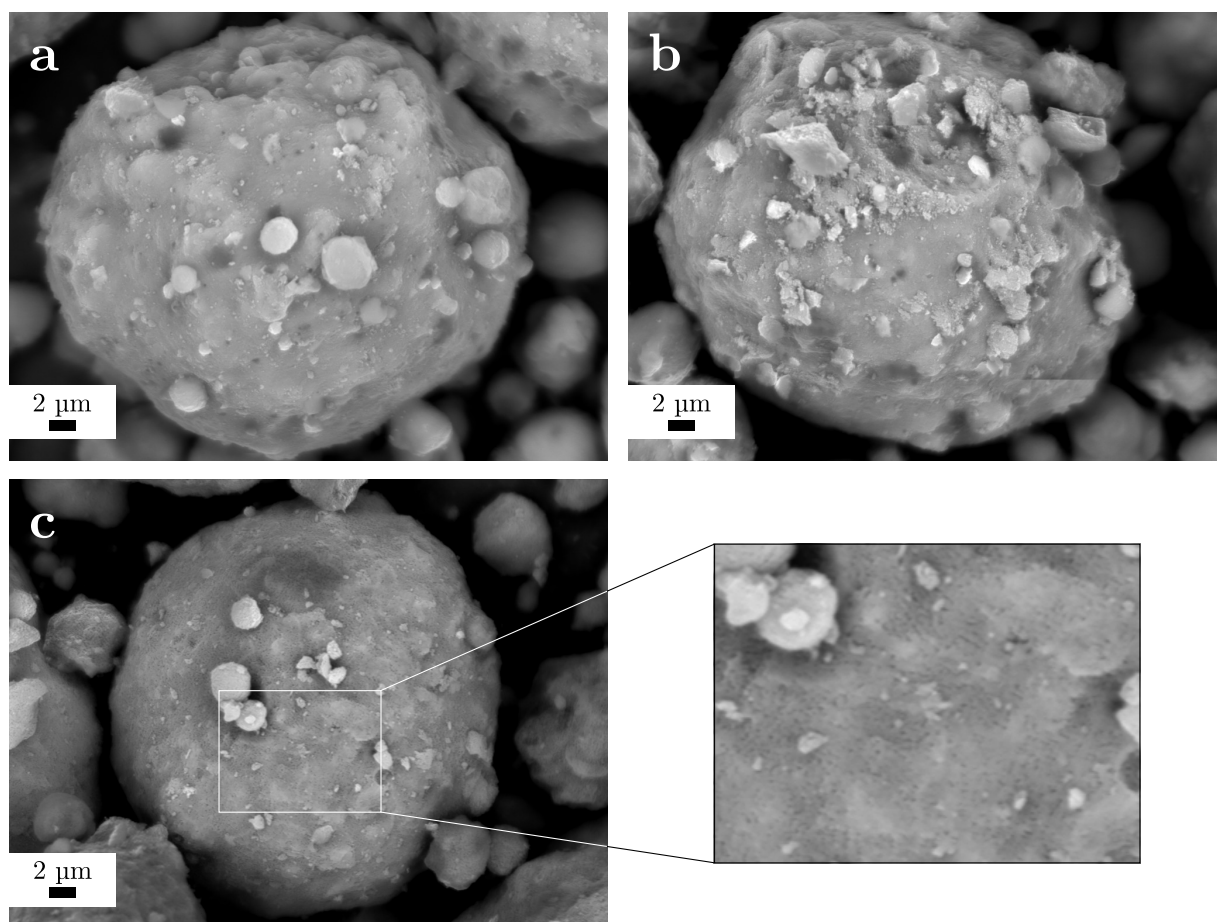




Kuva 8.9: SEM-kuvat Alumina 1 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) tuore näyte, (b) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (c) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

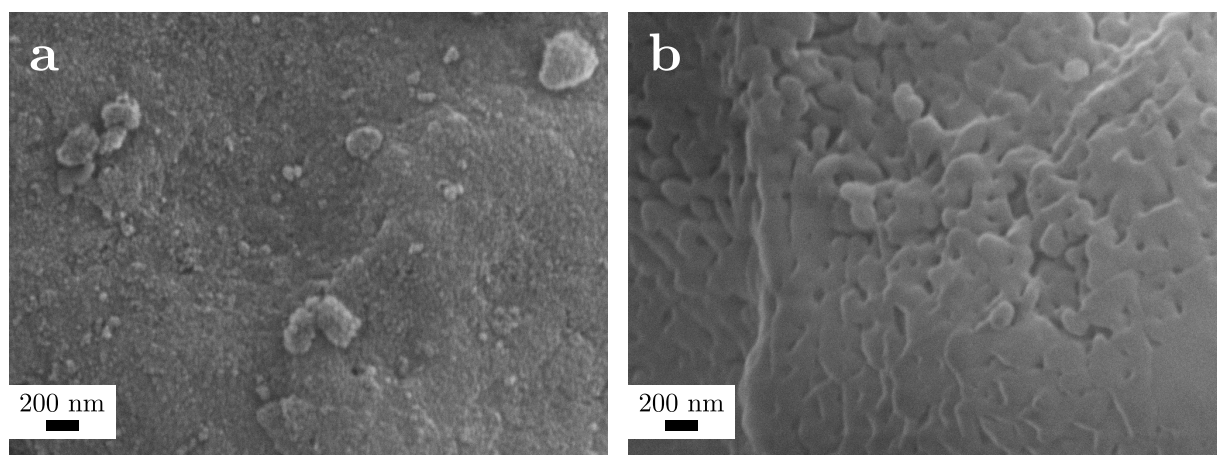
karkeapintaista aluetta ei havaita, mutta vaikka kide vaikuttaa pinnaltaan tasaiselta, lähempää tarkasteltaessa siinä voidaan havaita runsaasti tummia pisteitä, jotka viittaavat pinnan huokosiin. Kuvien perusteella tuoreen näytteen kiteet olisivat pinnaltaan sileimpiä ja näin ollen ominaispinta-alaltaan vähäisimpiä. Ikäytyksen myötä materiaalin ominaispinta-alan kuitenkin vähenee ja XRD-tulosten perusteella etenkin 1100 °C:n näyte on kokonaan  $\alpha$ -muotoa, jonka ominaispinta-ala on vähäinen.

Kuvassa 8.11 on esitetty lähikuvat partikkeliin pinnoilta parhaalla saavutetulla suurennoksella. Tällä suurennoksella voidaan 1100 °C:n näytteessä havaita huokosia, joista nähtiin viitteitä jo kuvassa 8.10. Kide on muilta osin sileäpintaista. Samanlaisia huokosia ei havaita tuoreen näytteen kuvassa, mutta partikkelin pinta on tällä suurennoksella paljon rosoisempi kuin aiemmissa kuvissa. On siis todennäköistä, että tuoreessa näytteessä huokosten koko on hyvin pieni, mikä takaa materiaalille suuren ominaispinta-alan ja jotka voitaisiin nähdä paremmalla erotuskyvyllä. Ikäytetyssä näytteessä huokosten halkaisijat



Kuva 8.10: SEM-kuvat Alumina 1 -näytteiden yksittäisistä partikkeleista: (a) tuore näyte, (b) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (c) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

ovat kuvan perusteella kymmeniä ja jopa yli 100 nanometriä, mikä tekee niistä verrattain suuria: esimerkiksi osiossa 5.5.1 esitellyssä Alphonsen ja Fauren tutkimuksessa laskettiin BET-tuloksista huokosten kokojakaumia, joissa aluminan huokokset olivat keskimäärin noin 15 nm leveitä. Mittausten perusteella kuvassa 8.10 nähtävä rosoisuus 900 °C:n näytteessä voisi olla osoitus huokoskoon kasvusta näillä alueilla, mikä XRD-tulosten perusteella voisi johtua  $\delta$ - ja  $\theta$ -polymorfeista. Sileillä pinnoilla olisi tällöin oletettavasti pieniä huokosia, mutta laitteiston erotuskyky ei riitä niiden havaitsemiseen.



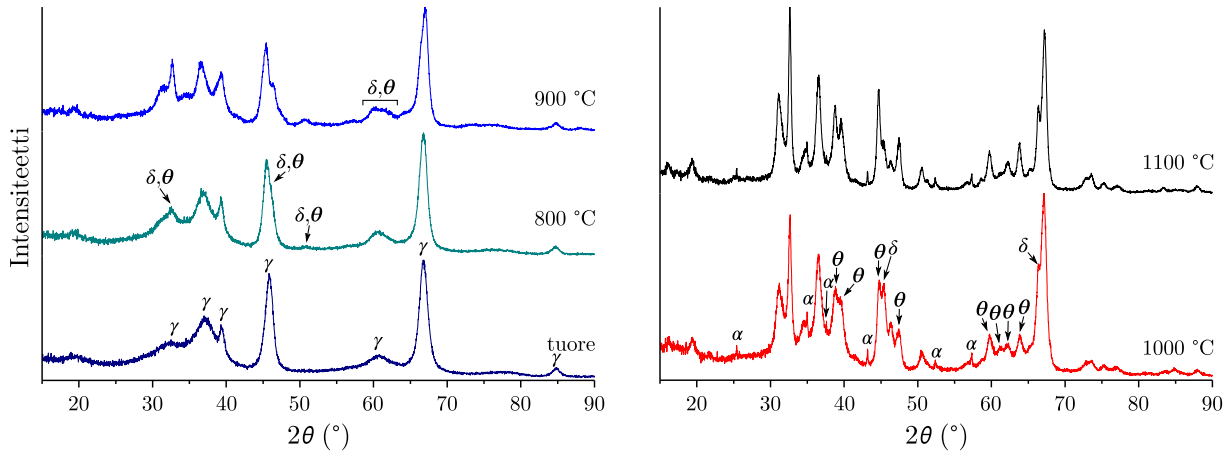
Kuva 8.11: SEM-kuvat Alumina 1 -näytteiden yksittäisten partikkelien pinnalta:  
(a) tuore näyte, (b) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

## 8.2 Alumiinioksidi La-lisäyksellä

### 8.2.1 XRD

Vähemmän lantaania sisältävän Alumina 3:n diffraktiokuvio on esitetty kuvassa 8.12. Tuoreen näytteen diffraktiokuva vastaa heijastuksiltaan Alumina 1:tä, mutta piikit 45,8 ja 66,8°:ssa ovat intensiteetiltään korkeampia suhteessa muihin piikkeihin. Alumina 1:n vastaaviin piikkeihin verrattuna piikit ovat myös kapeampia, mikä viittaa suurempaan keskimääräiseen kidekokoon ja/tai kiteisyyteen. Koska ylimääräisiä piikkejä ei havaita, näyte on tulosten perusteella  $\gamma$ -muotoa, mutta mahdollisesti kiteisempää kuin Alumina 1:ssä. 800 °C:ssa ikäytetyllä näytteellä havaitaan samoja muutoksia kuin puhtaalla aluminalla, eli piikin muodostuminen 32,6°:ssa, olkapää 46,0°:ssa ja pieni kumpu 50,7°:ssa. Vielä 900 °C:ssakaan La-lisäyksen ei havaita ehkäisevän faasimuutoksia, vaan XRD-kuvio on suurimmaksi osaksi samanlainen kuin puhtaalla aluminalla sisältäen ainakin  $\delta$ -muotoa. Alueella noin 59 - 65°:ssa voidaan nähdä myös pieniä muutoksia, jotka voisivat aiheutua  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoista.

1000 °C:ssa ikäytetyllä näytteellä havaitaan  $\alpha$ -muodon teräviä piikkejä 25,4, 35,0, 43,2, 52,4 ja 57,3°:ssa, mutta niiden intensiteetit jäävät huomattavasti matalammaksi kuin Alumina 1 -näytteessä, niiden erottuessa vain heikosti pohjaviivasta. Piikit 59,8, 61,3 ja 66,3°:ssa yhdistettiin Alumina 1:ssä  $\alpha$ -muotoon, mutta tässä ne ovat todennäköisemmin peräisin  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodoista: nämä piikit eivät ole puhtaassa aluminassa  $\alpha$ -muodon

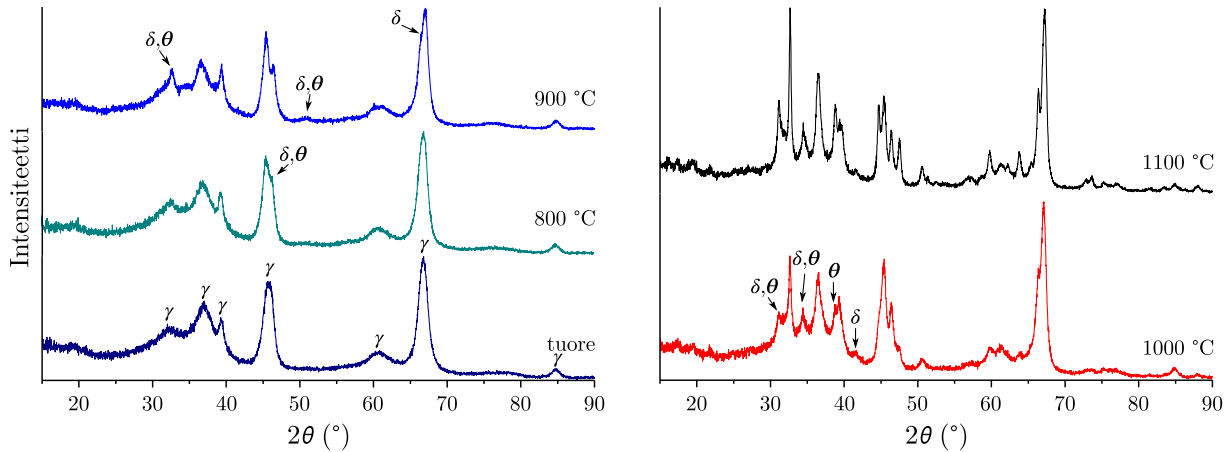


Kuva 8.12: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 3 -näytteille. Eri polymorfien piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan.

intensiivisimpiä piikkejä, mutta tässä näytteessä ne erottuvat muita  $\alpha$ -muodon piikkejä selvemmin. Muut muutokset tässä lämpötilassa ovat vastaavia sekä La-lisäyksen kanssa että ilman, minkä perusteella näytteen voidaan katsoa sisältäneen pääosin  $\theta$ -muotoa. 1100 °C:ssa näytteen diffraktiokuvio vastaa hyvin alemman lämpötilan kuviota, suurimpien muutosten ollessa  $\theta$ -muodon piikkien terävöityminen.  $\alpha$ -muodon piikeissä muutosta ei tapahdu, joten näytteen La-pitoisuus pystyi ehkäisemään  $\alpha$ -muodon muodostumista korkeissakin lämpötiloissa, mutta lisäys ei kuitenkaan ole riittävä estämään sitä kokonaan.

Enemmän lantaania sisältävän Alumina 2 -näytteen diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.13. Diffraktiokuvio tuoreella näytteellä vastaa enemmän Alumina 1:n kuviota kuin mitä se vastasi Alumina 3:lla. Esimerkiksi korkeimpien piikkien suhteelliset intensiteetit ovat vain vähän suuremmat kuin Alumina 1:ssä, mutta toisaalta leveydeltään ne vastaavat enemmän Alumina 3:n piikkejä. 800 °C:ssa voidaan havaita  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotojen piikki 46,2°:ssa. Alumina 3 -näytteessä havaitut muut piikit havaitaan Alumina 2:ssa vasta 900 °C:ssa. Tässä lämpötilassa havaitaan myös olkapää 66,4°:ssa, joka Alumina 3:lla havaittiin korkeammassa lämpötilassa. Tämä aiheutuu todennäköisimmin  $\delta$ -muodosta, mikä tukee aikaisempaa johtopäätöstä siitä, että se ei Alumina 3:ssa ole  $\alpha$ -muodon piikki.

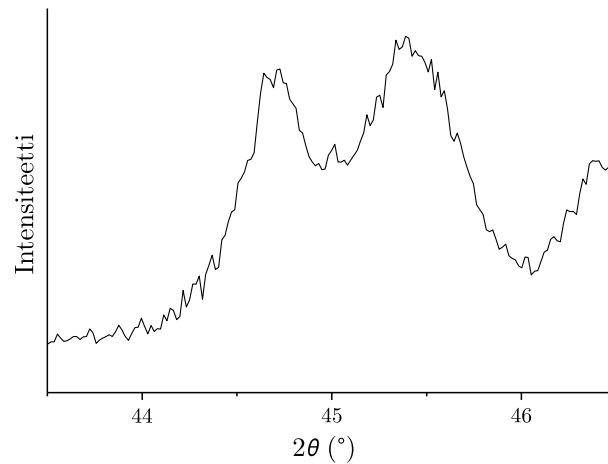
1000 °C:ssa havaitaan suuremman La-pitoisuuden vaikutus vielä selkeämmin, kun  $\alpha$ -muodon piikit puuttuvat XRD-kuviosta kokonaan. Piikki 66,4°:ssa terävöityy diffraktiokuviossa omaksi piikikseen, mutta muiden  $\alpha$ -muodon piikkien puuttuessa se kuuluneen yhä  $\delta$ -muodolle. Kuviossa havaitaan uudet piikit 31,2, 34,4, 38,8, 47,5 ja 63,8 ja 73,4°:ssa.



Kuva 8.13: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 2 -näytteille. Eri polymorfien piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan.

Tämän lisäksi verrattuna alemman lämpötilan diffraktiokuvaan erottuvat piikit 41,6, 59,7 ja 61,3°:ssa paremmin. Piikit sopivat sekä  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotoihin lukuunottamatta 41,6°:n piikkiä, joka löytyy vain  $\delta$ -muodon referenssistä. Piikki löytyy myös 1100 °C:n diffraktiokuvioista, minkä perusteella kyseinen polymorfi säilyisi ainakin 1100 °C:seen asti näytteissä. Piikki voi myös yksinkertaisesti puuttua käytetyn  $\theta$ -muodon referenssistä, vaikka se kyseisessä muodossa esiintyisikin.

$\alpha$ -muodon piikkejä ei havaita edes 1100 °C:ssa, joten näytteen La-pitoisuus ehkäisee ikääntymistä korkeissakin lämpötiloissa. Näytteessä havaitaan silti muutoksia: esimerkiksi 38,8, 44,7, 62,3 ja 63,8°:ssa olevat piikit tulevat näkyviin selkeämmin vasta tässä lämpötilassa, kun muilla näytteillä ne näkyivät jo 1000 °C:ssa. Nämä piikit ovat intensiivisemmät  $\theta$ - kuin  $\delta$ -muodon referenssissä, joten ne voisivat olla osoitus kyseisen muodon suuremmasta osuudesta, mutta esimerkiksi  $\delta$ -muodon piikki 45,4°:ssa erottuu vielä selvästi. 1100 °C:n XRD-kuviossa on havaittavissa myös pieni piikki noin 45°:ssa kahden aluminan piikin välissä, jota muilla näytteillä ei havaita. Piikki on esitetty tarkemmin kuvassa 8.14. Tämä voisi mahdollisesti johtua  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ :sta, mikä vastaisi osiossa 5.5.1 esitettyjä tuloksia. Referenssin (ICDD 00-033-0699, Ropp ja Libowitz<sup>136</sup>) piikki osuisi kyseisen piikin kohdalle, mutta muita referenssin piikkejä ei erotu mitatusta diffraktiokuvioista. Piikki aiheutuu siis todennäköisimmin diffraktiokuvion kohinasta, mikä nähdään myös vertaamalla piikin korkeutta muun kohinan tasoon. Diffraktiokuvion perusteella lantaani ei siis reagoi alumiinioksidin kanssa muodostaen kiteisiä yhdisteitä, joiden pitoisuus näytteessä ylittäisi havaitsemisrajan.

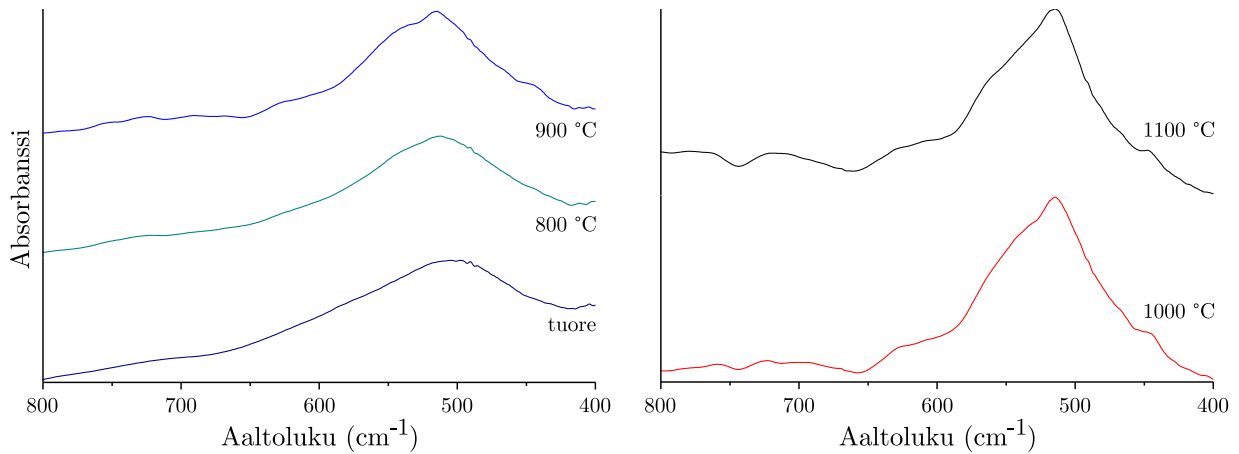


Kuva 8.14: Lähikuva piikistä 45°:ssa Alumina 2:n 1100 °C -näytteen diffraktiokuviossa.

## 8.2.2 IR

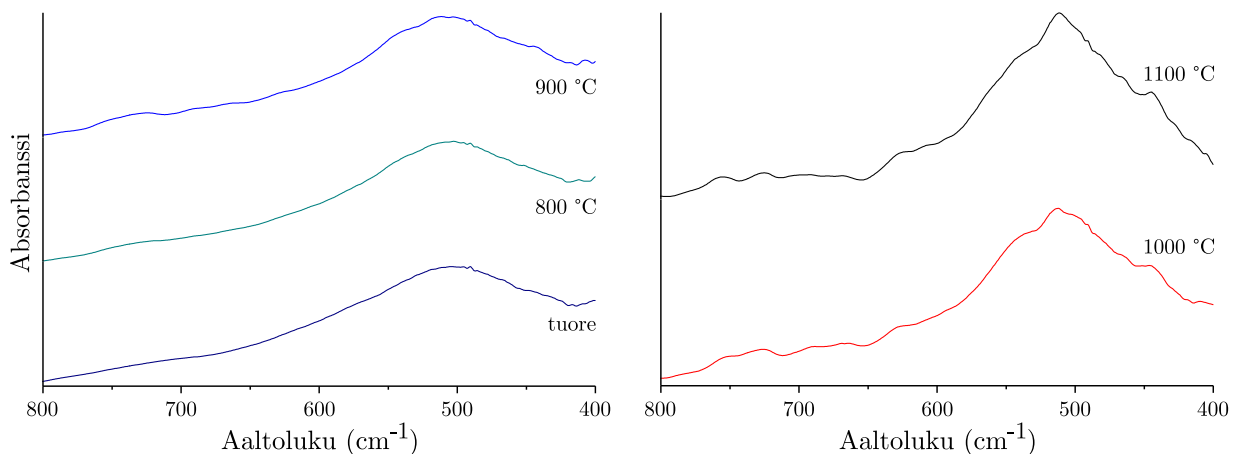
Alumina 3:n IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.15. Tuoreen näytteen spektri vastaa Alumina 1:n vastaavaa spektriä, mutta 800 °C:n spektrissä havaitaan piikin terävöityminen noin  $510\text{ cm}^{-1}$ :ssä, mikä näkyy selvemmin korkeammissa lämpötiloissa. Vaikka spektrit eivät vastaa Alumina 1:n tavoin Boumazan *et al.* spektrejä täydellisesti, nähdään heidän mittauksissaan  $\theta$ -muodolle noin  $560\text{ cm}^{-1}$ :ssä leveä ja terävä piikki, joka voisi vastata tätä piikkiä. Alumina 1 -näytteessä tätä piikkiä ei havaita, mutta toisaalta  $\alpha$ -muodon muodostuminen saattaa estää sen havaitsemisen. Koska Alumina 2:ssa  $\alpha$ -muotoa muodostui XRD:n perusteella vain vähän ja  $\theta$ :n osuus oli suuri korkeissa lämpötiloissa, on se nyt todennäköisesti tunnistettavissa spektristä. Tulokset tukevat XRD-tulosten perusteella tehtyä johtopäätöstä siitä, että 1000 °C:sta alkaen näyte sisältää pääosin aluminan  $\theta$ -muotoa. Tämä muoto alkaa IR-tulosten perusteella muodostumaan jo 800 °C:ssa.  $\alpha$ -muodosta aiheutuvia piikkejä ei spektrissä havaita, mikä johtunee sen vähäisestä määrästä näytteessä.

IR-spektrit Alumina 2:lle on esitetty kuvassa 8.16. Spektrien muoto on samankaltainen kuin Alumina 3:lla, mutta terävä huippu ei nouse 1000 ja 1100 °C:n näytteissä yhtä voimakkaasti, ja ensimmäiset viitteet sen muodostumisesta nähdään vasta 900 °C:ssa. Tämä vastaa XRD:llä tehtyjä havaintoja, joissa Alumina 3:lla 800 °C:ssa havaitut piikit esiintyivät Alumina 2:ssa vasta 900 °C:ssa. IR-tulosten perusteella Alumina 2:n suurempi



Kuva 8.15: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 3 -näytteille.

La-pitoisuus ehkäisee myös  $\theta$ -muodon muodostumista korkeissa lämpötiloissa Alumina 3:n pitoisuutta paremmin.

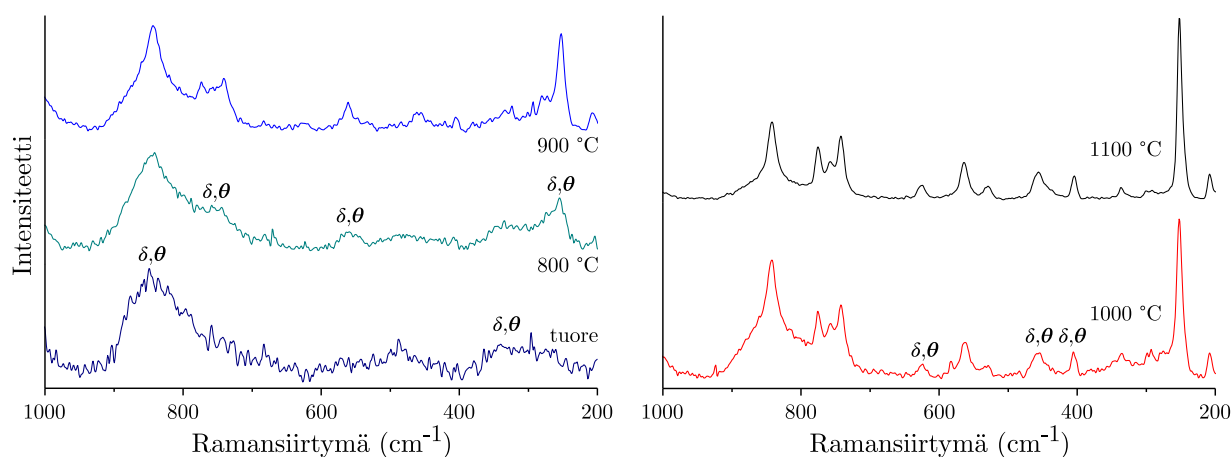


Kuva 8.16: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 2 -näytteille.

### 8.2.3 Raman

Vähemmän lantaania sisältävän Alumina 3 -näytteen ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.17. Kun tarkastellaan tuoretta näytettä, havaitaan sen spektrissä piikkejä, joita tuoreessa Alumina 1 -näytteessä ei ollut. Spektri muistuttaakin enemmän 800 °C:ssa ikäytetyn Alumina 1:n spektriä, mutta leveä alue noin 750 cm<sup>-1</sup>:ssä ei erotu yhtä selvästi erillään noin 840 cm<sup>-1</sup>:n leveästä piikistä. Lisäksi alueet 600 - 400 ja 400 - 200 cm<sup>-1</sup>:ssä

muodostavat leveät, kohonneet vyöt, jotka eivät vastaa Alumina 1 -näytteen spektriä: etenkin jälkimmäisellä alueella ei havaita piikkejä samoissa kohdissa kuin Alumina 1:ssä. Spektri voisi mahdollisesti selittyä sillä, että lantaanilisäyksen vuoksi näytteessä on jo tuoreena  $\delta$ - ja mahdollisesti  $\theta$ -muotoa, mutta erot Alumina 1:n 800 °C -spektriin johtuisivat niiden vähäisestä määrästä. XRD-mittauksissa ei kuitenkaan havaittu selviä viitteitä näistä muodoista, mutta toisaalta Alumina 1:n kohdalla ramanmittauksen havaittiin olevan herkempi menetelmä havaitsemaan ensimmäiset muutokset  $\gamma$ -muodosta muihin polymorfeihin. Havaitut piikit voisivat aiheutua myös lantaanista, mutta sen vähäisen osuuden vuoksi se on epätodennäköistä.



Kuva 8.17: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 3 -näytteille.

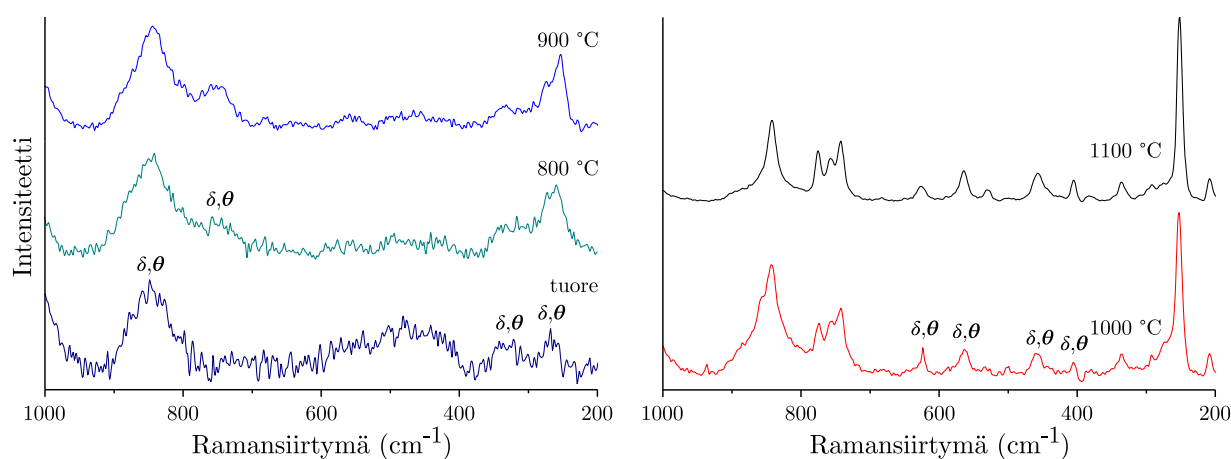
800 °C:n näytteessä  $\delta$ - ja  $\theta$ -muodon piikit alkavat erottumaan selkeämmin. 550  $\text{cm}^{-1}$ :ssä havaittava piikki on selkeämpi kuin Alumina 1:ssä, mutta esimerkiksi alue 750  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ei erotu yhtä selvästi, mikä voisi mahdollisesti selittyä  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotojen erilaisilla suhteilla näytteissä. 900 °C:ssa faasimuutoksista aiheutuvia piikkejä havaitaan lisää, mutta piikki 260  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ei ole suhteellisesti yhtä intensiivinen kuin Alumina 1:ssä, mikä voisi mahdollisesti osoittaa  $\theta$ -muodon osuuden olevan vähäisempi aikaisempien johtopäätösten perusteella.

1000 ja 1100 °C:ssa spektrit ovat samanlaiset piikkien osalta ja muistuttavat Alumina 1:n 1000 °C:n spektriä lukuunottamatta  $\alpha$ -muodon piikkien puuttumista. Koska XRD:llä tämän muodon piikit havaittiin, Raman-mittaukset eivät ole tulosten perusteella yhtä herkkiä havaitsemaan sitä.  $\alpha$ -muodon kiteisyydestä johtuen sen erottuvuus amorfisesta näytteestä on XRD:llä huomattavasti parempi, kun taas



Ramanilla nähdään selvemmin erot amorfisten polymorfien, etenkin  $\gamma$ - ja  $\delta$ -muodon, välillä.

Alumina 2 -näytteen eli enemmän lantaania sisältävän aluminan ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.17. Tuoreen sekä 800 ja 900 °C:n spektrit vastaavat suurimmaksi osaksi Alumina 3:n spektrejä. Tuoreessa näytteessä piikki 260  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ja vyö 600-400  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ovat suhteellisesti intensiivisempiä verrattuna 850  $\text{cm}^{-1}$ :n piikkiin, mutta alue 750  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ei ole noussut yhtä selvästi. 800 ja 900 °C:ssa ei havaita erottuvia piikkejä 600 - 400  $\text{cm}^{-1}$ :ssä toisin kuin Alumina 3:ssa, ja alue 750  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ei ole alkanut eriytymään omiksi piikeikseen. Tämä tukee XRD:llä tehtyjä havaintoja, joissa faasimuutokset olivat vähäisempiä kuin muilla aluminanäytteillä. 1000 ja 1100 °C:ssa spektrit vastaavat Alumina 3:n spektrejä eikä  $\alpha$ -muotoa havaita, mikä oli XRD-tulosten perusteella odotettavissa.

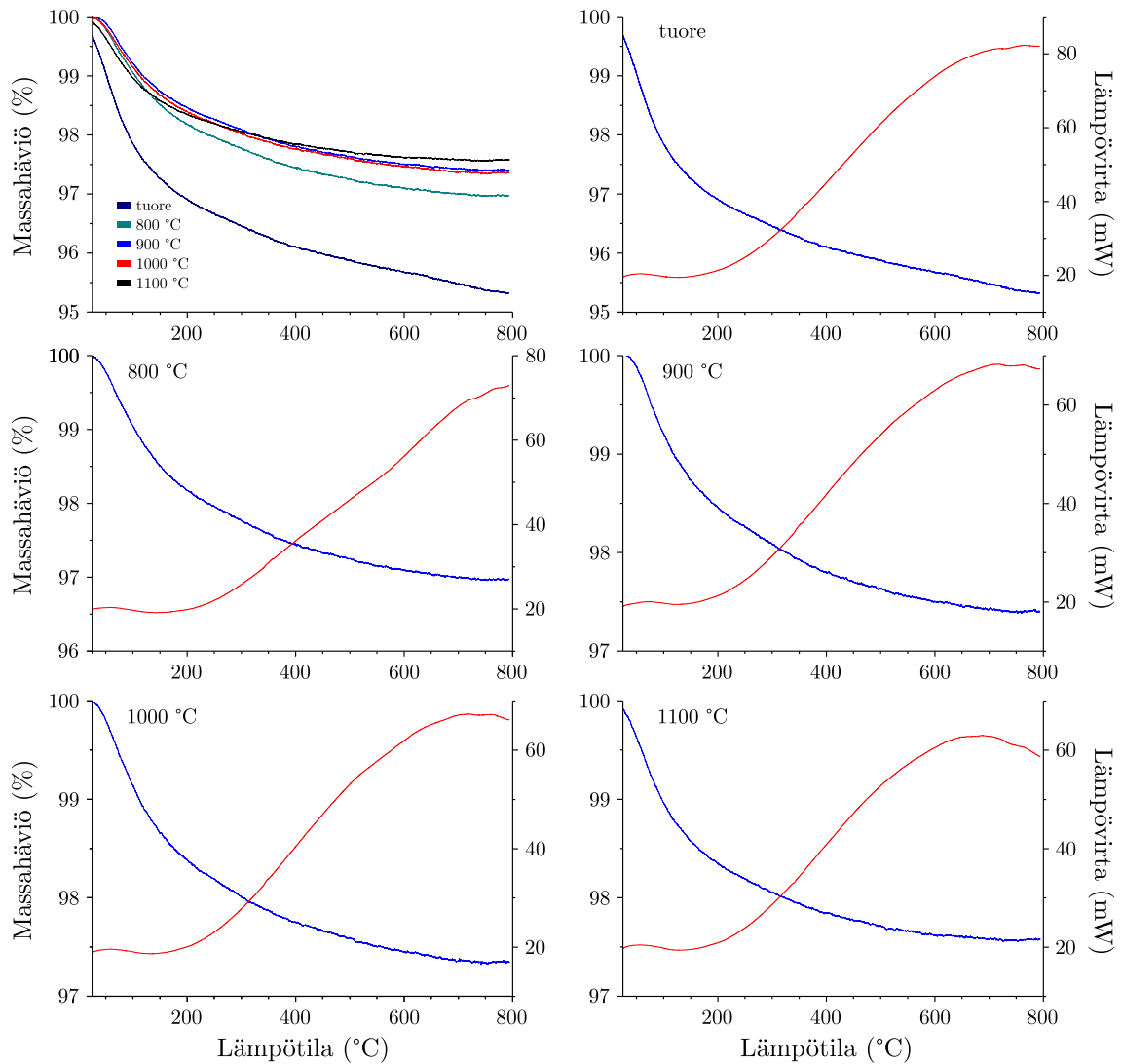


Kuva 8.18: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 2 -näytteille.

## 8.2.4 TG/DSC

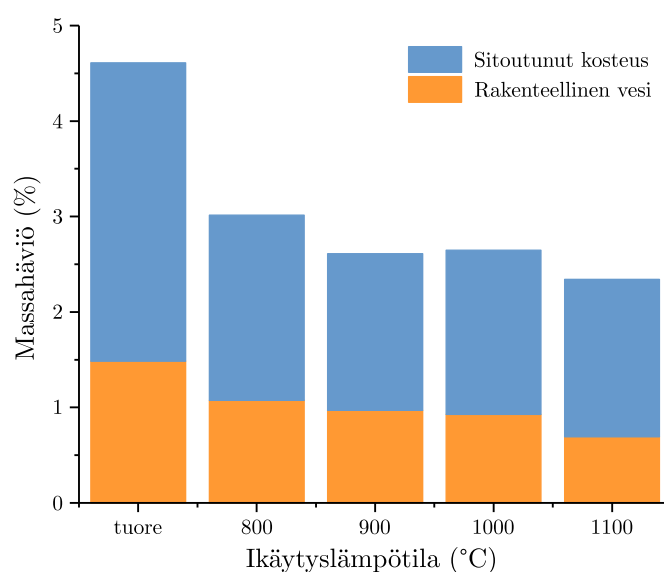
Alumina 3 -näytteen TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.19. TG-käyrien vertailukuvasta havaitaan ikäytettyjen näytteiden massan laskevan noin 2 - 3 % koko mittausalueella, joten materiaalissa olevan veden määrä pysyy lähes samanlaisena kaikissa ikäytyslämpötiloissa. XRD-tulokset tukevat tätä havaintoa, koska vähän vettä sitovan  $\alpha$ -muodon muodostuminen korkeissakin lämpötiloissa oli vähäistä. Irtoavan veden määrä on lähes samansuuruinen kuin Alumina 1:n 800 ja 900 °C -ikäytyksissä, mikä myös viittaa Alumina

3:n säilyttävän ominaisuutensa myös korkeissa ikäytyslämpötiloissa. Tuoreessa näytteessä massahäviö on lähes viisi prosenttia, joka vastaa tuoreen Alumina 1:n massahäviötä.



Kuva 8.19: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 3 -näytteille.

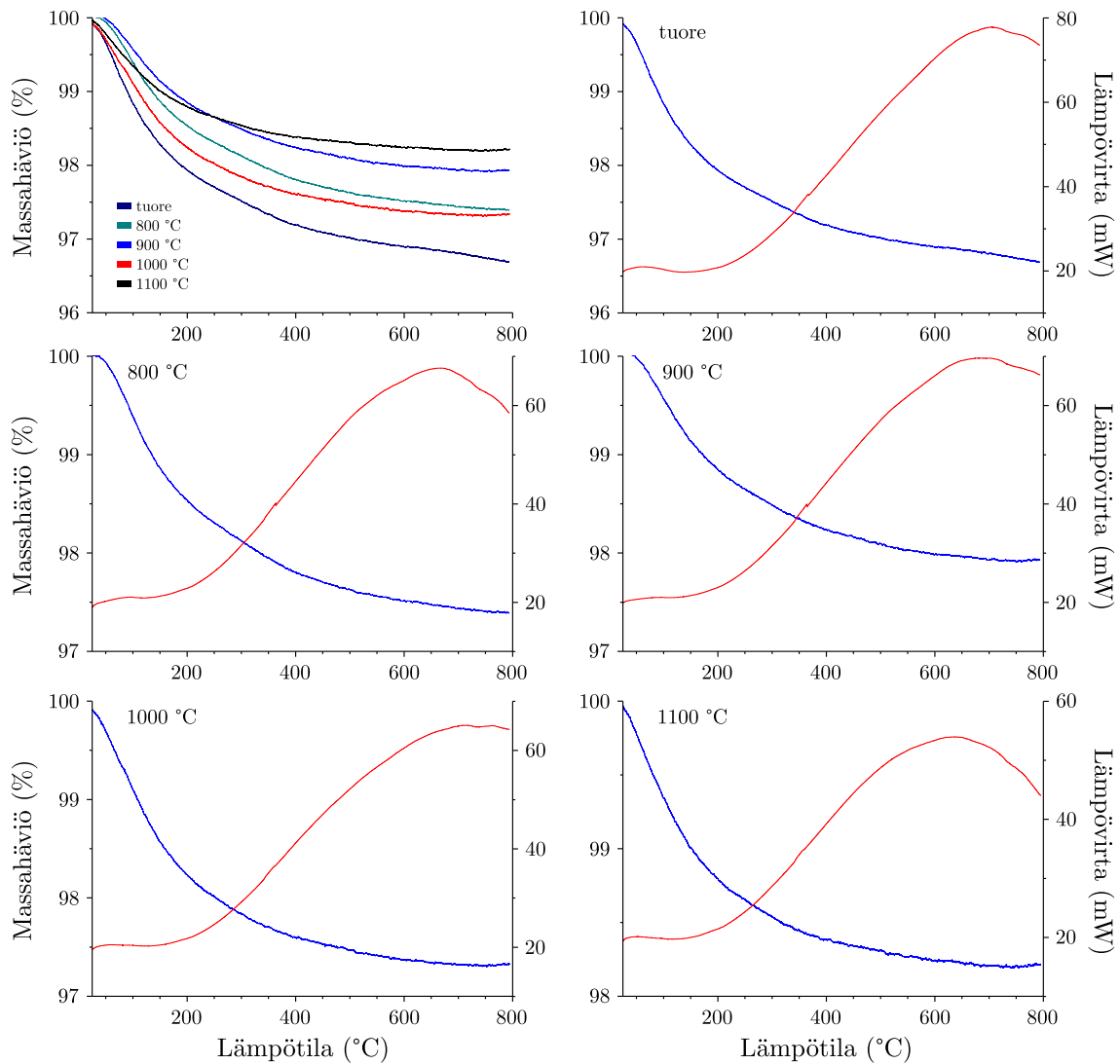
Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden osuudet näytteissä on esitetty kuvassa 8.20. Diagrammista huomataan tuoreen näytteen rakenteellisen veden osuuden olevan lähempänä ikäytettyjen näytteiden vastaavaa osuutta kuin kokonaismassahäviön. Rakenteellisen veden määrä tuoreessa näytteessä on myös vähäisempi kuin Alumina 1:ssä, vaikka kokonaismuutokset vastasivat toisiaan. Kokonaishäviö 1000 °C:ssa oli suurempi kuin 900 °C:ssa, mutta diagrammissa rakenteellisen veden osuus on suurempi 900 °C:ssa. Muutosten ollessa hyvin lähellä toisiaan, voivat mahdolliset eroavuudet johtua myös mittauksen epävarmuuslähteistä.



Kuva 8.20: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet Alumina 3 -näytteissä.

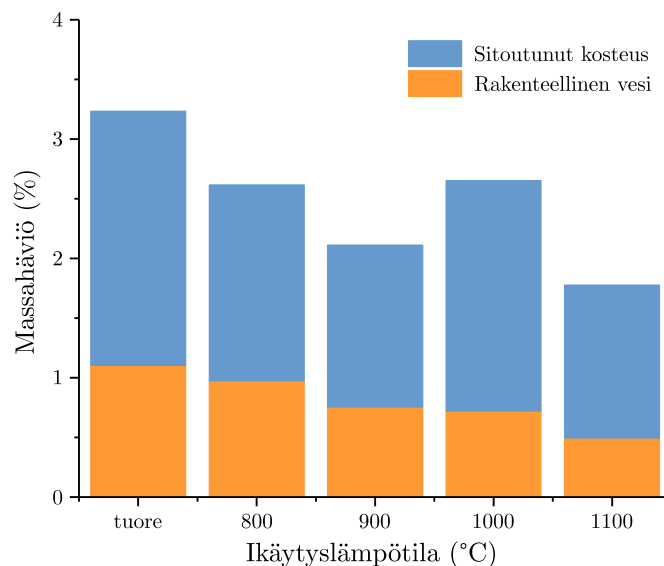
Alumina 2:n TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.21. Verrattuna Alumina 3:een, on tässä TG-käyrien eroavaisuudet eri ikäytysten välillä suuremmat. Tuoreella näytteellä massahäviö on vähäisempi kuin Alumina 1:llä ja 3:lla, vaikka XRD-tulosten perusteella alumina on  $\gamma$ -muotoa. Myös ikäytetyissä näytteissä massahäviö on vähäisempi kuin Alumina 3:lla, vaikka esimerkiksi  $\alpha$ -muotoa ei XRD:n perusteella Alumina 2:ssa muodostu. Suurempi lantaanipitoisuus voi vaikuttaa aluminan rakenteeseen vähentäen siinä olevia hydroksidipaikkoja, jolloin vettä ei ole rakenteessa yhtä paljon. Tämä voi myös vaikuttaa materiaalin ominaispinta-alaan vähentäen sitä. Lantaani myös sitoo itse vesimolekyylejä koordinaatiopiirilleen, joten materiaalin sisältämä vesi ei välttämättä irtoa täysin mittauslämpötilassa.<sup>137</sup> Esimerkiksi tuoreessa Alumina 2 -näytteessä massanmuutos ei näytä tasaantuvan mittausalueen päätepisteessä kuten Alumina 1:ssä ja 3:ssa, mikä voi johtua veden sitoutumisesta lantaaniin. TG-käyrien vertailusta havaitaan myös 1000

°C:ssa kokonaimassahäviön olevan selvästi suurempi kuin 900 °C:ssa.



Kuva 8.21: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 2 -näytteille.

Alumina 2:n massahäviödiagrammi on esitetty kuvassa 8.22. Kuten Alumina 3:ssa, myös Alumina 2:lla havaitaan rakenteellisen veden osuuden muutosten näytteiden välillä olevan vähäisempiä kuin kokonaisveden. Tuoreen näytteen rakenteellisen veden määrä vastaa Alumina 3:a, vaikka kokonaisveden määrä on vähäisempi. Ero rakenteellisen veden määrässä 900 ja 1000 °C:n näytteissä on myös tässä tapauksessa minimaalinen. Diagrammin perusteella 1000 °C:n verrattain suuri massahäviö selittyy sitoutuneen kosteuden määrällä, mikä saattaa johtua näytteen erilaisista säilytysolosuhteista.

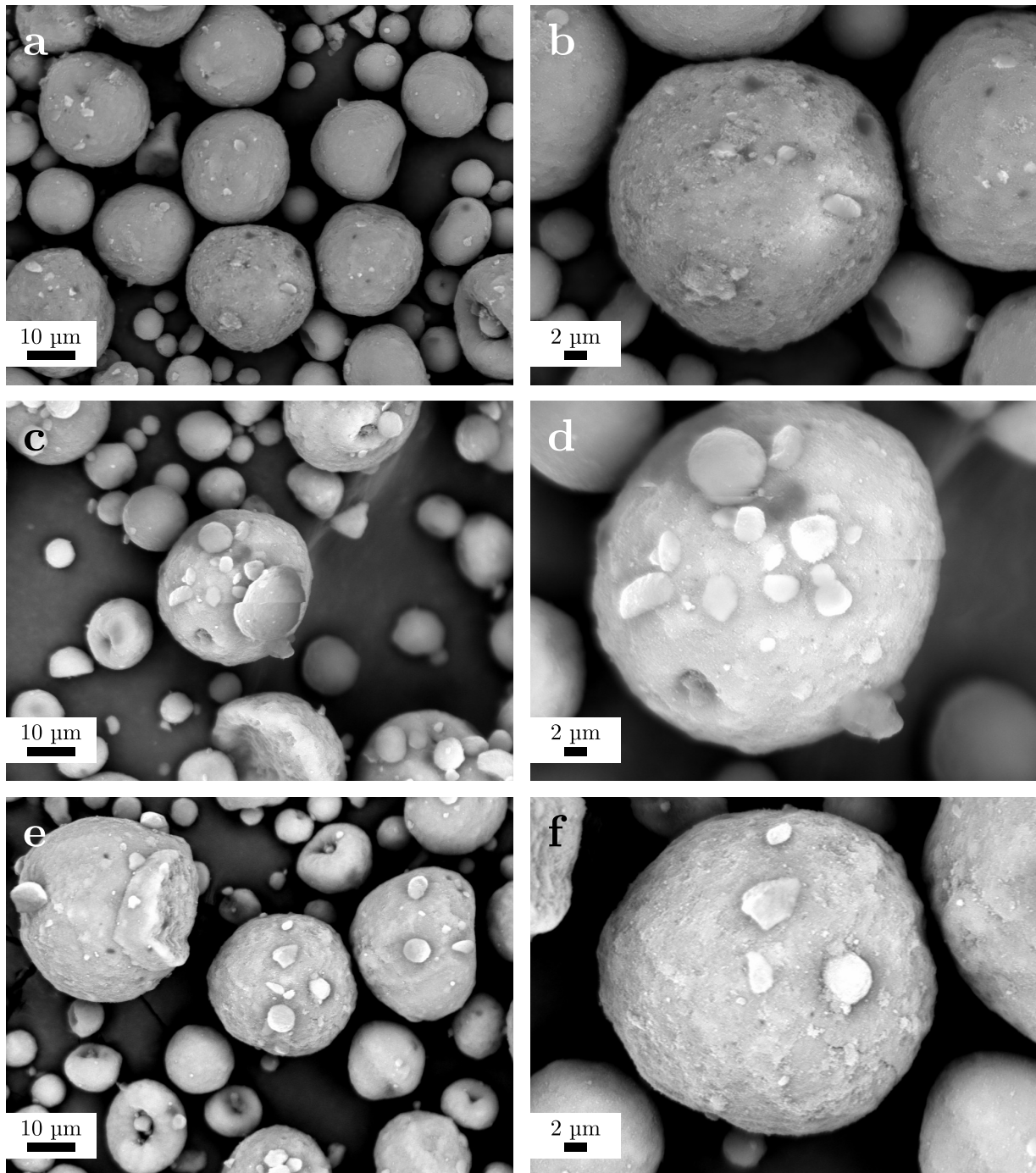


Kuva 8.22: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet Alumina 2 -näytteissä.

Diagrammeissa erottelu sitoutuneeseen kosteuteen ja rakenteelliseen veteen tehtiin Alumina 1:n tavoin perustuen TG-käyrien muutosnopeuteen: alun nopea muutosalue vastasi kosteuden massaosuutta ja loppuosuus rakenteellista vettä. Alumina 2:n tulokset tukevat tähän perustuvaa jakoa. Vaikka 1000 °C:ssa kokonaismassahäviö on suurempi kuin 900 °C:ssa, noudattaa rakenteellisen veden määrä laskevaa trendiä kuten oletettiin, koska heikommin vettä sitovien polymorfien osuus näytteessä oli suurempi. Sitoutuneeseen kosteuteen voi vaikuttaa ulkoiset häiriötekijät kuten säilytysolosuhteet, jolloin sen osuus voi myös nousta ikäytyksen myötä kuten Alumina 2:ssa.

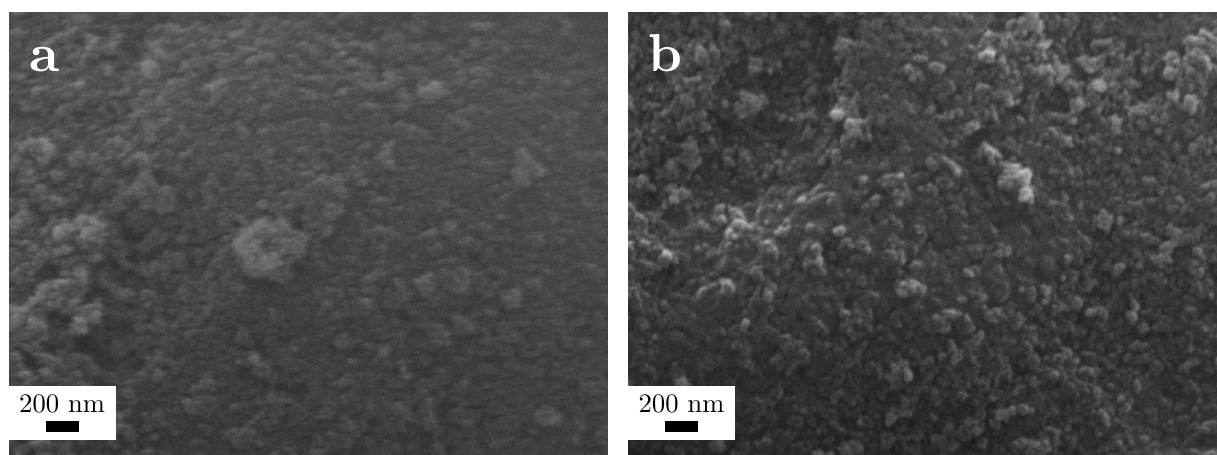
### 8.2.5 SEM

Alumina 3 -näytteiden jauhepartikkeleista otettuja SEM-kuvia on esitetty kuvassa 8.23. Tuoreen ja ikäytettyjen näytteiden välillä havaittiin ainoastaan vähäisiä eroja. Partikkelit ovat kaikissa näytteissä jonkin verran pyöreämpiä ja sileämpiä kuin Alumina 1:ssä, ja pyöreiden partikkelien seassa voidaan havaita myös rengasmaisia partikkeleita. Partikkelien pinnalla ei havaittu korkeimmassakaan ikäytyslämpötilassa pieniä tummia pisteitä, joita Alumina 1:n 1100 °C -ikäytyksen partikkeleissa havaittiin ja jotka saattoivat viitata suurten huokosten esiintymiseen pinnalla. Pinnan sileys partikkeleissa muistuttaa Alumina 1:n tuoreen näytteen partikkeleita.



Kuva 8.23: SEM-kuvat Alumina 3 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (e) ja (f) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

Kuvassa 8.24 on esitetty tuoreen ja 1100 °C:ssa ikäytetyn näytteen partikkelin pintaa lähempää. Molemmissa havaitaan epätasainen, pieniä pyöreitä partikkeleja sisältävä pinta. Näytteiden väliset erot ovat kuvien perusteella vähäisiä, mikä tukee muilla menetelmillä saatuja havaintoja muutosten vähäisyydestä. Mahdolliset erot voisivat tulla näkyviin suuremmalla suurennoksella. Verrattuna Alumina 1 -näytteen kuviin, suurempien partikkelien pinnoilla olevat pienet partikkelit ovat Alumina 3:ssa suurempia, minkä perusteella Alumina 1:ssä ominaispinta-ala olisi suurempi; tätä johtopäätöstä tukevat myös osiossa 5.5.1 esitetyt BET-tulokset. Viitteitä Alumina 1:n 1100 °C:n näytteessä havaitusta huokosrakenteesta ei kummassakaan näytteessä ole, mikä perusteella lantaani ehkäisee pienten huokosten sintrautumista.



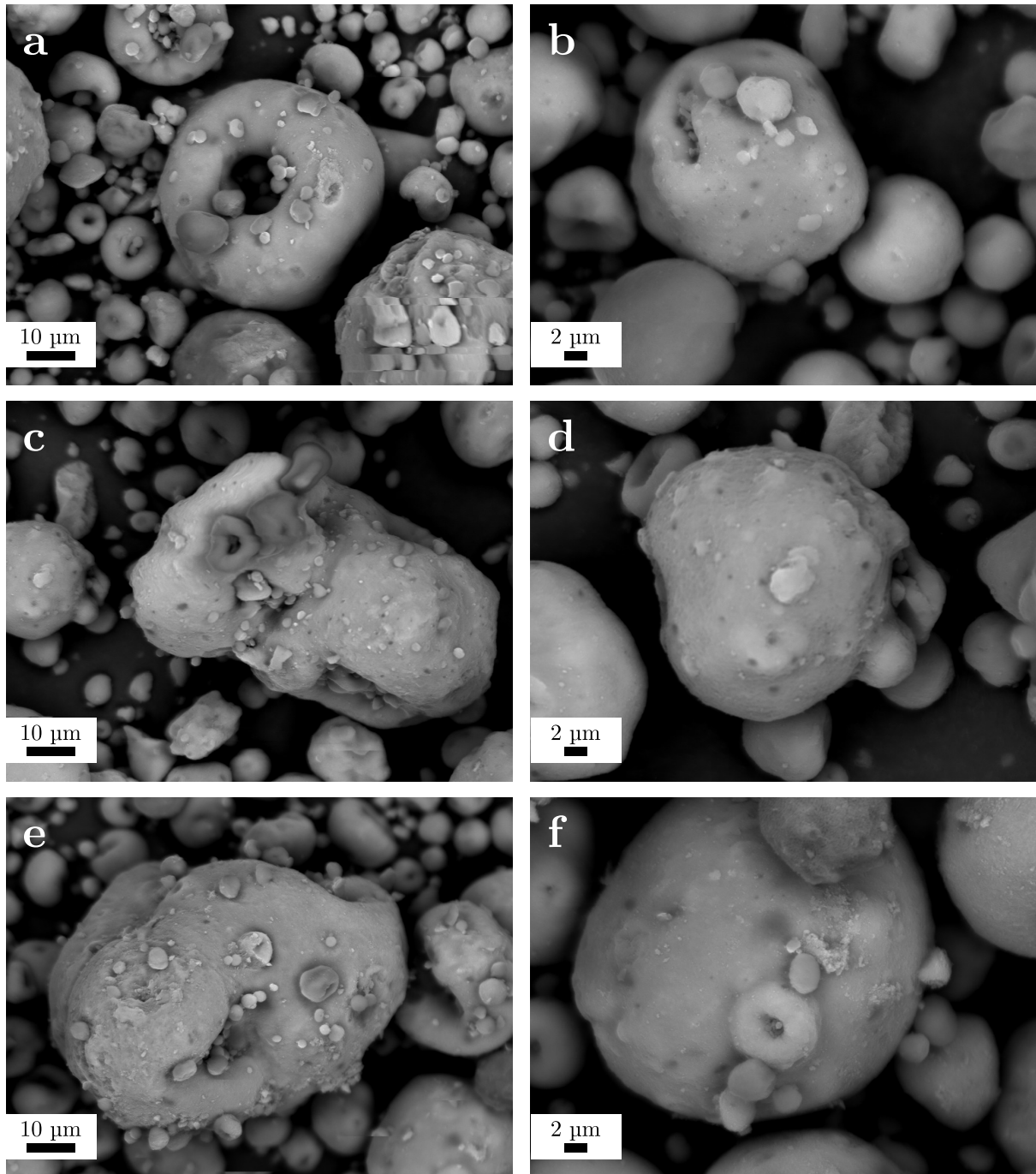
Kuva 8.24: SEM-kuvat Alumina 3 -näytteiden yksittäisten partikkelien pinnalta:

(a) tuore näyte, (b) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

Alumina 2 -näytteen SEM-kuvat on esitetty kuvassa 8.25. Myös näillä näytteillä havaittiin rengasmaisia partikkeleja. Partikkelit eivät ole yhtä pallomaisia kuin Alumina 3:lla, mikä saattaa olla näytteen ominaisuus tai johtua osittain kuvauskohdasta. Tuoreen ja ikäytettyjen näytteiden välillä partikkeleissa ei ole merkittäviä eroja pinnan osalta. Jokaisessa näytteessä partikkelien pinta näyttää enimmäkseen sileäpintaiselta, ja niissä on havaittavissa myös tummia pilkkuja.

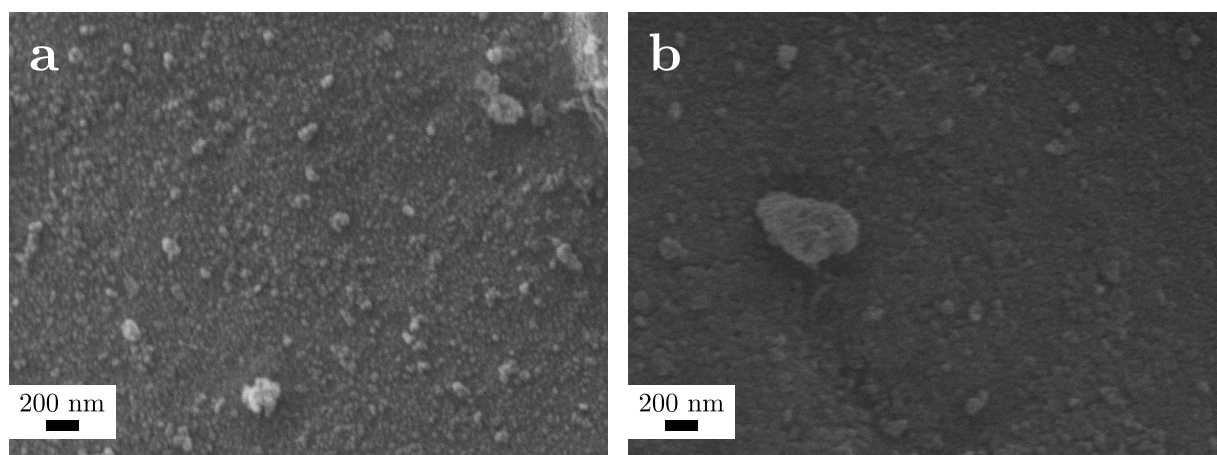
Lähikuvat Alumina 2 -näytteistä (tuore ja 1100 °C:ssa ikäytetty) on esitetty kuvassa 8.26. Näytteiden välillä ei ole merkittäviä eroja, mikä oli odotettavissa aiempien tulosten perusteella. Pinnan partikkelit ovat pienempiä kuin Alumina 3:lla ja muistuttavat enemmän tuoretta Alumina 1:tä. Tämä voisi viitata ominaispinta-alan olevan suurempi

Alumina 2:lla kuin Alumina 3:lla.



Kuva 8.25: SEM-kuvat Alumina 2 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (e) ja (f) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.





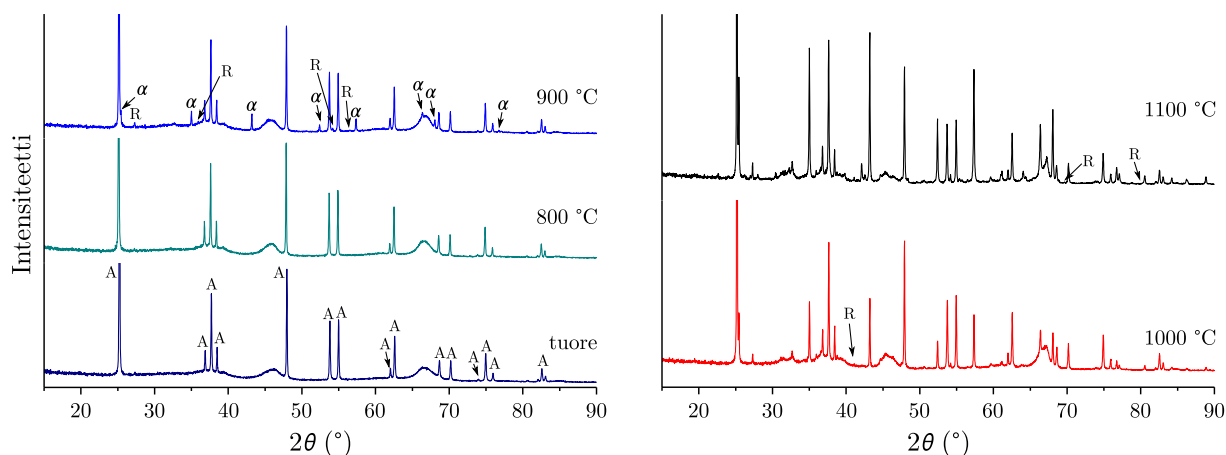
Kuva 8.26: SEM-kuvat Alumina 2 -näytteiden yksittäisten partikkelien pinnalta:  
(a) tuore näyte, (b) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

## 8.3 Pii-titaani-alumiinioksidi

### 8.3.1 XRD

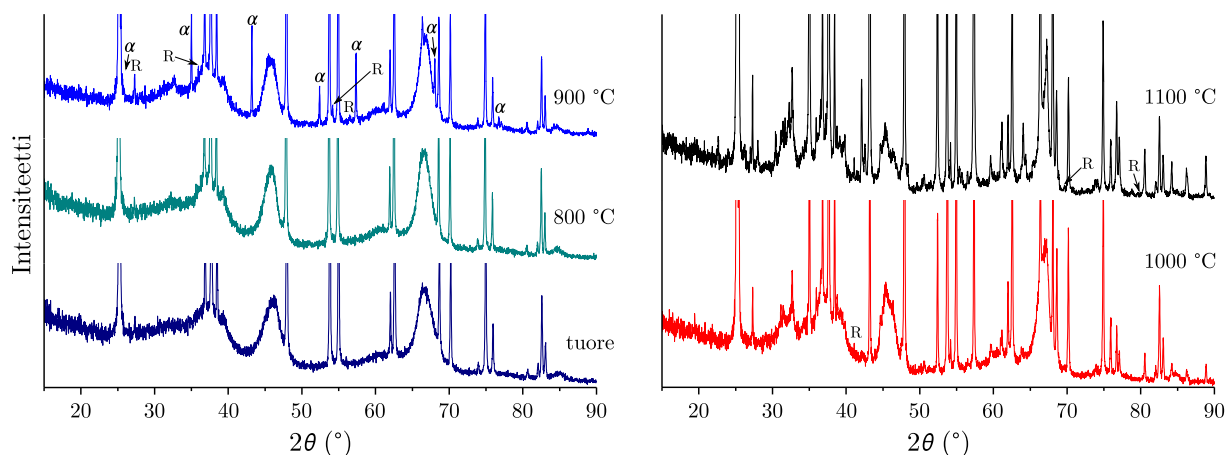
Alumina 4 -näytteelle mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.27. Jokaisen näytteen diffraktiokuviossa havaitaan intensiivisiä heijastuksia. Kaikki tuoreessa näytteessä havaittavat piikit ovat karakteristisia titaanidioksidin anataasimuodolle (referenssi ICDD 01-075-2545, Djerdj ja Tonejc<sup>138</sup>), jotka voidaan havaita myös korkeammassa lämpötiloissa. Intensiivisin piikki noin 25°:ssa on leikattu jokaisessa diffraktiokuviossa todellista pienemmäksi. Kaikkien anataasireferenssien osalta havaittiin vähäisiä piikkikohtaisia poikkeamia mitattuihin diffraktiokuvioihin verrattuna: osa mitatuista kulma-arvoista vastasi hyvin referenssiarvoja, kun taas joidenkin piikkien osalta poikkeama oli suurempi. Referenssit on mitattu puhtaasta anataasista, joten seosoksidin muut komponentit saattavat aiheuttaa havaitut eroavuudet. diffraktiokuvioista pystytään myös havaitsemaan  $\gamma$ -aluminan heijastukset. 800 °C:n näytteessä uusia piikkejä ei havaita, ja XRD-kuvio vastaa hyvin tuoretta näytettä.

900 °C:ssa havaitaan uusia piikkejä esimerkiksi 25,4, 35,0, 43,2, 52,4, 57,3, 66,4, 68,1 ja 76,7°:ssa. Kyseiset piikit kuuluvat  $\alpha$ -aluminalle, mutta diffraktiokuvioista voidaan havaita vielä myös muita aluminan muotoja. Näin ollen oksidien seostaminen heikentää selkeästi aluminan lämmönkestävyyttä alentaen  $\alpha$ -muodon muodostumislämpötilaa noin 100 °C:lla. Samassa lämpötilassa havaitaan myös titaanidioksidin rutiilipolymorfin piikkejä



Kuva 8.27: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteille. Eri polymorfien piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan. Käytetyt lyhenteet: A = anataasi, R = rutiili.

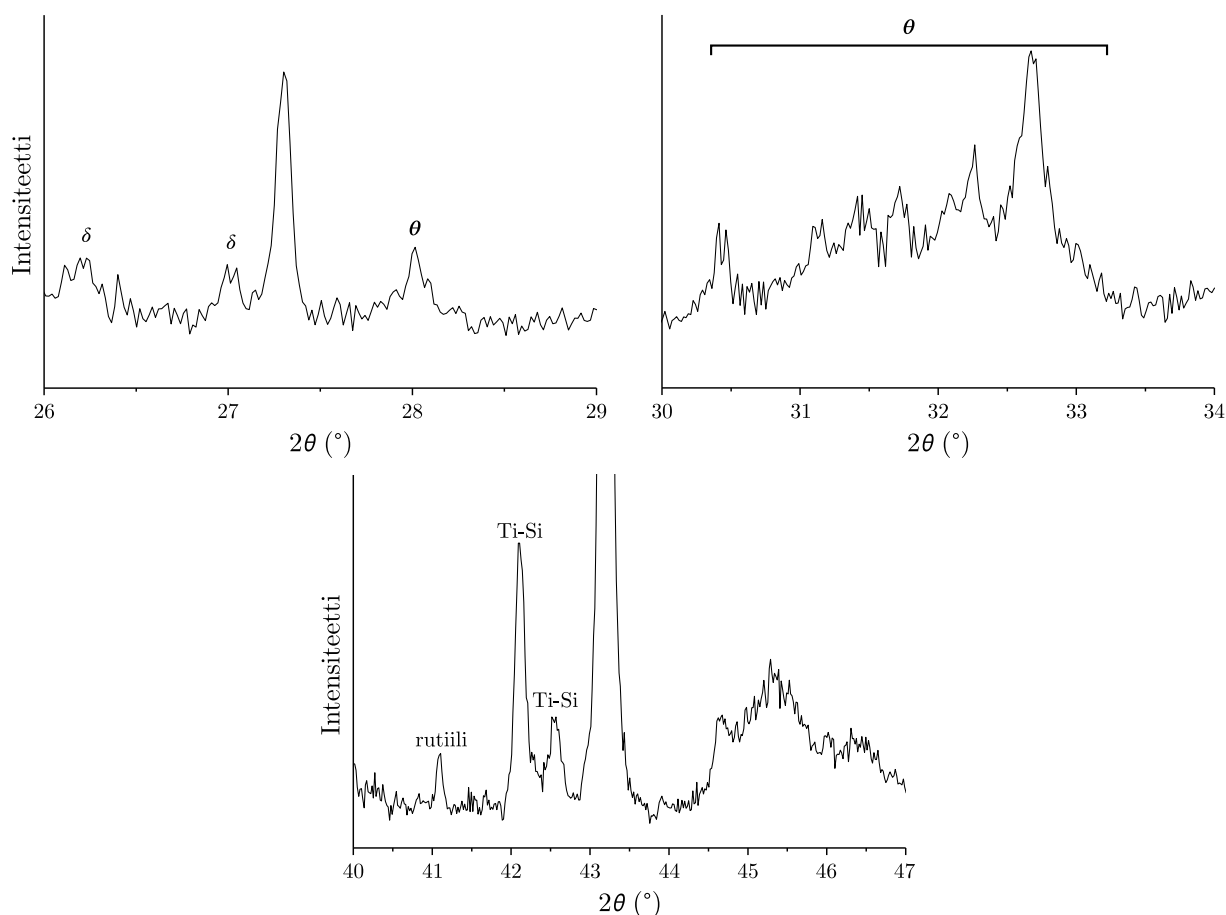
27,3, 36,0, 54,2 ja 56,5°:ssa (ICDD 01-078-4187, Murugesan *et al.*<sup>139</sup>). Nämä piikit erottuvat selkeämmin kuvasta 8.28, jossa diffraktiokuvioiden intensiteettiakseli on rajattu lähemmäs pohjaviivatasoa. Osiossa 8.3.2 esitettyjen Djeradin *et al.* tutkimusten mukaan puhtaan anataasifaasin muutos rutiiliksi alkaa jo 600 °C:ssa, joten muutoslämpötila on mittausten mukaan noussut noin 300 °C:lla. Tämä vastaa samassa osiossa esitettyä tietoa alumiini- ja piidioksidin anataasia stabilisoivasta vaikutuksesta.



Kuva 8.28: Intensiiteettiakseliltaan rajattu XRD-diffraktiokuvioista tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteille.  $\alpha$ -aluminan ja rutiilin piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan.

1000 °C:ssa  $\alpha$ -aluminan piikit erottuvat selvemmin. Tämän lisäksi rutiilille havaitaan uusi heikko piikki 41,1°:ssa. Yli 80°:ssa havaitaan myös useita intensiteetiltään vähäisiä piikkejä, jotka aiheutuvat pääosin  $\alpha$ -aluminafaasista. 1100 °C:ssa havaitaan uudet pienet piikit rutiilille 69,6 ja 79,7°:ssa. Myös tässä lämpötilassa kaikki rutiilin piikit ovat hyvin heikkoja, joten sen osuus näytteestä jäänee pieneksi. Vaikka  $\alpha$ -aluminan piikkien erottuminen on tässä lämpötilassa yhä selvempää, voidaan diffraktiokuvioista havaita myös muiden aluminapolymorfien diffraktiopiikkejä.

1100 °C:ssa havaitaan samoja piikkejä kuin alemmassa lämpötilassa ja kuten edellä,  $\alpha$ -aluminan ohella diffraktiokuviossa voidaan havaita myös muita aluminan polymorfeja. Vaikka  $\alpha$ -muotoa muodostui jo tavallista alemmassa lämpötilassa, ei muutos siihen ole täydellinen vielä 1100 °C:n lämpötilassakaan. Diffraktiokuviossa havaitaan myös uusia pieniä piikkejä, jotka eivät sovi  $\alpha$ -aluminalle tai rutiilille. Nämä piikit on esitetty paremmin kuvassa 8.29. Alueella 26 - 29° havaitaan uudet piikit 26,2, 27,0 ja 28,0°:ssa. Näistä kaksi ensimmäistä vastaisivat hyvin  $\delta$ -aluminan piikkejä, kolmannen piikin poiketessa hieman referenssiipiikin kulma-arvosta; tämä piikki sopisi paremmin  $\theta$ -muotoon. Alueella 30 - 34° havaittavat lukuisat piikit sopivat sekä aluminan  $\gamma$ - että  $\theta$ -muodoille, joista jälkimmäinen on todennäköisempi korkean lämpötilan vuoksi. Alueella 40 - 44° havaitaan rutiilin 41,1°:n piikin lisäksi kaksi uutta piikkiä 42,1 ja 42,6°:ssa. Näiden vastaavuus tietokannan yhdisteisiin oli huono, ja parhaiten piikkejä vastaavat titaanin ja piin yhdisteet, esimerkiksi titaanipii  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (ICDD 04-002-6662, Samsonov *et al.*<sup>140</sup>). Referenssin muita piikkejä ei diffraktiokuvioista havaita, minkä vuoksi yhdisteiden esiintymistä ei voida varmistaa.

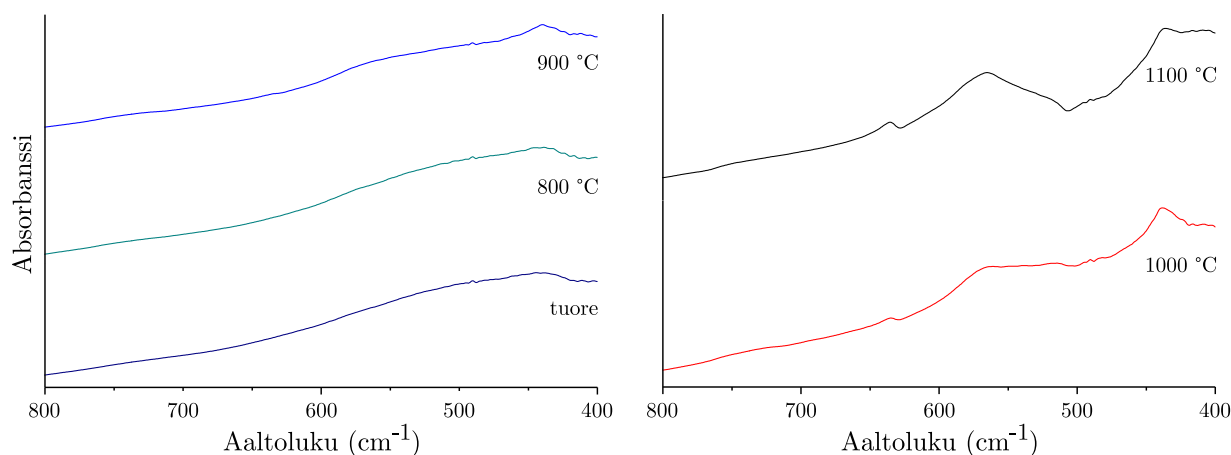


Kuva 8.29: Lähikuvat XRD-diffraktiokuvioista 1100 °C:ssa uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteelle alueissa 26 - 29°, 30 - 34° ja 40 - 47°.

### 8.3.2 IR

Alumina 4 -näytteen IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.30. Kolmessa ensimmäisessä spektrissä havaitaan tasaisesti nouseva viiva, joka kohoaa hiukan noin  $600\text{ cm}^{-1}$ :ssä ja muodostaa kummun noin  $430\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Kumpu terävöityy 900 °C:n näytteessä, ja se osuu samalle kohdalle kuin kumpu Alumina 1 -näytteissä, jossa sen epäiltiin johtuvan  $\theta$ -muodosta. XRD:n mukaan tässä lämpötilassa havaittiin  $\alpha$ -muotoa sekä muita polymorfeja, joten on todennäköistä, että näyte sisältää myös  $\theta$ -muotoa, mikä vahvistaisi edellistä havaintoa. Spektrissä ei havaita  $\alpha$ -muodon piikkejä, mikä voi viitata sen muodostumisen olleen tässä lämpötilassa vähäistä. Alumina 4:n spektriviiva on suurempi kuin esimerkiksi Alumina 1:ssä, mikä voi johtua anataasin vaikutuksesta, jolla osion mukaan havaitaan tällä aaltolukualueella leveä tasainen vyö.

1000 ja 1100 °C:ssa havaitaan selviä muutoksia, jotka vastaavat Alumina 1 -näytteellä

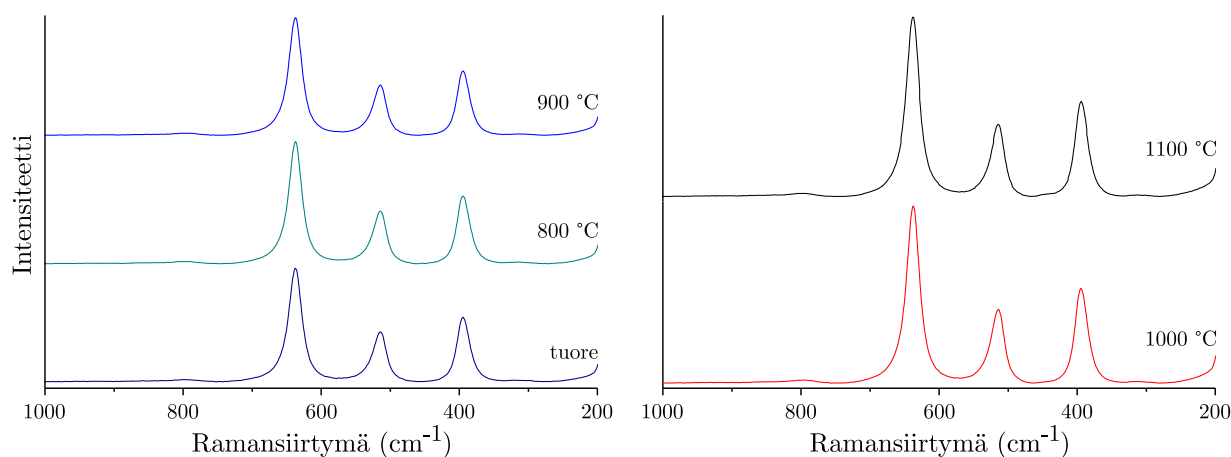


Kuva 8.30: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteille.

tehtyjä havaintoja: spektreistä nähdään  $\alpha$ -muodolle tyypilliset piikit noin 640 ja 560 - 540  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Piikki 430  $\text{cm}^{-1}$ :ssä terävöityy selvästi myös 1000 °C:n näytteessä, mutta 1100 °C:ssa sen koko suhteessa muuhun spektriin pienenee. Nämä muutokset tukevat XRD:llä tehtyjä havaintoja  $\alpha$ - sekä mahdollisesti  $\theta$ -muodosta. Spektrissä piikit eivät ole yhtä teräviä kuin Alumina 1 -näytteessä, ja esimerkiksi  $\alpha$ -muodon piikkiä noin 495  $\text{cm}^{-1}$ :ssä ei pystytä erottamaan. Tässäkin tapauksessa syynä voi olla anataasin vaikutus spektrin tasoittumiseen. Missään lämpötilassa ei havaita osiossa 5.2.3 esitettyä silikan piikkiä noin 470  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, mikä saattaa johtua silikan vähäisestä osuudesta näytteissä.

### 8.3.3 Raman

Alumina 4 -näytteelle mitatut ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.31. Tuore näyte pystyttiin mittaamaan laserin 10 mW:n teholla, mutta ikäytetyille näytteille teho laskettiin korkeintaan 4 mW:iin. Jokainen spektri oli lähes samankaltainen sisältäen ainoastaan kolme suhteellisen voimakasta piikkiä, jotka näkyivät aina samoilla aaltolukuarvoilla. Ohjelmiston tietokantahaun sekä osiossa 8.3.2 esitettyjen tietojen perusteella spektri täsmää anataasin ramanspektriin, joten ainakin käytetyillä mittaussparametreilla anataasin ramanaktiivisuus peittää alleen muiden yhdisteiden signaalit, mikä estää alumiinioksidin ikääntymisen seurannan. Pienenä muutoksena spektrien välillä havaitaan minimaalinen kumpu noin 450  $\text{cm}^{-1}$ :ssä 1000 °C:sta alkaen. Tämä vastaa osiossa 8.3.2 esitettyä Zhangin *et al.* havaintoa rutiilin muodostumisesta. Ramanilla rutiili havaitaan siis myöhemmin kuin XRD:llä, mutta koska muita rutiilin piikkejä spektrissä ei havaita, tukevat tulokset johtopäätöstä rutiilin vähäisestä muodostumisesta.

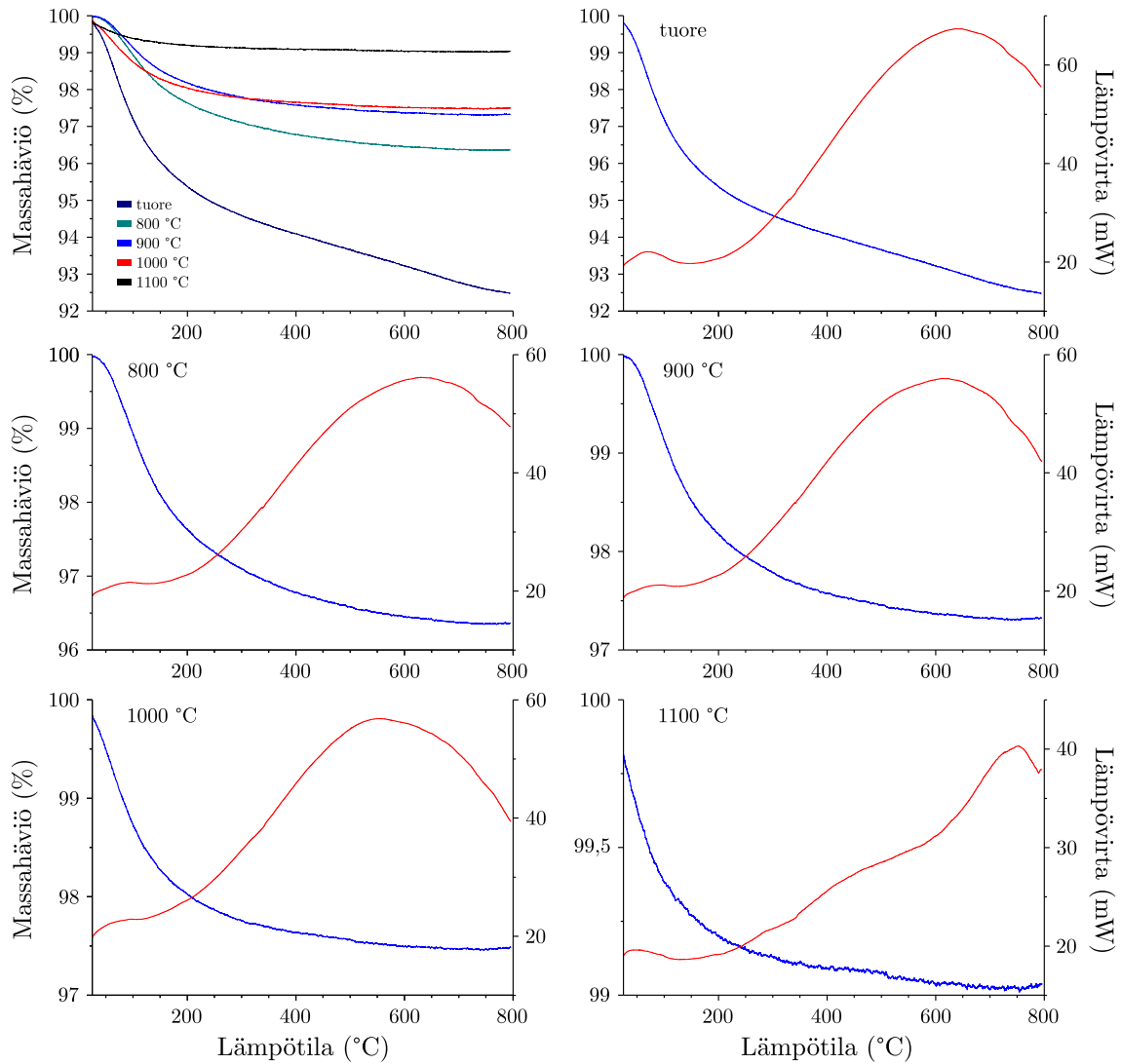


Kuva 8.31: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteille.

### 8.3.4 TG/DSC

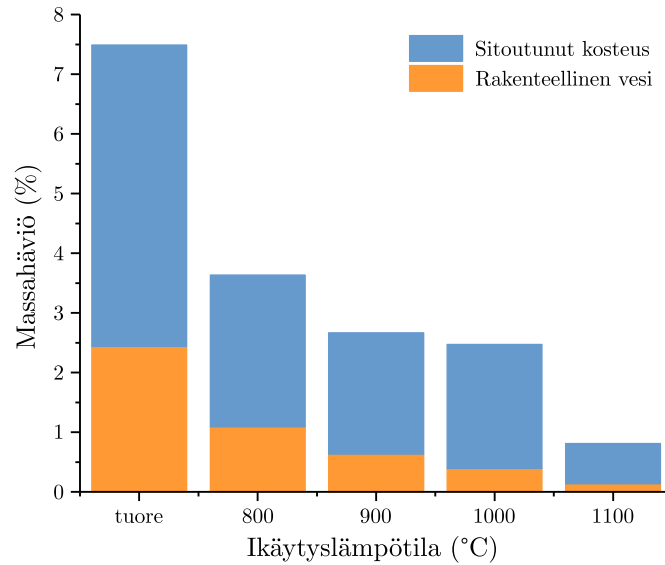
Alumina 4:lle mitatut TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.32. Kuvaaajista havaitaan massahäviön tuoreessa näytteessä olevan huomattavasti suurempi (n. 7,5 *m*-%) kuin ikäytetyissä näytteissä sekä muissa Alumina-näytteissä. Kuvassa 8.33 on esitetty rakenteellisen veden ja kosteuden osuudet eri näytteille, josta huomataan massahäviön olevan suurimmaksi osaksi sitoutunutta kosteutta. Rakenteellisen veden osuus (2,5 *m*-%) on silti suurempi kuin muissa tuoreissa Alumina-näytteissä, mikä aiheutunee näytteen sisältämästä SiO<sub>2</sub>:sta ja/tai TiO<sub>2</sub>:sta. Koska titaanidioksidin osuus on suurempi, on sen vaikutus todennäköisesti suurempi veden rakenteelliseen sitoutumiseen.

Kokonaismassahäviö laskee ikäytyslämpötilan kasvaessa, mutta 900 ja 1000 °C:ssa erot ovat vähäiset. Kokonaismassahäviö on 800 °C:n näytteessä suurempi kuin muissa Alumina-näytteissä, mutta 900 ja 1000 °C:ssa erot etenkin Alumina 2 ja 3 -näytteisiin ovat vähäisiä. 1100 °C:ssa kokonaishäviö on selvästi pienempi kuin Alumina 2:ssa ja 3:ssa, mutta suurempi kuin Alumina 1:ssä. 800 °C:ssa myös rakenteellisen veden osuus vastaa muita Alumina-näytteitä, mutta laskee näitä alhaisemmaksi muissa lämpötiloissa. Tätä selittänee 900 °C:ssa muodostuva  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mikä laskee OH-ryhmien määrää näytteissä. 1100 °C:ssa rakenteellisen veden osuus on lähes 0 % kuten Alumina 1:llä, vaikka kaikki alumina ei ole muuttunut  $\alpha$ -muotoon ja näyte sisältää myös anataasia. Koska kokonaismassahäviö Alumi-



Kuva 8.32: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille Alumina 4 -näytteille.

na 4:llä on suurempi tässä ikäytyslämpötilassa, on osa sitoutuneeksi kosteudeksi katsotusta osuudesta todennäköisesti rakenteellista vettä. Eri vaiheet olisi saatu erotettua paremmin lisäämällä aiemmin mainittu isoterminen vaihe veden höyrystymispisteen yläpuolelle.

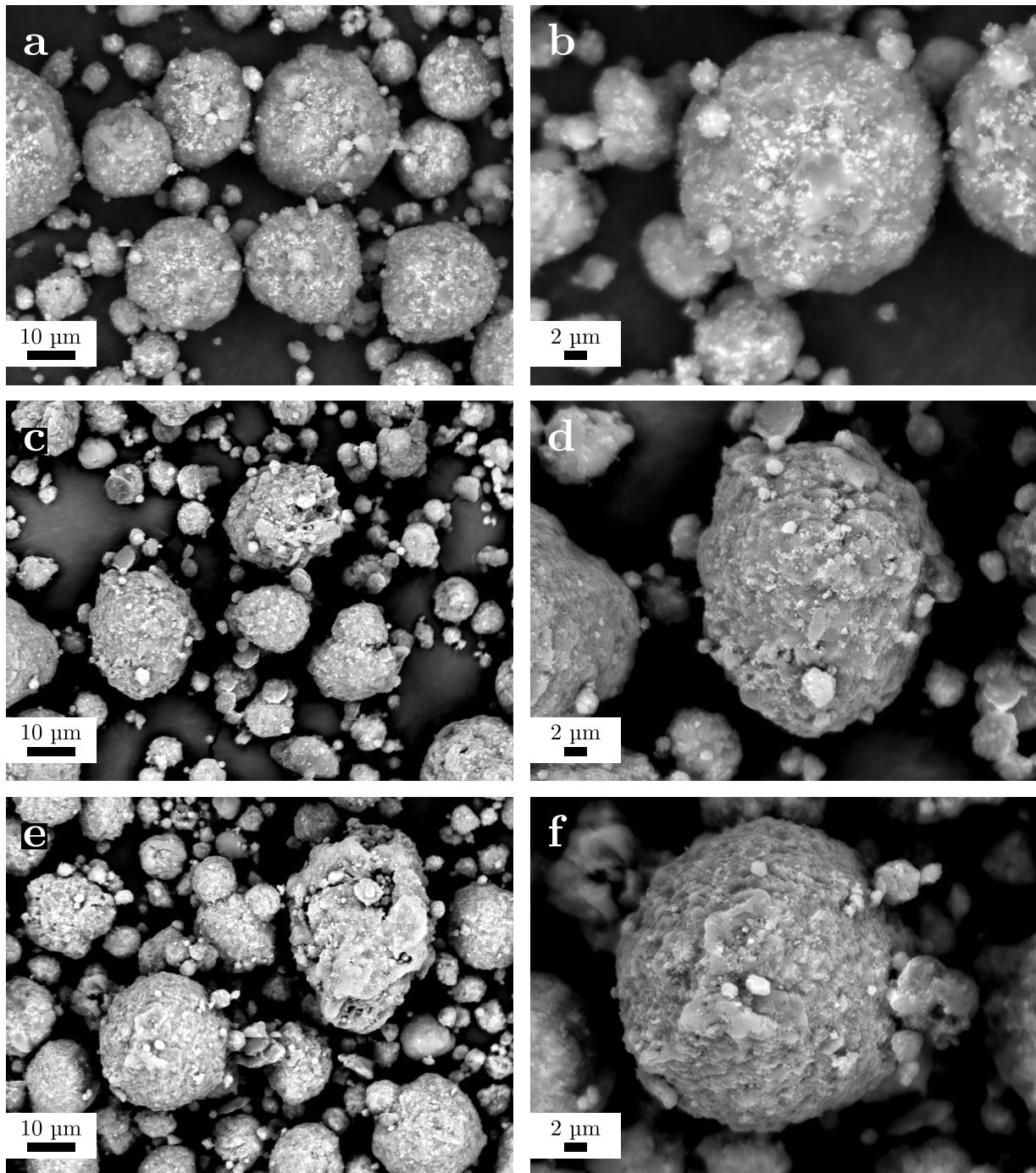


Kuva 8.33: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet Alumina 4 -näytteissä.

### 8.3.5 SEM

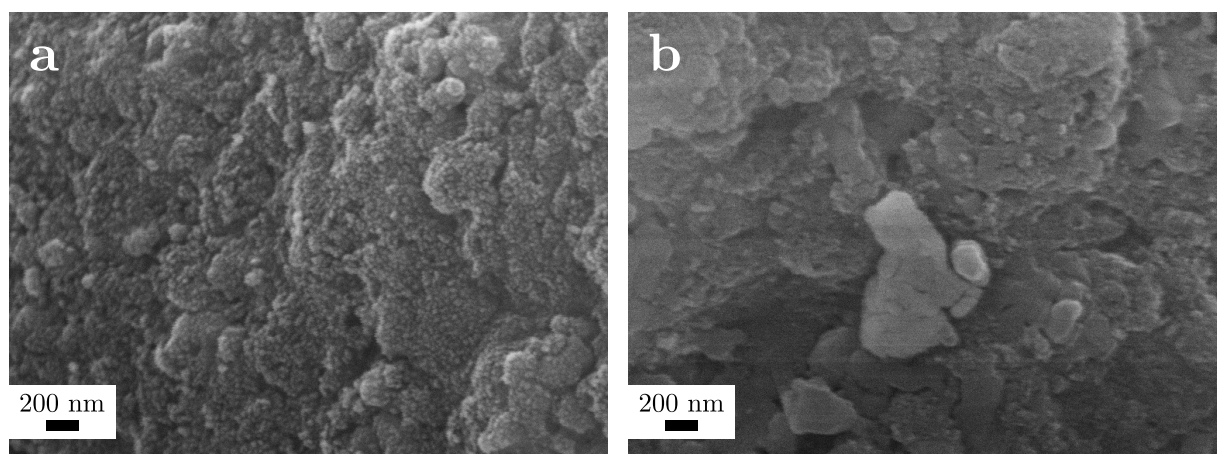
Alumina 4 -näytteistä mitattuja SEM-kuvia on esitetty kuvassa 8.34. Partikkelit ovat pinnaltaan rosoisempia kuin muissa Alumina-näytteissä, mikä johtunee pii- ja/tai titaani-dioksidin vaikutuksesta. Tuoreen näytteen partikkelien pinta eroaa kuvissa ikäytettyjen näytteiden partikkeleista sisältäen vaaleina hohtavia rihmamaisia osia. Tämä saattaa johtua näytteen erilaisesta varautumisesta verrattuna ikäytettyihin näytteihin tai poikkeavista mittauseräasetuksista, koska samanlaisia osia on havaittavissa myös kuvan 8.34d partikkelin pinnalla, jossa ne eivät hohda. Tuoreen näytteen kuvat eivät myöskään näytä yhtä teräviltä kuin muiden näytteiden kuvat. Ikäytetyissä partikkeleissa nähdään partikkelien pinnalla harjanteita, joista on erotettavissa viitteitä myös tuoreissa partikkeleissa, mutta niissä ne eivät erotu yhtä terävinä. Erityisesti ikäytettyjen näytteiden välillä ei nähdä suuria eroja käytetyillä suurennoksilla.





Kuva 8.34: SEM-kuvat Alumina 4 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (e) ja (f) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

Kuvassa 8.35 on esitetty lähikuvat yksittäisten partikkelien pinnoilta. Tuoreella näytteellä pinnan havaitaan olevan täynnä pieniä nystyröitä, mikä saa pinnan näyttämään karkealta. Pinta on myös muodoltaan paljon epätasaisempaa kuin muissa Alumina-näytteissä, mikä liittyy partikkeleissa erottuviin harjanteisiin. Ikäytetyssä näytteessä tämä epätasaisuus näyttää säilyvän, mutta pinnan rakenteessa havaitaan myös muutoksia: pienimmät nystyrät näyttävät hävinneen ja pinnalla havaitaan myös yhtenäisiä ja tasaisia alueita. Tämä saattaa liittyä XRD:llä havaittuun  $\alpha$ -aluminan muodostumiseen. Alumina 1:n SEM-kuvissa kyseinen muoto havaittiin pintatekstuurin tasoittumisena. Alumina 4:llä pinta ei ole tasoittunut kauttaaltaan, mihin vaikuttanee materiaalissa olevat muut aluminapolymorfit sekä muut oksidit.



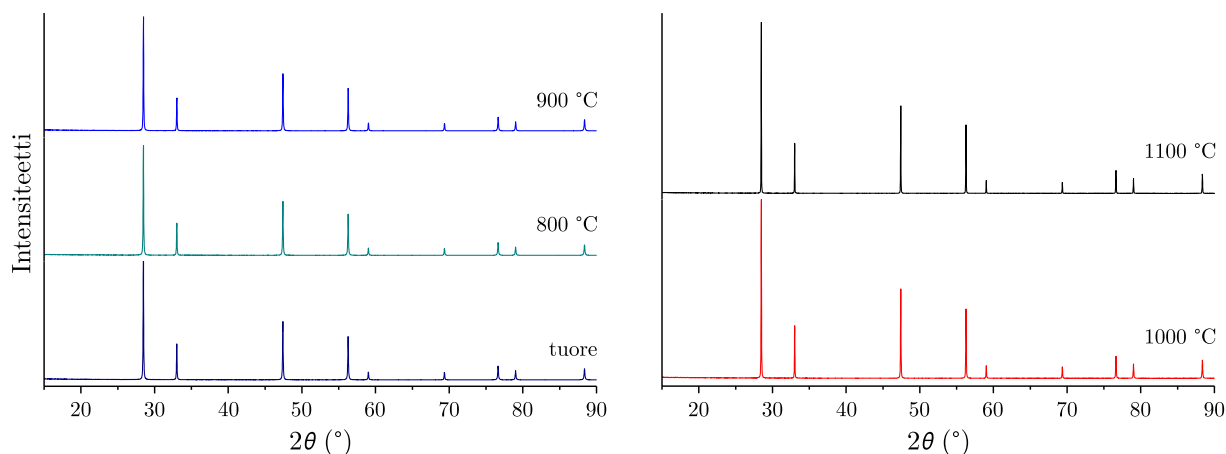
Kuva 8.35: SEM-kuvat Alumina 4 -näytteiden yksittäisten partikkelien pinnalta:

(a) tuore näyte, (b) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

## 8.4 Ceriumoksidi

### 8.4.1 XRD

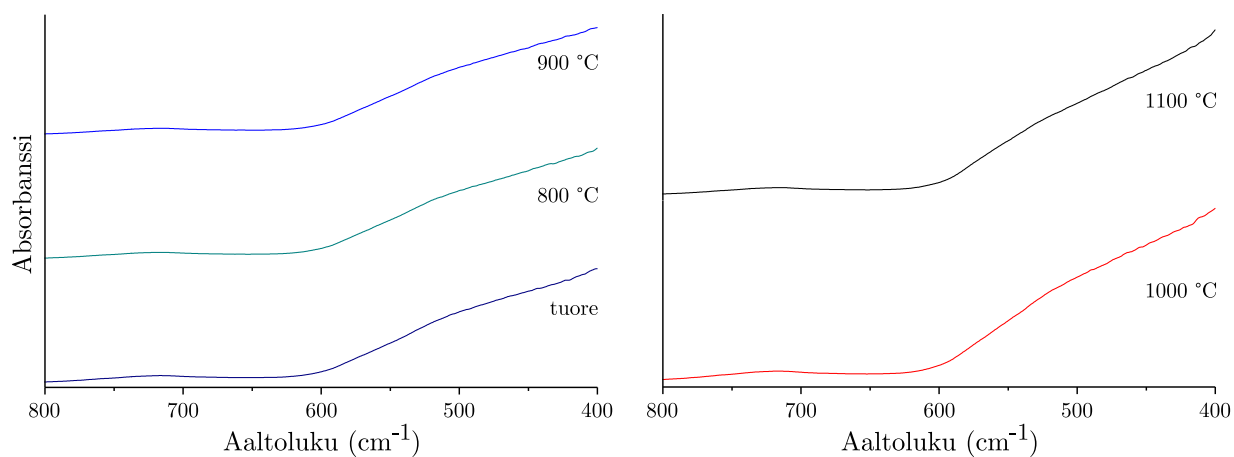
OSC 2 -näytteen eli ceriumoksidin diffraktiokuvio on esitetty kuvassa 8.36. Kaikissa XRD-kuvioissa on tunnistettavissa ainoastaan kuutiollisen  $\text{CeO}_2$ :n karakteristiset diffraktiohuiput (ICDD 04-013-9919, Suda *et al.*<sup>141</sup>). Tuoreessa sekä 800 ja 900 °C:n näytteissä myös piikkien intensiteettien havaittiin pysyvän muuttumattomina, mutta 1000 °C:sta alkaen heijastusten intensiteetit alkoivat kasvamaan, mikä viittaa kidekoon/kiteisyyden kasvuun.



Kuva 8.36: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 2 -näytteille.

## 8.4.2 IR

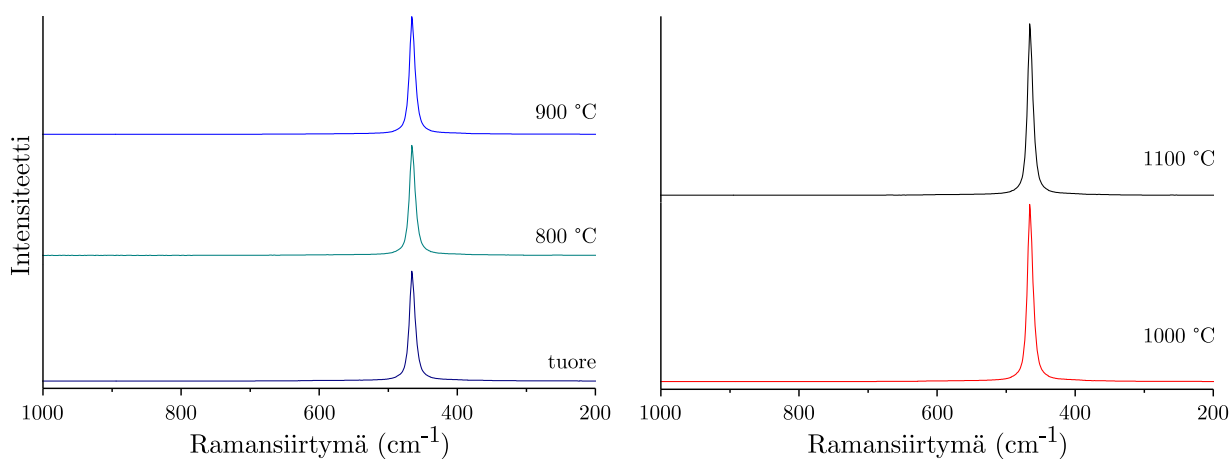
IR-spektrit OSC 2 -näytteelle on esitetty kuvassa 8.37. Spektreissä ei havaita erillisiä piikkejä ja koska spektrit ovat identtisiä, ei näytteiden välille voida osoittaa mitään eroja, mikä oli oletettavissa XRD:n perusteella. Spektriviiva on laskeva välillä  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , minkä jälkeen se tasoittuu lähes vaakasuoraksi korkeammilla aaltolukuarvoilla. Osiossa 5.3.1 esitettyjen Babithan *et al.* mittaamissa spektreissä absorptio oli suurinta alle noin  $600 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, mistä se laskee nopeasti suuremmilla aaltoluvuilla. Mittaukset eivät täysin vastaa toisiaan, vaikka absorptiovyön raja noin  $600 \text{ cm}^{-1}$ :ssä on niille yhteneväinen. Spektri eroaa myös esimerkiksi aluminan spektreistä, mutta karakterististen piikkien puuttuessa näiden erottaminen toisistaan olisi hankalaa esimerkiksi sellaisten pinnoitteiden osalta, joissa alumina ja  $\text{CeO}_2$  ovat seostettuina.



Kuva 8.37: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 2 -näytteille.

### 8.4.3 Raman

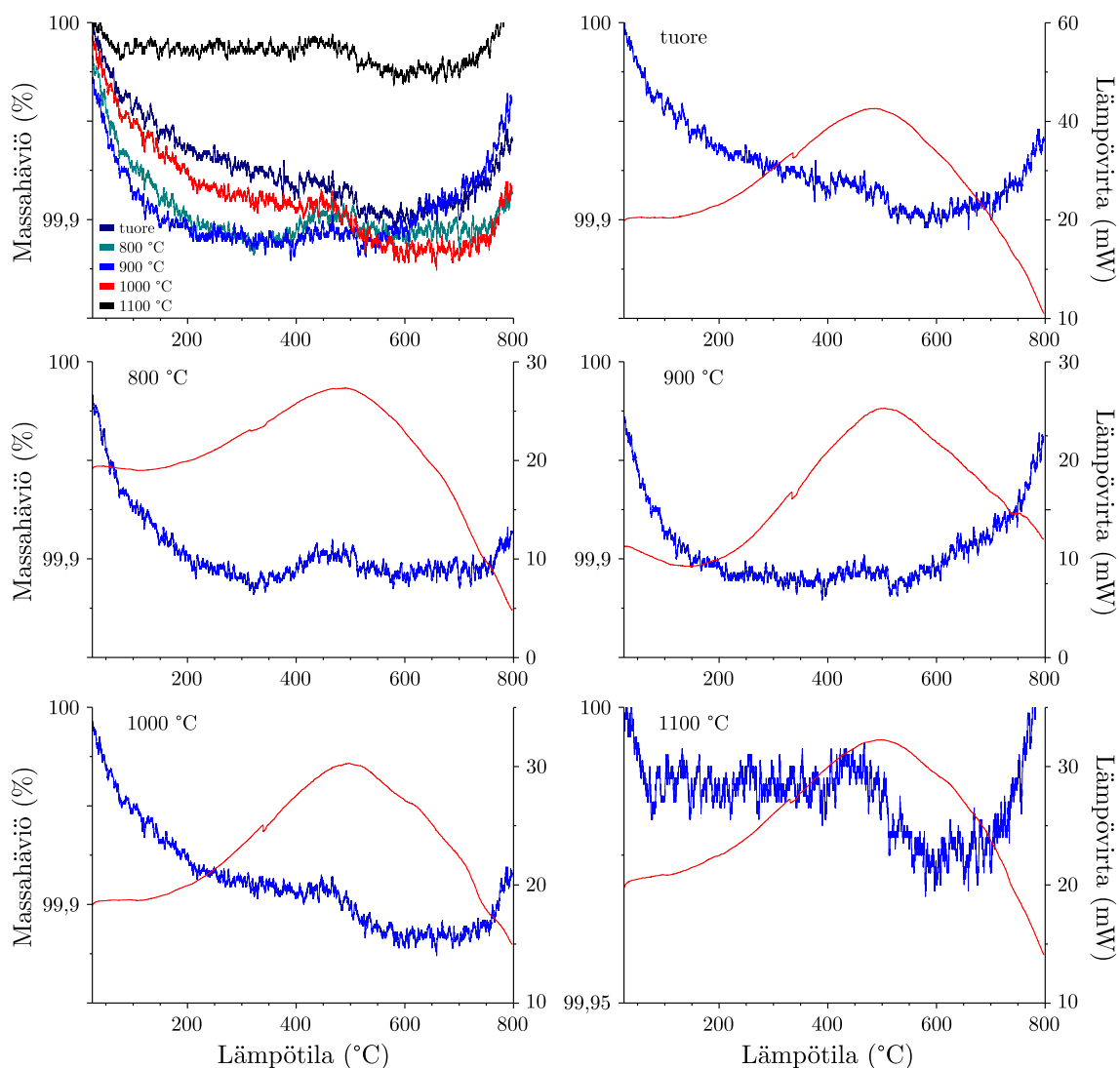
OSC 2 -näytteen ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.38. Näytteiden osalta ei voitu käyttää normaaleja mittaussparametrejä, vaan laserin teho piti laskea 1 mW:iin ja rako pienentää 25  $\mu\text{m}$ :iin. Jokaisessa spektrissä havaitaan vain yksi piikki noin  $465\text{ cm}^{-1}$ :ssä. Tämä vastaa osiossa 5.3.2 esitettyä Taniguchin *et al.* mittaamaa spektriä  $\text{CeO}_2$ :lle.



Kuva 8.38: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 2 -näytteille.

#### 8.4.4 TG/DSC

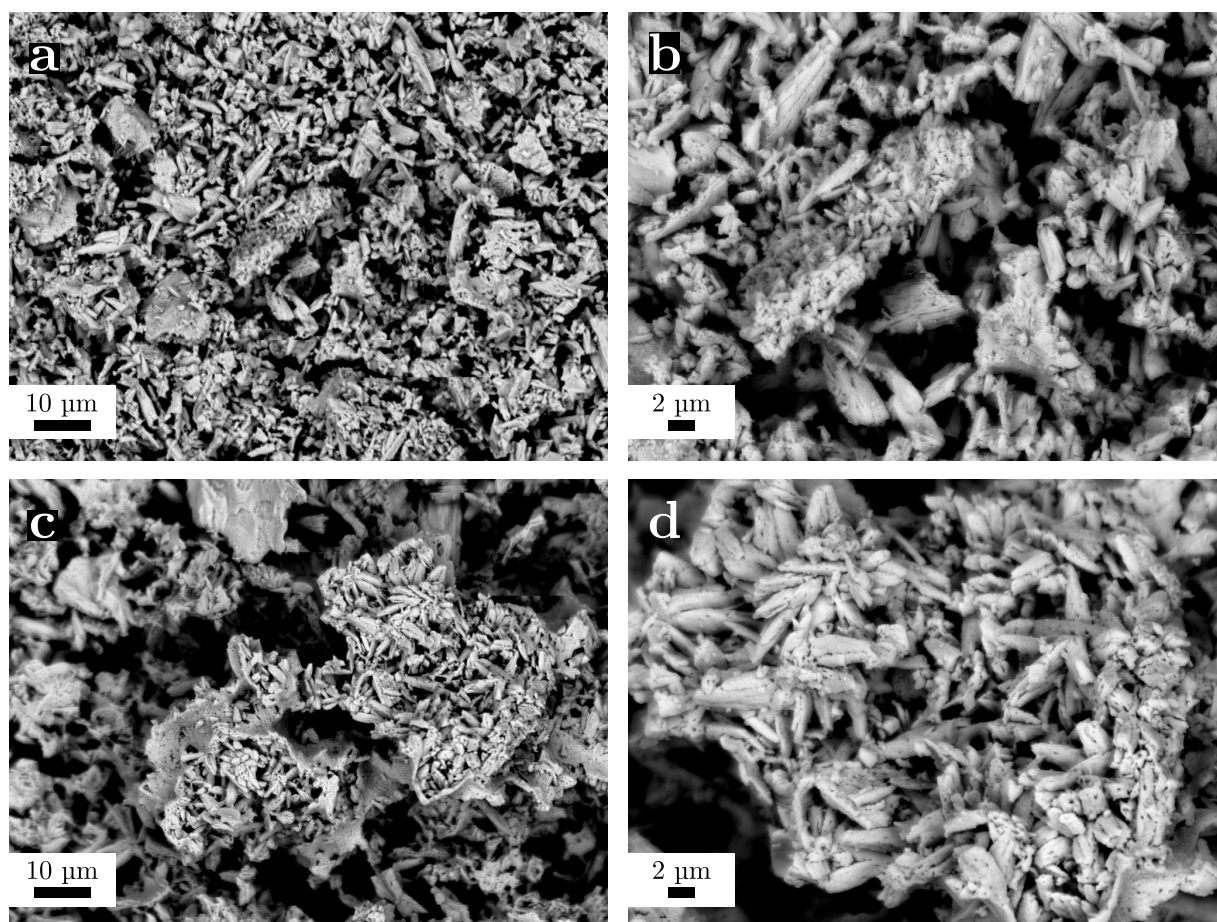
OSC 2 -näytteen TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.39. Massanmuutokset niin tuoreella kuin ikäytetyillä näytteillä olivat lähes olemattomat ( $< 0,2$  m-%). Tulosten perusteella näytteet eivät sisällä kosteutta eivätkä hydroksyyliiryhmiä, jotka kondensoituisivat vesimolekyyleinä. Suurimmat massanmuutokset noin 400 °C:seen asti käyrien mukaan ovat 800 ja 900 °C:ssa ikäytetyillä näytteillä eikä tuoreella, mutta vähäisten massanmuutosten vuoksi tämä voi johtua mittauksen epätarkkuudesta. Käytännössä tuoreella ja 800-1000 °C:ssa ikäytetyillä näytteillä massanmuutokset mittausalueella ovat samannäköiset. 1100 °C:ssa ikäytetyillä näytteellä massahäviö on selvästi muista näytteistä eroava, mutta havaitut vähäiset muutokset johtuvat suurimmaksi osaksi laitteiston korkeasta mittauksen tarkkuudesta, joka massahäviön osalta on kokoluokaltaan noin 0,1 - 0,2 m-%. Jokaisella näytteellä havaittava massan kohoaminen mittausalueen lopussa aiheutuu myös laitteistosta eikä näytteiden ominaisuuksista, kuten myös 1100 °C:ssa ikäytetyn Alumina 1:n kohdalla todettiin. Näytteet voisivat luovuttaa osan hapestaan mittauksen alussa ja absorboida sitä takaisin rakenteeseensa korkeissa lämpötiloissa, mutta koska käytetty atmosfääri oli hapettava koko mittauksen ajan, ei hapen poistuminen ole ollut todennäköistä.



Kuva 8.39: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 2 -näytteille.

#### 8.4.5 SEM

OSC 2 -näytteen SEM-kuvat on esitetty kuvassa 8.40. Näytteet sisälsivät muista tutkittavista yhdisteistä poikkeavia pitkiä jyvämäisiä partikkeleita. Partikkeleita oli erikokoisia, ja ne olivat saattaneet sulautua yhteen isommiksi partikkeleiksi. Ikäytetty näyte vaikutti kuvien perusteella sisältävän suurempia yhteensulautuneita partikkeleita kuin tuore näyte, mikä voi olla seurausta lämpökäsittelystä. Myös jyvämäisten partikkelien koko vaikuttaa keskimäärin suuremmalta ikäytetyssä näytteessä, mikä viittaisi XRD:llä havaittuun kidekoon kasvuun.

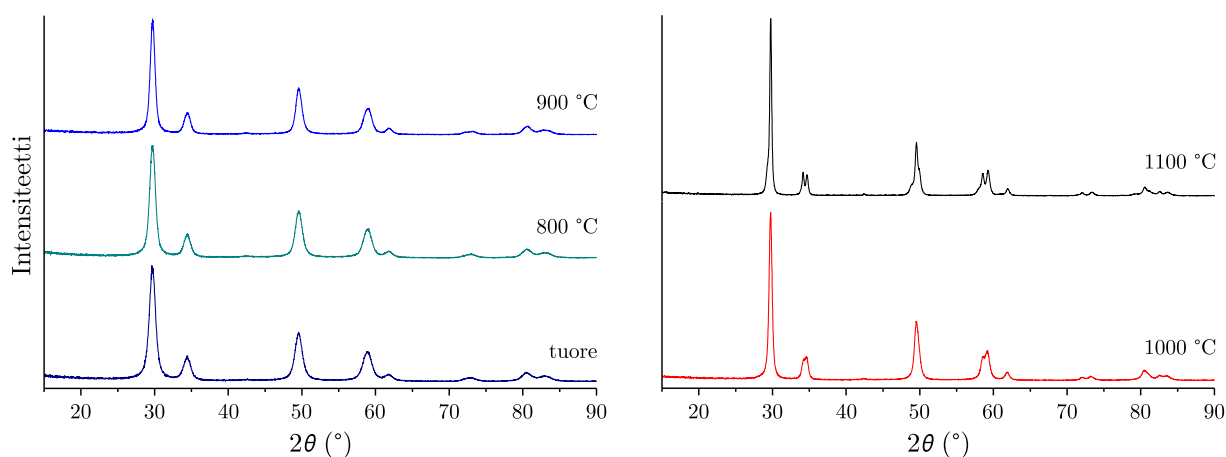


Kuva 8.40: SEM-kuvat OSC 2 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

## 8.5 Cerium-zirkoniumoksidi

### 8.5.1 XRD

Zirkoniarikkaan OSC 1 -näytteen diffraktiokuvio on esitetty kuvassa 8.41. Tuoreessa näytteessä havaitaan samantyyppisiä diffraktiohuippuja kuin OSC 2 -näytteessä, mutta OSC 1 -näytteen diffraktiokuviossa kaikki piikit ovat siirtyneet kohti suurempia kulma-arvoja, mikä liittyy osion 5.3.2 mukaan kidehilan pienenemiseen zirkoniumin vaikutuksesta. Näytteen diffraktiokuva vastasi seosoksista parhaiten  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ :n referenssiä (tetragoninen, ICDD 01-077-8788, Fuentes ja Baker<sup>142</sup>). Piikkien kulma-arvot vastasivat hyvin myös  $\text{ZrO}_2$ :n referenssejä, mistä voidaan myös varmistaa näytteen olevan zirkoniarikasta. Näytteessä kuitenkin havaitaan vain yksi piikki 34,4, 49,6, 58,9, 72,8, 80,5 ja 83,0°:ssa, kun taas  $\text{ZrO}_2$ -referensseissä kyseisillä kulma-arvoilla havaitaan kaksi vierekkäistä piikkiä. Tämän perusteella näyte ei sisällä puhdasta  $\text{ZrO}_2$ -faasia, jos kaksoispiikit ovat sille karakterisia.



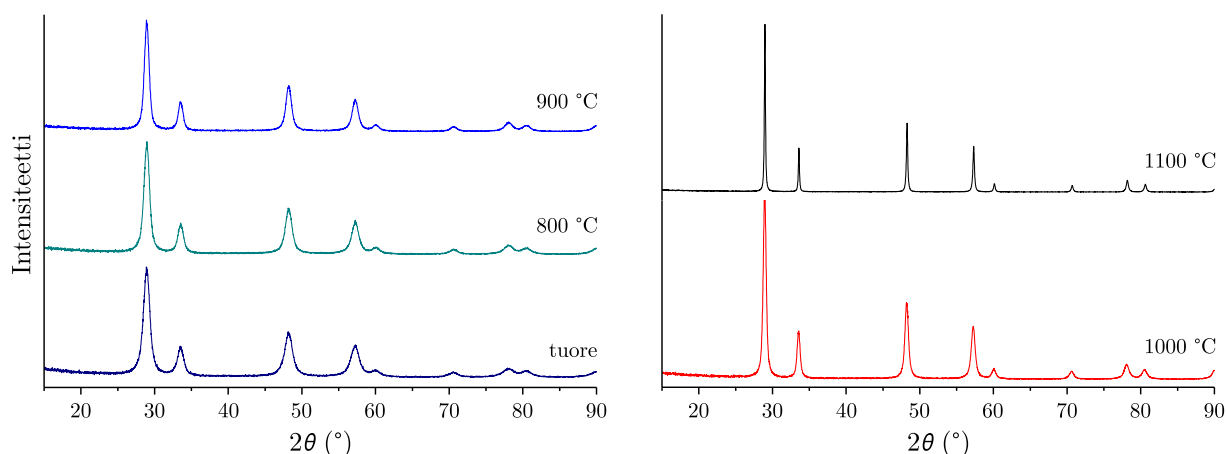
Kuva 8.41: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 1 -näytteille.

800 ja 900 °C:n XRD-kuviot vastaavat tuoretta näytettä. 1000 °C:ssa voidaan nähdä ensimmäiset muutokset, kun edellä mainitut piikit alkavat "jakautumaan" kahdeksi eri piikiksi. 1100 °C:ssa tämä muutos näkyy vielä selvemmin. Korkeamman kulma-arvon piikit vastasivat  $\text{ZrO}_2$ :n referenssejä (esim. tetragoninen, **ICDD** 04-005-4210, Martin *et al.*<sup>143</sup>). Alkuperäisillä piikeillä havaittiin myös loivat olkapäät alemmille kulmille 48,9, 58,0 ja 79,3°:ssa. Nämä piikit vastaavat hyvin esimerkiksi  $\text{Ce}_{0,41}\text{Zr}_{0,52}\text{O}_2$ :n referenssiä (kuutiollinen, **ICDD** 04-016-7929, Varez *et al.*<sup>144</sup>), jossa ceriumin osuus on suurempi kuin aikaisemmassa seosoksidin referenssissä. Tulosten perusteella zirkonium eriytyy kiderakenteesta erilliseksi oksidiksi osiossa 5.3.2 esitettyjen tietojen mukaisesti. Olkapäät aiheutuvat jäljelle jääneestä ceriarikkaammasta oksidista, mutta alkuperäisten piikkien säilyminen viittaa myös alkuperäistä seossuhdetta vastaavan oksidin säilymiseen. Näin ollen mittausten perusteella OSC 1 -näytteen rakenne heikkenee 1000 °C:sta alkaen.

Ceriarikkaan OSC 3 -näytteen diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.42. Tuoreen näytteen diffraktiokuvio vastaa hyvin  $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_2$ :n referenssiä (kuutiollinen, **ICDD** 04-013-4354, Varez *et al.*<sup>145</sup>). Verrattuna OSC 2 -näytteeseen, ovat piikit jälleen samantapaiset, mutta siirtyneet taas kohti suurempia kulma-arvoja. Siirtymä ei ole kuitenkaan niin suuri kuin OSC 1 -näytteellä, joten sen suuruus näyttäisi olevan verrannollinen zirkoniumin osuuteen näytteessä, mikä vaikuttaa yhdisteen kiderakenteeseen (kuutiollinen vai tetragoninen). Ikäytyksen myötä XRD-kuvioissa havaittavat piikit terävöityvät, mikä on osoitus kidekoon kasvusta näytteissä. Piikkien paikassa on myös havaittavissa hyvin pientä siirtymistä suuremmille kulma-arvoille, mikä johtuu kidehilan pienenemisestä.



Tämä voisi olla osoitus zirkonian erkanemisesta kiderakenteesta, jolloin jäljelle jäisi ceriarikkaampi ja täten hilakooltaan suurempi oksidi. Erkaantuneen oksidin pitoisuus olisi ollut vähäinen tai se ei ollut kiteinen, minkä takia sille ei havaita omia piikkejä kuten OSC 1:ssä. Sekä OSC 1 että OSC 3 sisälsivät cerian ja zirkonian lisäksi myös lisääaineita, mutta näistä ei havaita viitteitä XRD:llä, mikä johtunee niiden vähäisestä määrästä.

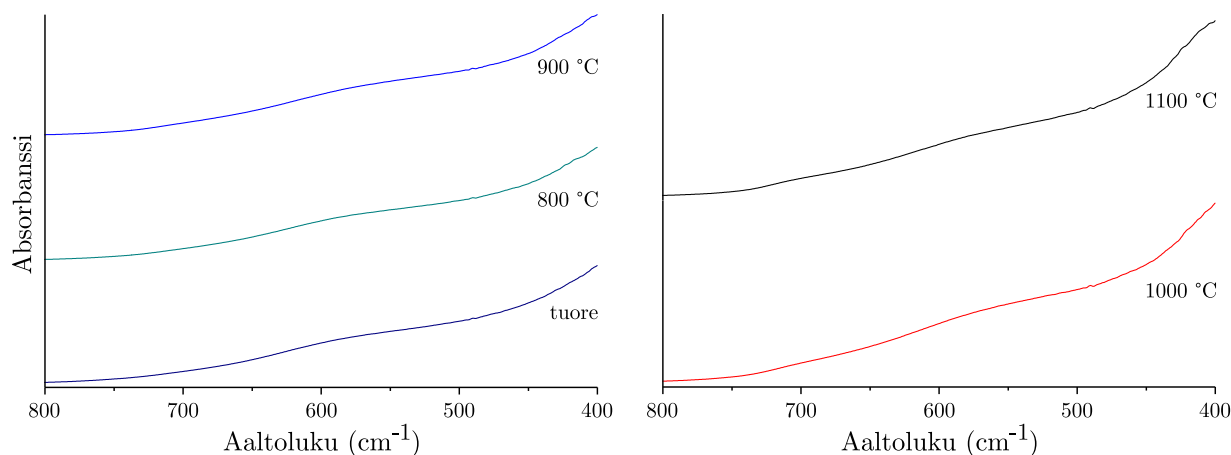


Kuva 8.42: XRD-diffraktiokuvioit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 3 -näytteille.

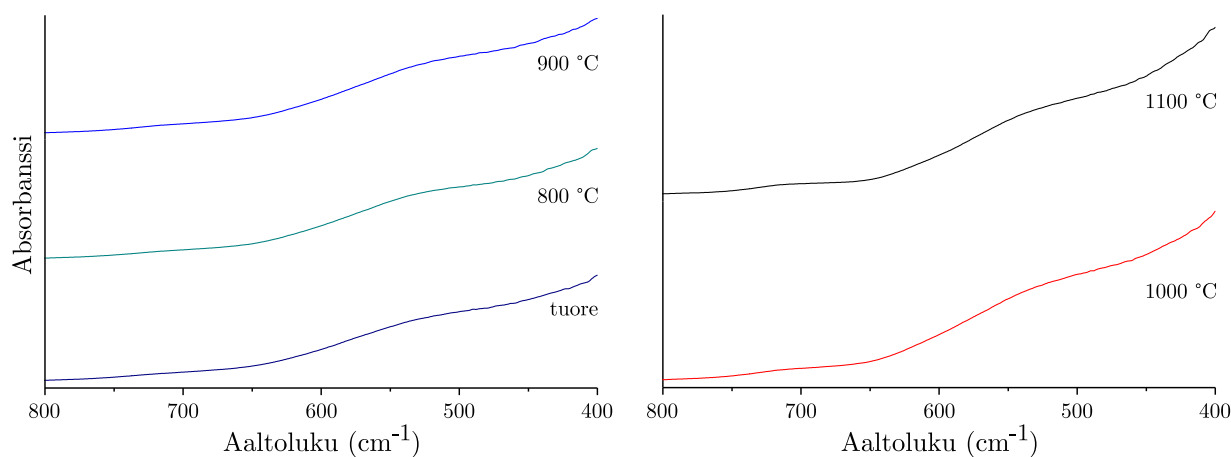
## 8.5.2 IR

OSC 1 -näytteen IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.43. OSC 2:n tavoin spektreissä ei havaita piikkejä eikä ikäytysten välillä ole eroa. OSC 2:n spektriin verrattuna spektriviiva nousee tasaisemmin lähestyttäessä pienempiä aaltolukuarvoja, eikä sen muodossa havaita selvää porrasmaista nousukohtaa.

OSC 3:n IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.44. Spektriviiva muistuttaa osaltaan sekä OSC 1 ja OSC 2 -näytteitä. OSC 1:n tavoin spektriviiva nousee jatkuvasti kohti pienempiä aaltolukuarvoja, mutta nousu ei ole yhtä tasaista kuin sillä. Nousu on hitainta välillä  $800 - 650 \text{ cm}^{-1}$  ja nopeinta alle  $600 \text{ cm}^{-1}$ :ssä, minkä osalta viiva muistuttaa OSC 2 -näytettä. OSC 3 on ceriapitoisempi kuin OSC 1, mikä selittää OSC 3:n spektrin muistuttavan enemmän OSC 2:n eli  $\text{CeO}_2$ :n spektriä kuin OSC 1:llä.  $\text{ZrO}_2$ :n vaikutus nähdään spektrien mukaan spektriviivan tasoittumisena.



Kuva 8.43: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 1 -näytteille.

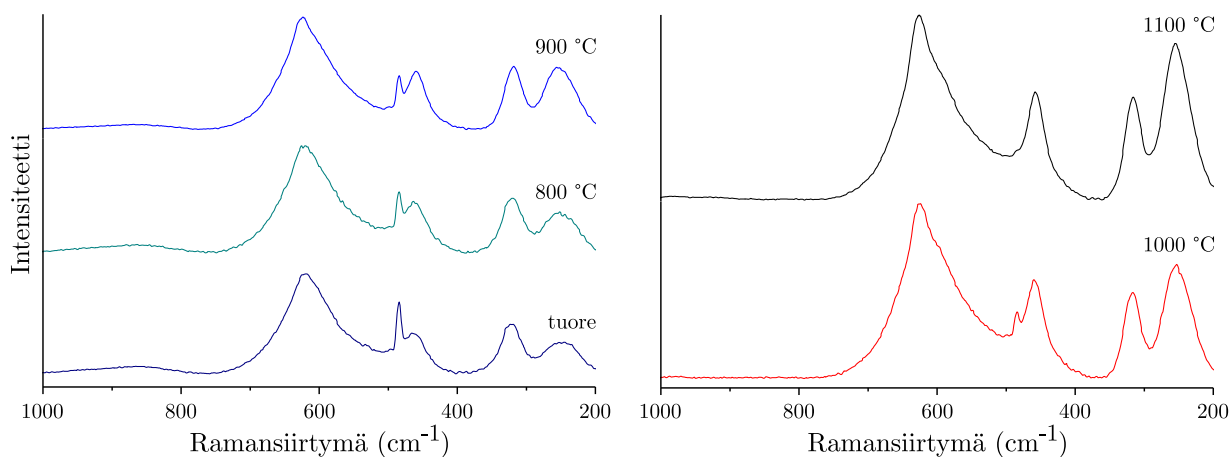


Kuva 8.44: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 3 -näytteille.

### 8.5.3 Raman

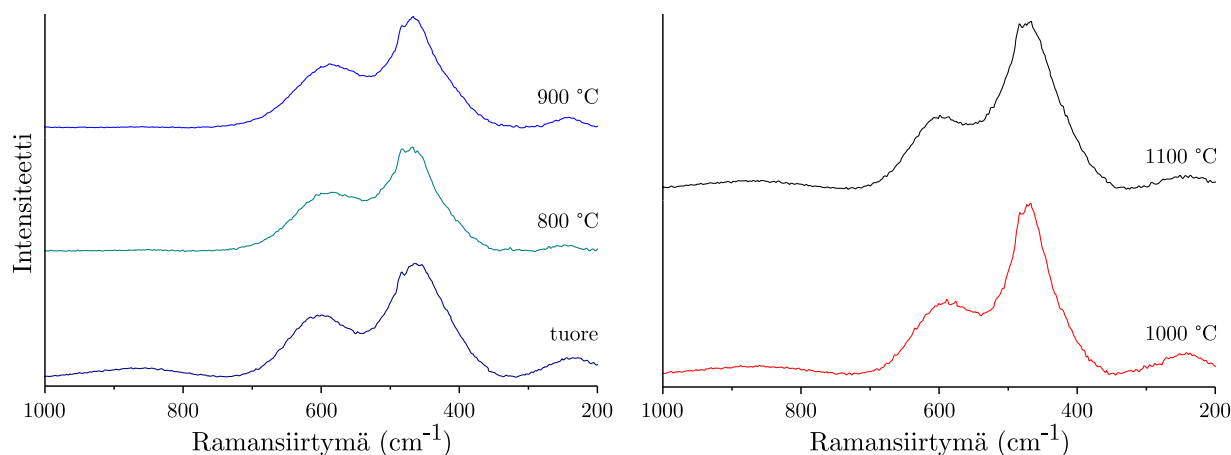
OSC 1 -näytteen ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.45. Spektreissä havaitaan viisi piikkiä, joista 619, 466, 323 ja 245  $\text{cm}^{-1}$ :n piikit vastaavat osiossa 5.3.2 esitettyjen zirkoniarikkaiden näytteiden spektrien piikkejä. Piikki 484  $\text{cm}^{-1}$ :ssä on häiriöpiikki, jonka myöhemmissä mittauksissa havaittiin syntyvän laboratorion valaisimista. Piikki ei kuitenkaan häiritse muiden piikkien havaitsemista. Ikäytysten myötä näytteissä ei tapahdu merkittäviä muutoksia, tosin voidaan todeta, että 245  $\text{cm}^{-1}$ :n piikin intensiteetti verrattuna muihin piikkeihin kasvaa hieman jokaisessa lämpötilassa. Vertaamalla spektrejä osiossa 5.3.2 esitettyihin Mistan *et al.* spektreihin, on kyseisen piikin intensiteetin kasvu yhdistettävissä Zr-pitoisuuden kasvamiseen. Tämä voisi olla osoitus zirkoniarikkaan

muodon erkanemisesta alkuperäisen seoksen rakenteesta, mikä havaittiin myös XRD:llä.



Kuva 8.45: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 1 -näytteille.

OSC 3 -näytteelle mitatut ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.46. Tuore näyte mitattiin 10 mW:n ja muut 5 mW:n teholla. Spektreissä havaitaan pääosin kolme piikkiä 599, 464 ja 236  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Nämä vastaavat Mistan *et al.* mittaamia spektrejä 40 - 50 % ceriumia sisältäville oksideille lukuunottamatta piikin puuttumista noin 310  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Tutkimuksessa käytetty laserin aallonpituus oli eri kuin tämän työn mittauksissa, mikä voi olla syynä piikin puuttumiseen. Ikäytyksen myötä 464  $\text{cm}^{-1}$ :ssä sijaitsevan piikin intensiteetti nousee verrattuna muihin piikkeihin. Koska tämä piikki on karakteristinen kuutiolliselle cerialle, havaittu muutos voi olla mahdollisesti osoitus ceriarikkaamman muodon erkanemisesta tai ceria-zirkonian tetragonisen rakenteen muuttumisesta kuutiolliseksi. XRD-tulosten perusteella rakenne oli jokaisessa näytteessä kuutiollinen, eikä erkanemisesta havaittu viitteitä, joten tulokset eivät tässä tapauksessa tue toisiaan.

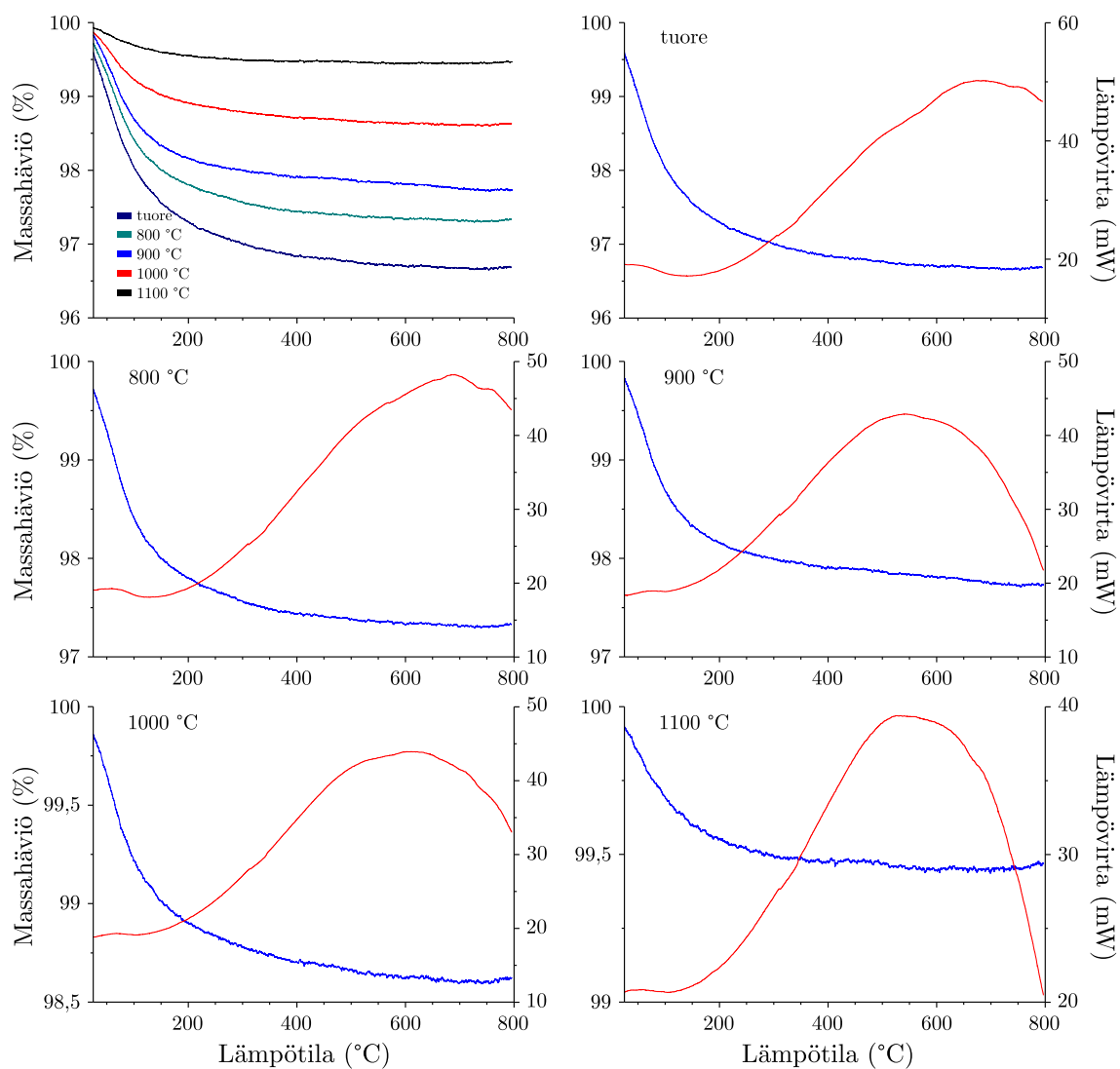


Kuva 8.46: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 3 -näytteille.

#### 8.5.4 TG/DSC

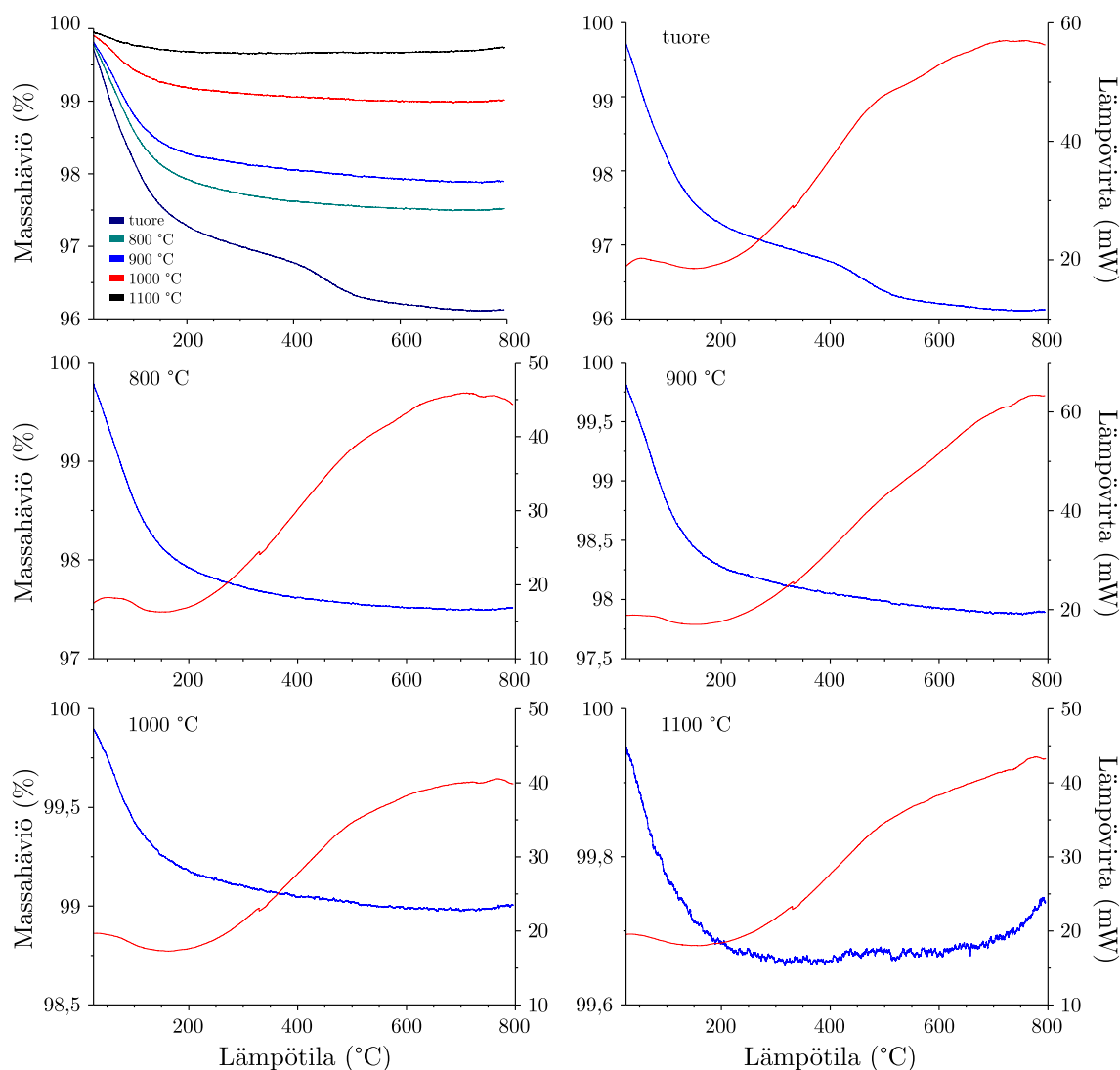
OSC 1 -näytteen TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.47. Ikäytysten myötä massahäviön havaitaan pienenevän odotusten mukaisesti. Näytteissä suurin massanmuutos tapahtui noin 200 °C:seen mennessä, minkä jälkeen massanmuutosnopeus hidastui. Alumina-näytteiden tavoin alun muutos viittaa näytteessä olevaan kosteuteen, minkä jälkeen vapautuu rakenteellinen vesi. Tuoreessa ja 800 °C:n näytteessä muutos oli hieman yli 0,5 %, minkä jälkeen osuus pienenee korkeammissa ikäytyslämpötiloissa. OSC 2 -näytteeseen verrattuna muutokset ovat suurempia, joten zirkonian ja/tai muiden lisäaineiden lisäys ceriaan näyttäisi tulosten perusteella lisäävän materiaalin kykyä sitoa kosteutta. Rakenteellisen veden osuus on edelleen vähäinen, mutta vielä 1100 °C:ssa ikäytetyn näytteen massan havaitaan laskevan yli 200 °C:n lämpötilassa, joten hydroksyyliyhdyntien määrä materiaalissa on lisääntynyt.

OSC 3 -näytteen käyrät on esitetty kuvassa 8.48. Tuoreella näytteellä havaitaan 400-600 °C:ssa porrasmainen massahäviö, mikä voisi viitata jonkin näytteessä olevan yhdisteen hajoamiseen. Näytteessä tällaista yhdistettä ei pitäisi olla, joten muutos aiheutui todennäköisesti jostain valmistusprosessissa jääneestä yhdisteestä tai näytteessä olleesta epäpuhtaudesta. Koska muutos tapahtui alemmassa lämpötilassa kuin ikäytyslämpötilat, on yhdiste poistunut näistä näytteistä jo ikäytyksen aikana eikä sitä havaita näiden TG-käyrissä. Ikäytetyissä näytteissä massahäviö pienenee ikäytyslämpötilan kasvaessa OSC 1:n tavoin. Tuoretta näytettä lukuunottamatta massahäviöt olivat pienemmät kuin



Kuva 8.47: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 1 -näytteille.

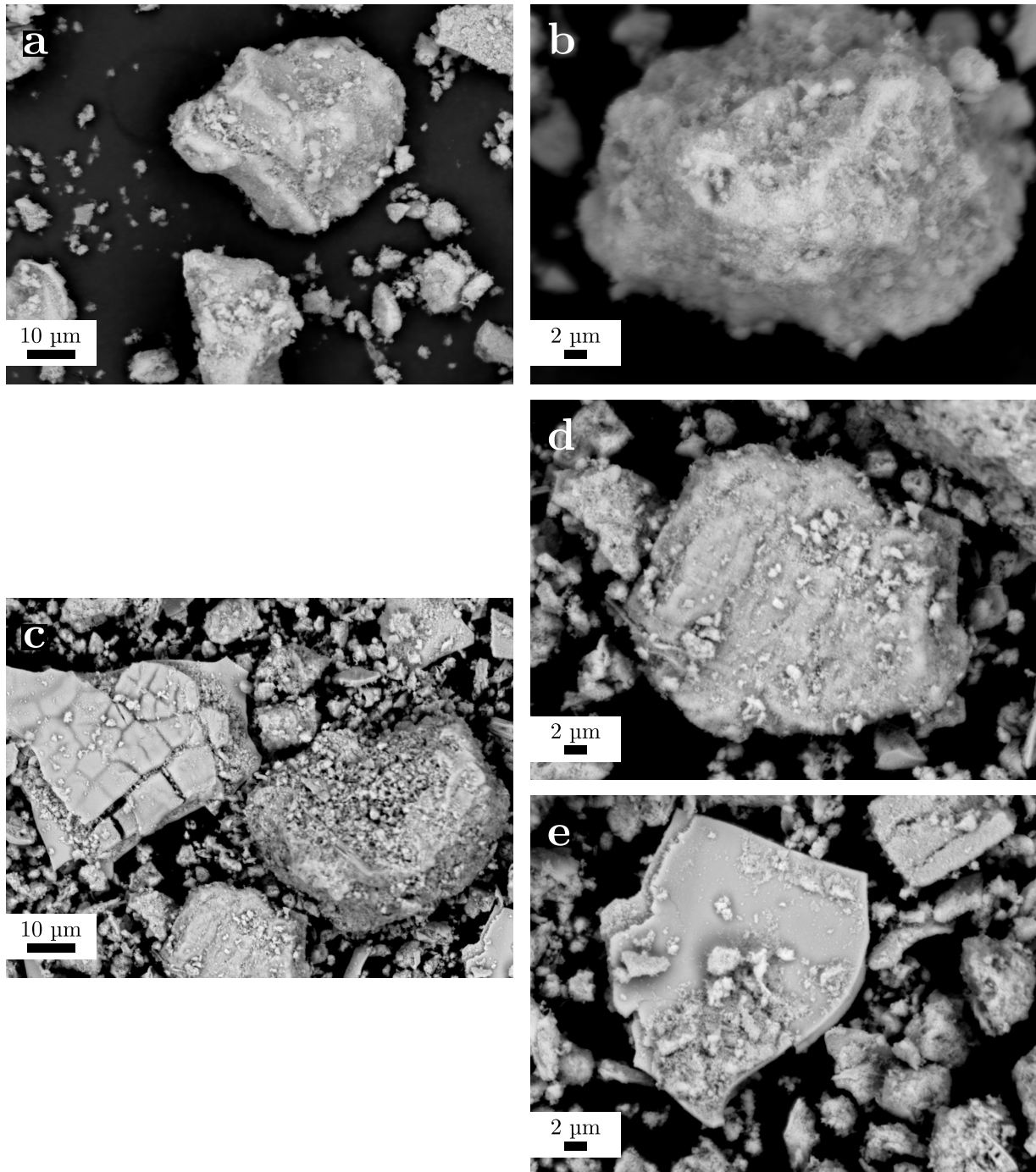
OSC 1:llä jokaisessa lämpötilassa, mikä selittynee cerian suuremmalla pitoisuudella. Zirko-  
nia vaikuttaa edelleen etenkin sitoutuneen kosteuden määrään, koska suurin massahäviö  
näytteissä on alle 200 °C:ssa, mutta rakenteellisen veden määrä materiaalissa on selvästi  
vähäisempi kuin OSC 1:ssä. Esimerkiksi 1100 °C:n näytteessä massahäviö yli 200 °C:ssä  
on käytännössä olematon, mikä vastaa OSC 2 -näytettä samassa lämpötilassa.



Kuva 8.48: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille OSC 3 -näytteille.

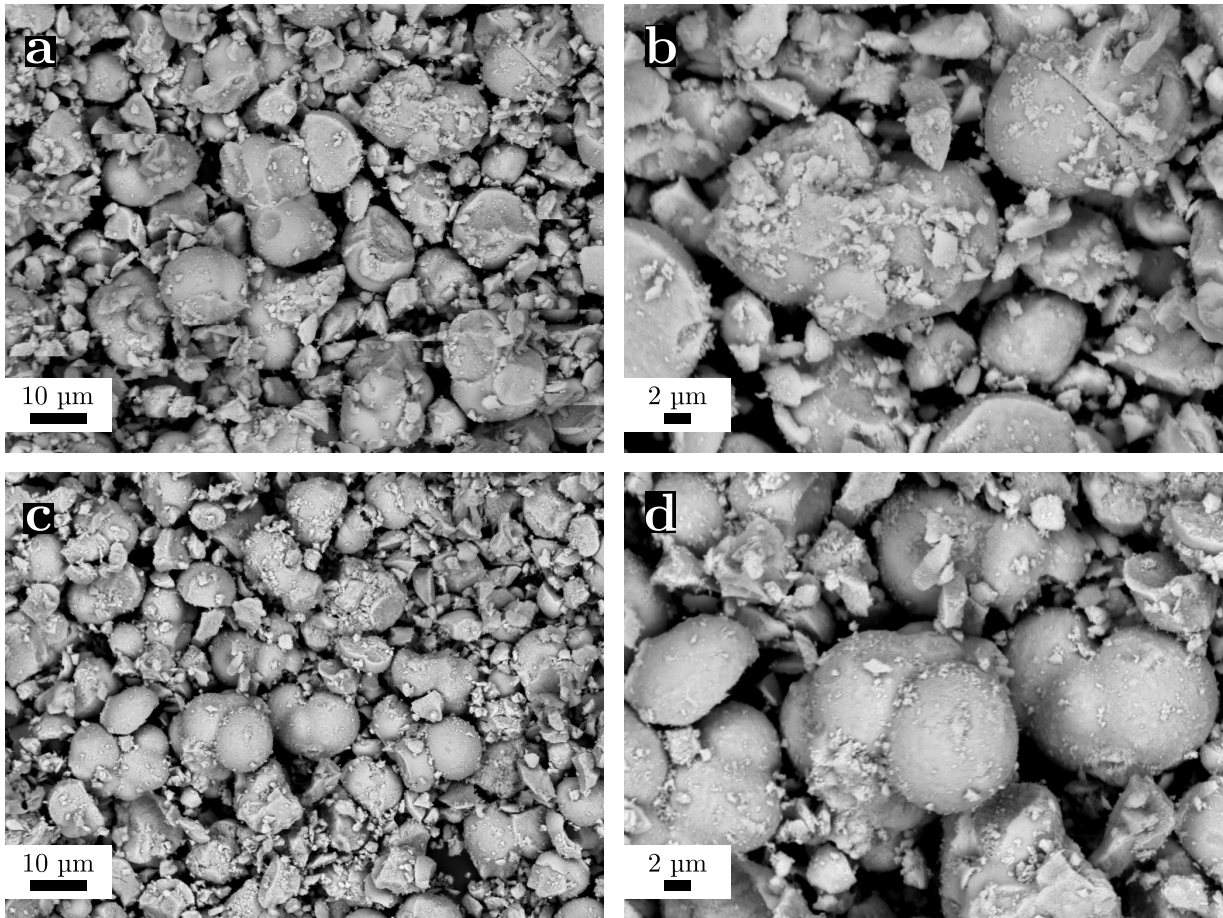
### 8.5.5 SEM

OSC 1 -näytteen SEM-kuvia on esitetty kuvassa 8.49. Verrattuna puhtaaseen ceriaan, ovat kuvissa nähtävät partikkelit selvästi erilaisia eivätkä sisällä jyvämäisiä rakenteita. Tuoreessa näytteessä partikkelin pinnalla nähdään rosoisuutta, jotka mahdollisesti aiheutuvat suurikokoisesta huokosrakenteesta. Ikäytetyssä näytteessä havaittiin kahdenlaisia partikkeleita, joista toiset muistuttivat enemmän tuoretta näytettä pinnan rosoisuudelta, ja toiset partikkelit olivat kuvissa täysin sileäpintaisia. Tämä mahdollisesti voisi johtua ceria-zirkonian eriytymisestä ceria- ja zirkoniarikkaammiksi muodoiksi, mikä havaittiin XRD:llä. Sileäpintaisten partikkelien muodostuminen oletettavasti heikentäisi myös näytteen hapenvarastointikapasiteettia sen menettäessä ominaispinta-alaansa.



Kuva 8.49: SEM-kuvat OSC 1 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c), (d) ja (e) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.

OSC 3 -näytteelle mitatut SEM-kuvat on esitetty kuvassa 8.50. Partikkelit poikkeavat muista OSC-näytteistä niiden ollessa pyöreämpiä ja sileäpintaisempia lukuunottamatta pienempiä partikkeleita niiden pinnalla. Koska OSC 3 on ceriarikkaampi kuin OSC 1, voisi pinnan sileys johtua suuremmasta ceriapitoisuudesta. Tällöin myös ikäytetyssä OSC 1 -näytteessä havaittavat sileäpintaiset partikkelit voisivat olla ceriarikkaampia kuin muut partikkelit, mikä tukisi johtopäätöstä muotojen eriytymisestä. Kuvissa ei ole havaittavissa eroa tuoreen ja ikäytetyn näytteen välillä esimerkiksi kidekokojen osalta.



Kuva 8.50: SEM-kuvat OSC 3 -näytteiden sisältämistä partikkeleista: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.



## 8.6 OSC-näytteiden hapenvarastointikapasiteetti

Hapenvarastointimittaukset suoritettiin TG:llä, ja mitatut TG-käyrät on esitetty liitteissä 3 - 18. Käyrien signaalikohinaa on vaimennettu käyttämällä 50 datapisteen väliä, millä saatiin vähennettyä käyrien rosoisuutta ja tasoitettua kaasujen vaihdosta aiheutuvia häiriösignaaleja. Mittaukset suoritettiin myös tyhjälle upokkaalle (LIITE 3), jonka mittaus-tulokset on ilmoitettu taulukossa 8.1. Tuloksista voidaan havaita atmosfäärin vaikuttavan massa-  
massaan, mikä saattaa johtua kaasujen eriävistä syöttöpaineista. Massanmuutos on kuitenkin päinvastainen kuin mitä happea varastoivilla näytteillä pitäisi olla. Tämän vuoksi OSC-näytteille saatava positiivinen massanmuutos on todennäköisemmin todellinen eikä mittausjärjestelyistä aiheutuva. Mittaustulosten keskiarvoa käytettiin korjaamaan OSC-näytteille saatuja tuloksia lisäämällä keskiarvon itseisarvo tuloksiin.

Taulukko 8.1: Tyhjälle upokkaalle mitatut massanmuutokset kolmessa peräkkäisessä atmosfäärin vaihdossa häkäkaasusta ilmaan.

Muutos 1 (mg)	Muutos 2 (mg)	Muutos 3 (mg)	Keskiarvo (mg)
-0,0005461	-0,006676	-0,006351	-0,006163

Pelkälle  $\text{CeO}_2$ :lle eli OSC 2 -näytteelle saadut tulokset (LIITE 9 - 13) on esitetty taulukossa 8.2. Prosentuaaliset massanmuutokset näytteissä olivat vähäisiä, ja TG-käyrän havaittiin oskilloivan etenkin ikäytetyissä näytteissä sekä ilma- että CO-atmosfääreissä. Oskillointi aiheutuu mittaussignaalin sähköisestä huojunnasta, joka korostuu muutosten ollessa vähäisiä (kuten OSC 2 -näytteissä). Tämän vuoksi massan muutoksen määrittämisessä voi olla suhteellisesti paljon virhettä, jota ei laskuissa ole huomioitu. Määritetyt OSC-arvot laskevat ikäytyslämpötilan kasvaessa, mutta 1100 °C:ssa arvo on suurempi kuin 1000 °C:ssa; tämä johtunee mittauksen epätarkkuudesta eikä OSC-kyvyn paranemisesta. 1000 ja 1100 °C:ssa havaittiin myös massanmuutoksen olevan negatiivinen hapenvarastointivaiheen aikana, mutta tulokset korjautuivat positiivisiksi huomioimalla tyhjän upokkaan massanmuutos. OSC 2 -näytteen kokonaismassan havaittiin myös TG-käyrillä laskevan mittauksen aikana, jolloin massahäviö häkävaiheessa oli aina suurempi kuin massan nousu seuraavassa ilmavaiheessa. Näytteet siis pystyivät luovuttamaan joka kerralla enemmän happea rakenteestaan, mutta palautuminen alkuperäiseen tilaan ei ainakaan mittausajan aikana ollut täydellistä. Osiossa 5.3.1 esitetyn reaktioyhtälön 5.3.1 mukaan yhtä ceriayksikköä (172,115 g/mol) kohden vapautuu maksimissaan 0,25 happimolekyyliä,

jolloin cerian teoreettinen hapenvarastointikyky on ceriagrammaa kohden laskettuna noin 1453  $\mu\text{mol/g}$ . Mittauksissa teoreettista arvoa ei saavuteta, ja esimerkiksi Dongin *et al.*<sup>130</sup> tutkimuksessa cerialle saatiin tulokseksi 25,0  $\mu\text{mol/g}$ , joka on lähellä OSC 2 -näytteelle saatuja arvoja. Hapenvarastointikykyyn vaikuttaa esimerkiksi näytteen ominaispinta-ala, minkä lisäksi OSC 2:n tulosten perusteella alhainen arvo johtuu myös cerian epätäydellisestä hapettumisesta alkuperäiseen tilaan häkävaiheiden jälkeen sekä siitä, että kaikki happi ei vapaudu rakenteesta yhden vaiheen aikana. OSC-arvojen heikentyminen ikäytyslämpötilojen kasvaessa johtuneen cerian kidekoon kasvamisesta, mikä johtaa samalla ominaispinta-alan vähenemiseen.

Taulukko 8.2: OSC 2 -näytteille mitatut massanmuutokset kolmessa peräkkäisessä atmosfäärin vaihdossa häkäkaasusta ilmaan sekä näistä lasketut OSC-arvot.

Ikäytyslämpötila	Tuore	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Alkuperäinen massa (mg)	25,248	23,851	22,276	22,805	23,494
Massa 600 °C:ssa (mg)	25,170	23,792	22,187	22,737	23,428
Muutos 1 (%)	0,039	0,036	0,002731	-0,001112	0,005182
Muutos 2 (%)	0,030	0,026	0,004659	-0,007072	-0,004684
Muutos 3 (%)	0,037	0,027	0,005450	-0,006163	-0,007631
Muutos, keskiarvo (%)	0,0353	0,0297	0,0043	-0,0048	-0,0024
Muutos, keskiarvo (mg)	0,0089	0,0071	0,00095	-0,0011	-0,00056
Korjattu (mg)	0,0151	0,0132	0,0071	0,0051	0,0056
Varastoitu O <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol}$ )	0,4714	0,4137	0,3208	0,2231	0,2392
<b>OSC (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>18,7</b>	<b>17,4</b>	<b>14,5</b>	<b>9,8</b>	<b>10,2</b>

Zirkoniarikkaan OSC 1 -näytteen mittaustulokset (LIITE 4 - 8) on esitetty taulukossa 8.3. Tulokset ovat huomattavasti parempia kuin OSC 2 -näytteellä, joten zirkonialisäys parantaa cerian hapenvarastointikykyä. Myös tässä näytteessä OSC-arvot laskevat ikäytyslämpötilan kasvaessa, mutta muutos on vähäinen aina 1000 °C:seen asti, OSC-arvon pysyessä 210 - 220  $\mu\text{mol/g}$ :ssa. 1100 °C:n ikäytyksen jälkeen arvo laskee alle 200  $\mu\text{mol/g}$ :iin.

Ceriarikkaan OSC 3 -näytteen mittaustulokset (LIITE 14 - 18) on esitetty taulukossa 8.4. Materiaalin varastointikyky paranee poikkeuksellisesti jokaisen ikäytyslämpötilan myötä. 1100 °C:ssa tulosten mukaan materiaalin kyky varastoida happea on jopa yli 1,5-kertaistunut. Syytä tähän ei kirjallisuudesta löytynyt, ja tulokset pitäisi varmistaa

Taulukko 8.3: OSC 1 -näytteille mitatut massanmuutokset kolmessa peräkkäisessä atmosfäärin vaihdossa häkääkaasusta ilmaan sekä näistä lasketut OSC-arvot.

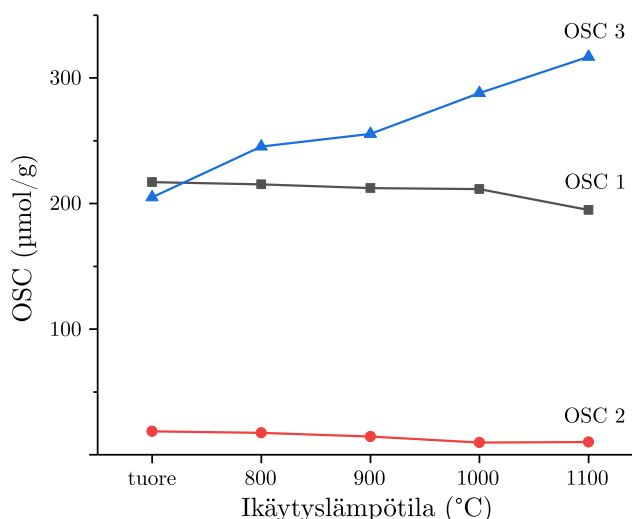
Ikäytyslämpötila	Tuore	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Alkuperäinen massa (mg)	20,209	23,099	27,775	26,174	29,105
Massa 600 °C:ssa (mg)	19,475	22,454	26,315	25,764	28,902
Muutos 1 (%)	0,641	0,644	0,613	0,638	0,590
Muutos 2 (%)	0,635	0,639	0,624	0,646	0,596
Muutos 3 (%)	0,641	0,647	0,628	0,644	0,609
Muutos, keskiarvo (%)	0,639	0,6433	0,6217	0,6426	0,5983
Muutos, keskiarvo (mg)	0,1291	0,1486	0,1727	0,1682	0,1741
Korjattu (mg)	0,135299	0,1548	0,1788	0,1743	0,1803
Varastoitu O <sub>2</sub> (µmol)	4,228	4,836	5,588	5,449	5,635
OSC (µmol/g)	<b>217,1</b>	<b>215,4</b>	<b>212,4</b>	<b>211,5</b>	<b>195,0</b>

myös muilla OSC:n mittaamenetelmillä. XRD-tulosten perusteella näytteiden kiteisyys kasvoi, ja SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia tuoreen ja ikäytetyn näytteen välillä, joten näiden mittausten perusteella tulosten pitäisi huonontua tai korkeintaan pysyä samana, koska ominaispinta-ala on oletettavasti pienentynyt. XRD:llä ei myöskään havaittu viitteitä ceria-zirkonian eriytymisestä eri seossuhteiden muodoiksi ikäytyksen myötä, mikä olisi voinut johtaa parempiin hapen varastointiominaisuuksiin. OSC 1:n ja OSC 3:n varastointikyky on lähes samanlainen tuoreena, mutta jos arvot suhteutettaisiin näytteiden ceriapitoisuuteen, olisi zirkoniumrikkaan OSC 1:n varastointikyky OSC 3:a suurempi. Ceriayksikön hapenvarastointikyky paranee siis zirkoniapitoisuuden kasvaessa, mutta samalla cerian kokonaismäärä materiaalissa vähenee. Ceriarikkaalla materiaalilla saadaankin vastaava OSC-arvo kuin zirkoniarikkaalla, koska suuri ceriapitoisuus kompensoi cerian heikompaan varastointikykyä. Erot ceria- ja zirkoniarikkaiden näytteiden välillä tulevat esiin ikäytysten myötä, minkä perusteella ceriarikas näyte kestää ikäytymistä paremmin.

Taulukko 8.4: OSC 3 -näytteille mitatut massanmuutokset kolmessa peräkkäisessä atmosfääriin vaihdossa häkääkaasusta ilmaan sekä näistä lasketut OSC-arvot.

Ikäytyslämpötila	Tuore	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Alkuperäinen massa (mg)	27,038	26,337	26,309	29,171	28,401
Massa 600 °C:ssa (mg)	25,956	25,680	25,710	28,803	28,247
Muutos 1 (%)	0,599	0,721	0,768	0,901	0,978
Muutos 2 (%)	0,606	0,743	0,773	0,881	0,984
Muutos 3 (%)	0,617	0,763	0,787	0,885	1,000
Muutos, keskiarvo (%)	0,6073	0,7423	0,776	0,889	0,9873
Muutos, keskiarvo (mg)	0,1642	0,1955	0,2042	0,2593	0,2804
Korjattu (mg)	0,1704	0,2017	0,2103	0,2655	0,2866
Varastoitu O <sub>2</sub> (μmol)	5,324	6,302	6,573	8,297	8,955
OSC (μmol/g)	<b>205,1</b>	<b>245,4</b>	<b>255,6</b>	<b>288,0</b>	<b>317,0</b>

Näytteiden OSC-arvot on esitetty myös graafisesti kuvassa 8.51. Kuvaajasta nähdään selkeä ero pelkän cerian ja ceria-zirkonian välillä sekä hapenvarastointikyvyn paraneminen OSC 3 -näytteellä ikäytyslämpötilan noustessa. OSC 3:lla myös ikäytysten väliset erot ovat suurempia kuin muilla näytteillä.

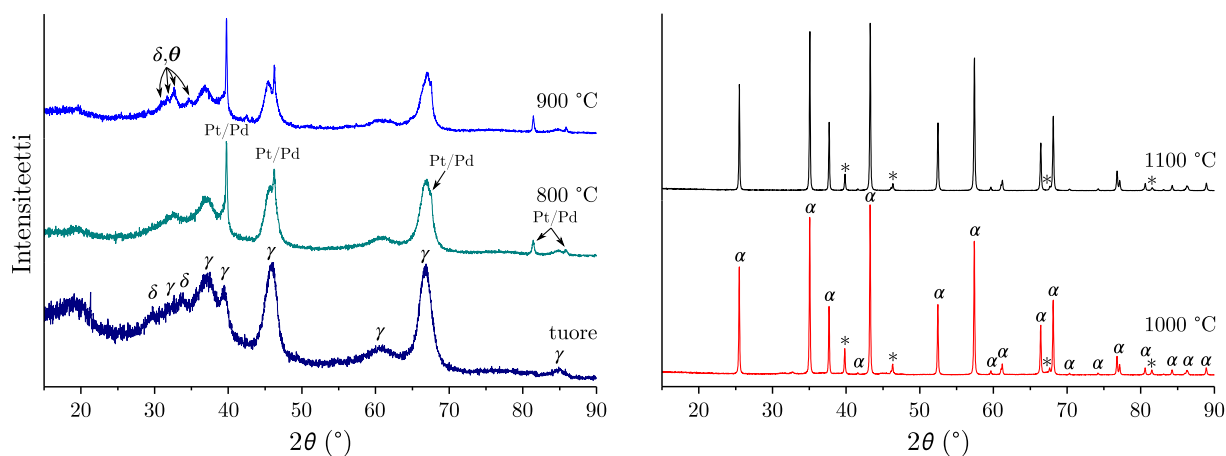


Kuva 8.51: Hapenvarastointikapasiteetit OSC-näytteille. OSC 1 = zirkoniarikas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, OSC 2 = CeO<sub>2</sub>, OSC 3 = ceriarikas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

## 8.7 DOC-pinnoite

### 8.7.1 XRD

DOC-pinnoitteelle mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.52. Tuore näyte vastaa hyvin heijastuksiltaan  $\gamma$ -alumiinaa, tosin  $29,6$  ja  $33,7^\circ$ :ssa havaitaan heikot piikit, jotka vastaavat hyvin  $\delta$ -muotoa. Nämä piikit näyttävät katoavan  $800^\circ\text{C}$ :n näytteessä, mutta ne todennäköisesti peittyvät  $32,6^\circ$ :n piikin alle, jonka intensiteetti tässä näytteessä on kasvanut. Sama intensiteetin kasvu havaitaan myös muilla  $\gamma$ -muodon piikeillä.  $800^\circ\text{C}$ :ssa havaitaan myös teräviä piikkejä  $39,8$ ,  $46,3$ ,  $81,4$  ja  $85,7^\circ$ :ssa, minkä lisäksi aluminan piikille on muodostunut olkapää  $67,6^\circ$ :ssa. Nämä piikit sopivat sekä platinalle (ICDD 04-016-6159, Brown *et al.*<sup>146</sup>) että palladiumille (ICDD 01-087-0643, McKeehan<sup>147</sup>), joten jo tässä lämpötilassa on havaittavissa katalyyttien sintrautumista.  $900^\circ\text{C}$ :ssa katalyyttien piikit näkyvät yhä selvemmin, minkä lisäksi noin  $31,1$ ,  $31,7$ ,  $32,7$  ja  $34,7^\circ$ :ssa havaitaan piikkejä, jotka sopivat sekä aluminan  $\delta$ - että  $\theta$ -muodolle.



Kuva 8.52: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille DOC-näytteille.  $800^\circ\text{C}$ :n näytteessä ensimmäisen kerran esiintyvät Pt/Pd-piikit osoitettu korkeimmissa ikäytyslämpötiloissa asteriskilla.

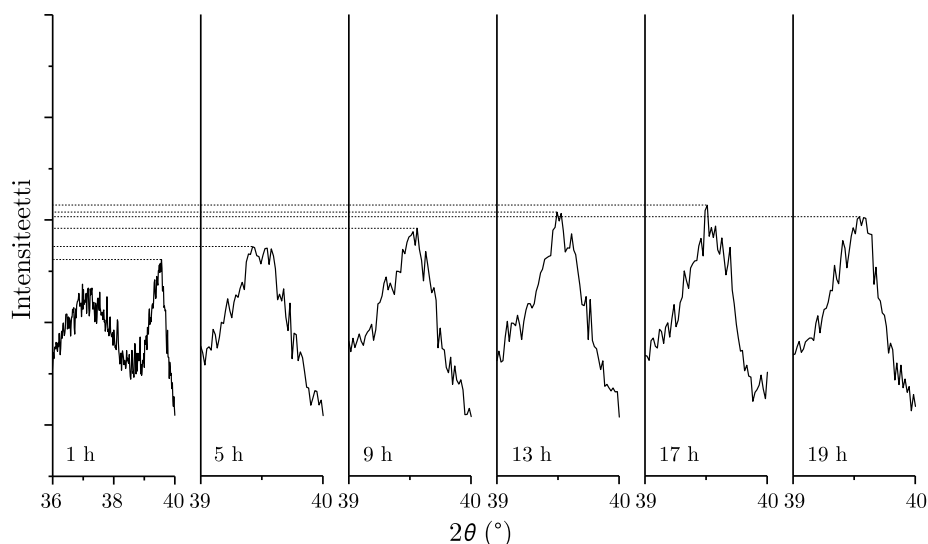
$1000^\circ\text{C}$ :ssa havaitaan uusia teräviä piikkejä, jotka kuuluvat  $\alpha$ -aluminalle. Alumina 1-näytteisiin verrattuna  $\alpha$ -muodon piikit ovat jonkin verran intensiivisempiä, joten valmiissa pinnoitteessa aluminan lämmönkestävyys vaikuttaisi olevan heikompi. Lähempi tarkastelu kuitenkin osoittaa, että pohjaviiva ei ole täysin tasainen, vaan siinä voidaan vielä havaita pieniä kumpuja aluminan muiden polymorfien piikkien kohdilla.  $1100^\circ\text{C}$ :ssa muutos  $\alpha$ -muotoon vaikuttaisi kuitenkin olevan lopullinen. Katalyyttien piikkien intensiteeteissä

ei tapahdu suuria muutoksia 900 ja 1100 °C:n välillä, joten kiteytymistä ei tapahtune yli 900 °C:n jälkeen merkittävästi. Intensiteetit eivät kuitenkaan ole täysin vertailukelpoisia keskenään mittauksissa käytetyn nollataustasignaalilevyn vuoksi, koska näytemäärä ei ole vakioitu.

Tuoreesta DOC-näytteestä tehtiin myös XRD-mittaukset lämmittämällä niitä näyte-kammiossa ja mittaamalla XRD-kuviot valituissa lämpötiloissa isotermissesti *in situ*. Mittauksissa tarkasteltiin platinan sintrautumista seuraamalla 39,8°:n piikin intensiteettiä. 650 °C:ssa suoritettujen mittauksen diffraktiokuvioita on esitetty kuvassa 8.53. Yhden tunnin kuviossa havaitaan korkeamman kulman heijastuksen olevan intensiivisempi kuin alhaisemman kulman. Korkeammalla kulmalla sijaitsee sekä aluminan että platinan piikki, mutta kuvan 8.52 perusteella piikki kuuluu platinalle, koska aluminan piikki olisi toiseen piikkiin verrattuna matalampi. Platina sintrautuu siis 650 °C:n lämpötilassa jo yhdessä tunnissa. Platinan piikin intensiteetti kasvoi lämmityksen jatkuessa, kunnes 11 tunnin jälkeen intensiteetin muutos ei ollut enää merkittävä (ei esitetty kuvassa). Intensiteetti oli samaa luokkaa kuin kuvassa esitetyissä 13, 17 ja 19 h:n diffraktiokuvioissa. Näiden välillä voidaan kuvassa havaita vielä muutoksia, mutta koska 13 ja 17 h:n kuvioissa piikin intensiteetti on suurempi kuin 19 h:n kuviossa ja oletettavasti piikin intensiteetin ei pitäisi lämmityksen myötä laskea, johtunevat erot mittauksen signaalikohinan aiheuttamasta epätarkkuudesta.

Kuvassa 8.54 on esitetty vastaavat tulokset 750 °C:n lämmityksellä. Mittaustulokset eivät ole täysin verrattavissa 650 °C:n lämmityksen tuloksiin, mikä nähdään esimerkiksi aluminan piikin eroavuudesta mittausten välillä. Tästä huolimatta 750 °C:n mittauksessa voidaan havaita platinan piikin suhteellisen intensiteetin verrattuna aluminan piikkiin olevan suurempi kuin 650 °C:ssa yhden tunnin jälkeen, joten sintrautuminen on edennyt pidemmälle korkeammassa lämpötilassa. Piikin intensiteetti myös kasvaa huomattavasti enemmän korkeammassa lämpötilassa ajan myötä, kunnes kasvu päättyy 13 tunnin jälkeen.

850 °C:ssa suoritettujen mittauksen diffraktiokuvioita on esitetty kuvassa 8.55. Vertailtavuus 750 ja 850 °C:n mittausten välillä on parempi kuin 650 ja 750 °C:lla, koska mittaukset pystyttiin suorittamaan täysin identtisillä parametreilla. Tämän ansiosta voidaan nähdä esimerkiksi platinan piikin intensiteetin 850 °C:ssa olevan ensimmäisen tunnin



Kuva 8.53: XRD-diffraktiokuvioita 650 °C:ssa lämmitetylle tuoreelle DOC-näytteelle 1, 5, 9, 13, 17 ja 19 h jälkeen. Ensimmäisessä kuviossa esitetty aluminan ja platinan piikit, muut kuvioita rajattu esittämään ainoastaan platinan piikki.

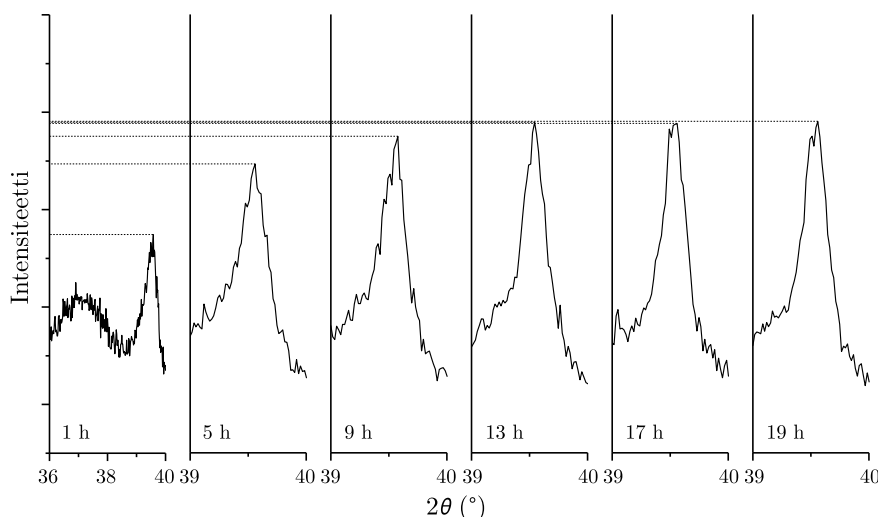
jälkeen yhtä suuri kuin 750 °C:ssa viiden tunnin lämmityksen jälkeen. 850 °C:ssa piikin intensiteetti on suurempi viidessä tunnissa kuin lopullinen intensiteetti 750 °C:ssa, minkä jälkeen piikki näyttää saavuttavan lopullisen intensiteettinsä 17 tunnin jälkeen. Platina kiteytyy siis enemmän 850 kuin 750 °C:ssa ja saavuttaa nopeasti alemman lämpötilan kiteisyysasteen. Kiteytyminen lopulliseen kidekokoon vaikuttaisi kestävän myös pidempään tässä lämpötilassa kuin alemmissa.

## 8.7.2 IR

DOC-pinnoitteen IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.56. Spektrit ovat samanlaisia kuin Alumina 1 -näytteellä ja  $\alpha$ -muodon spektri havaitaan 1000 °C:sta alkaen. Tässä lämpötilassa spektri kuitenkin muistuttaa enemmän Alumina 1:n 1100 kuin 1000 °C:n spektriä, mikä varmistaa XRD-mittauksissa tehtyä johtopäätöstä siitä, että  $\alpha$ -muotoa muodostuu pinnoitteessa enemmän kuin pelkässä aluminassa 1000 °C:ssa.

## 8.7.3 Raman

DOC-pinnoitteelle mitatut ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.57. Mittauksia varten laserin teho piti laskea 0,5 mW:iin, jotta piikit saatiin erottumaan. Tuoreen näytteen spektrissä havaitaan vaakasuora pohjaviiva kohinan kanssa sekä piikki noin 650  $\text{cm}^{-1}$ :ssä,

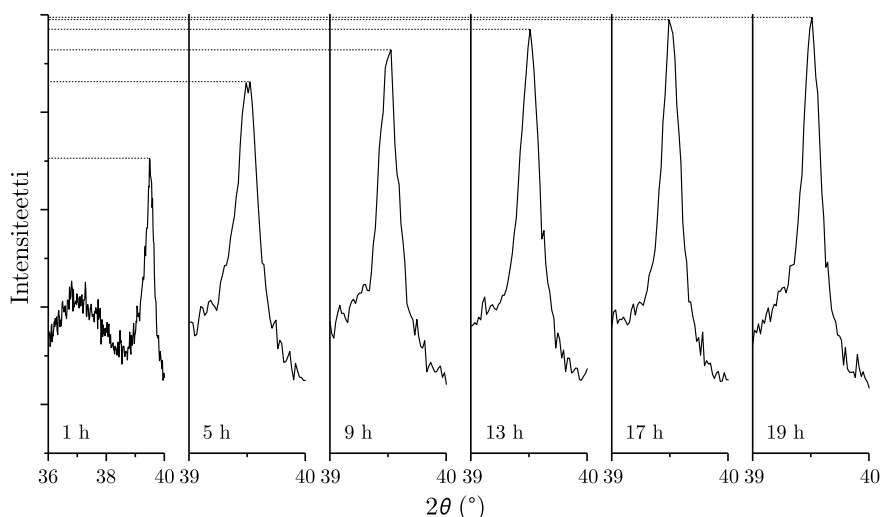


Kuva 8.54: XRD-diffraktiokuvioit 750 °C:ssa lämmitetylle tuoreelle DOC-näytteelle 1, 5, 9, 13, 17 ja 19 h jälkeen. Ensimmäisessä kuviossa esitetty aluminan ja platinan piikit, muut kuvioit rajattu esittämään ainoastaan platinan piikki.

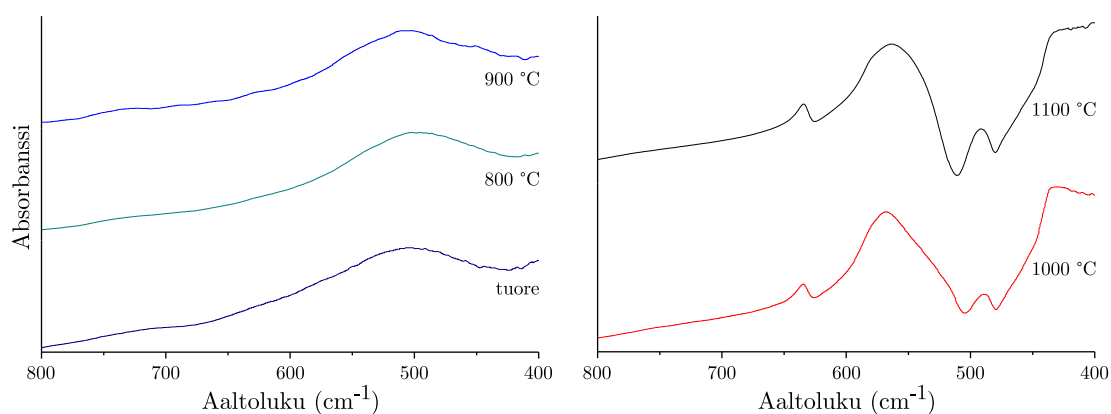
joka osiossa 5.4.3 esitettyjen Mameden *et al.* spektrien mukaan aiheutunee palladiumoksidista. Muuten spektri vastaa  $\gamma$ -aluminan spektriä. 800 °C:ssa on nähtävissä leveä piikki noin 850  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, mikä vastaa Alumina 1-3:ssa havaittua piikkiä  $\delta/\theta$ -aluminalle. Lisäksi 500-600  $\text{cm}^{-1}$ :n välissä havaittavat piikit voisivat kuulua näille polymorfeille. Alumina 1:ssä nämä piikit havaittiin vasta 900 °C:ssa, joten tulosten perusteella alumina heikentyisi alemmassa lämpötilassa DOC-pinnoitteessa. Näistä polymorfeista ei kuitenkaan havaittu viitteitä XRD:llä. Polymorfien muita piikkejä välillä 200-400  $\text{cm}^{-1}$  ei havaita, mutta tällä aaltolukuvälillä nähdään useita muita piikkejä, jotka voivat peittää aluminan piikit. 800 °C:n spektrissä havaitaan piikki 438  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joka on lähellä Mameden *et al.* spektrin toista piikkiä PdO:lle. Samassa tutkimuksessa esitetyt PdO:n resonanssiapiikit voisivat selittää muut alueella havaitut piikit, mikä vahvistaisi tulkintaa PdO:n esiintymisestä näytteissä.

900 °C:ssa PdO:n piikit katoavat, mutta ne esiintyvät uudelleen 1000 °C:ssa ja häviävät jälleen 1100 °C:ssa. Erot näiden piikkien esiintymisen kohdalla saattavat aiheutua valitusta kuvauskohdasta, jos PdO ei ole levittäytynyt tasaisesti näytteeseen eikä kuvauskohdassa näin ollen ole PdO:ta ollut. 900 °C:n spektri vastaa suurimmaksi osaksi alemman lämpötilan spektriä, mutta esimerkiksi  $\delta/\theta$ -aluminan piikki voidaan havaita noin 250  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. 1000 °C:ssa havaittava intensiivinen piikki noin 417  $\text{cm}^{-1}$ :ssä on todennäköisesti  $\alpha$ -aluminan intensiivisin piikki. Tämän piikin intensiteetti laskee





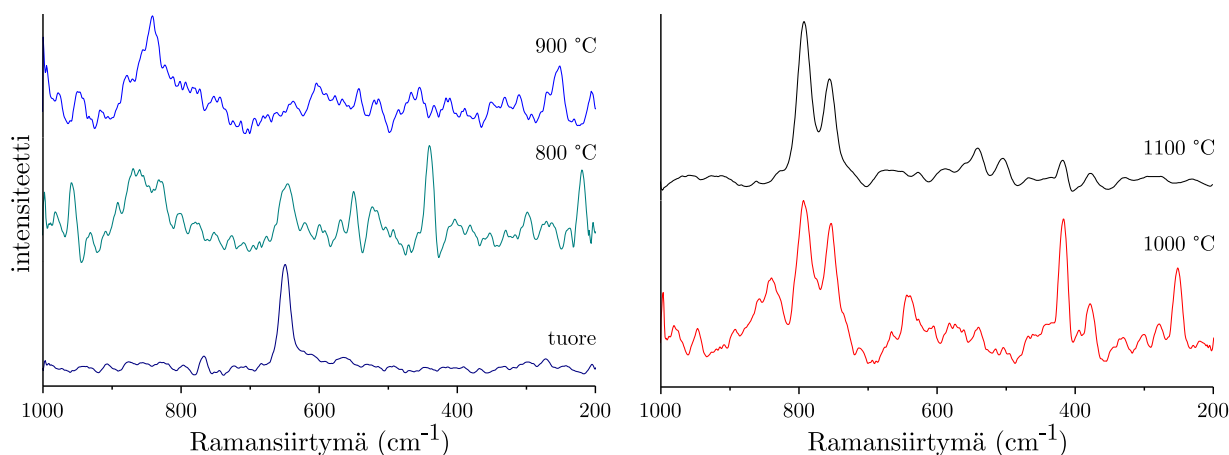
Kuva 8.55: XRD-diffraktiokuvioita 850 °C:ssa lämmitetylle tuoreelle DOC-näytteelle 1, 5, 9, 13, 17 ja 19 h jälkeen. Ensimmäisessä kuviossa esitetty aluminan ja platinan piikit, muut kuvioita rajattu esittämään ainoastaan platinan piikki.



Kuva 8.56: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille DOC-näytteille.

huomattavasti 1100 °C:ssa, mikä on ristiriidassa XRD-tulosten kanssa, joiden mukaan  $\alpha$ -aluminan osuus näytteessä kasvoi. Tulosten perusteella näytteessä tai mittauksessa vaikuttaisi olleen jokin  $\alpha$ -muodon mittaamista häiritsevä tekijä, joka vaimensi sen signaalia.

1000 ja 1100 °C:ssa havaitaan myös kaksi intensiivistä piikkiä noin 755 ja 792  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joiden intensiteetit pysyvät samanarvoisina näytteiden välillä. Korkeammassa lämpötilassa havaitaan myös matalia piikkejä, jotka eivät aiheudu  $\alpha$ -aluminasta eikä XRD-mittausten perusteella näytteen pitäisi sisältää muitakaan aluminan polymorfeja. Näiden piikkien alkuperää ei pystytty tunnistamaan, eikä esimerkiksi mittausohjelmiston tietokantahaku löytänyt vastaavuutta intensiiviselle piikkiparille. Piikit voisivat aiheutua  $\alpha$ -aluminan ja jalometallien välisistä värähtelyistä, joita ei olisi kirjallisuudessa



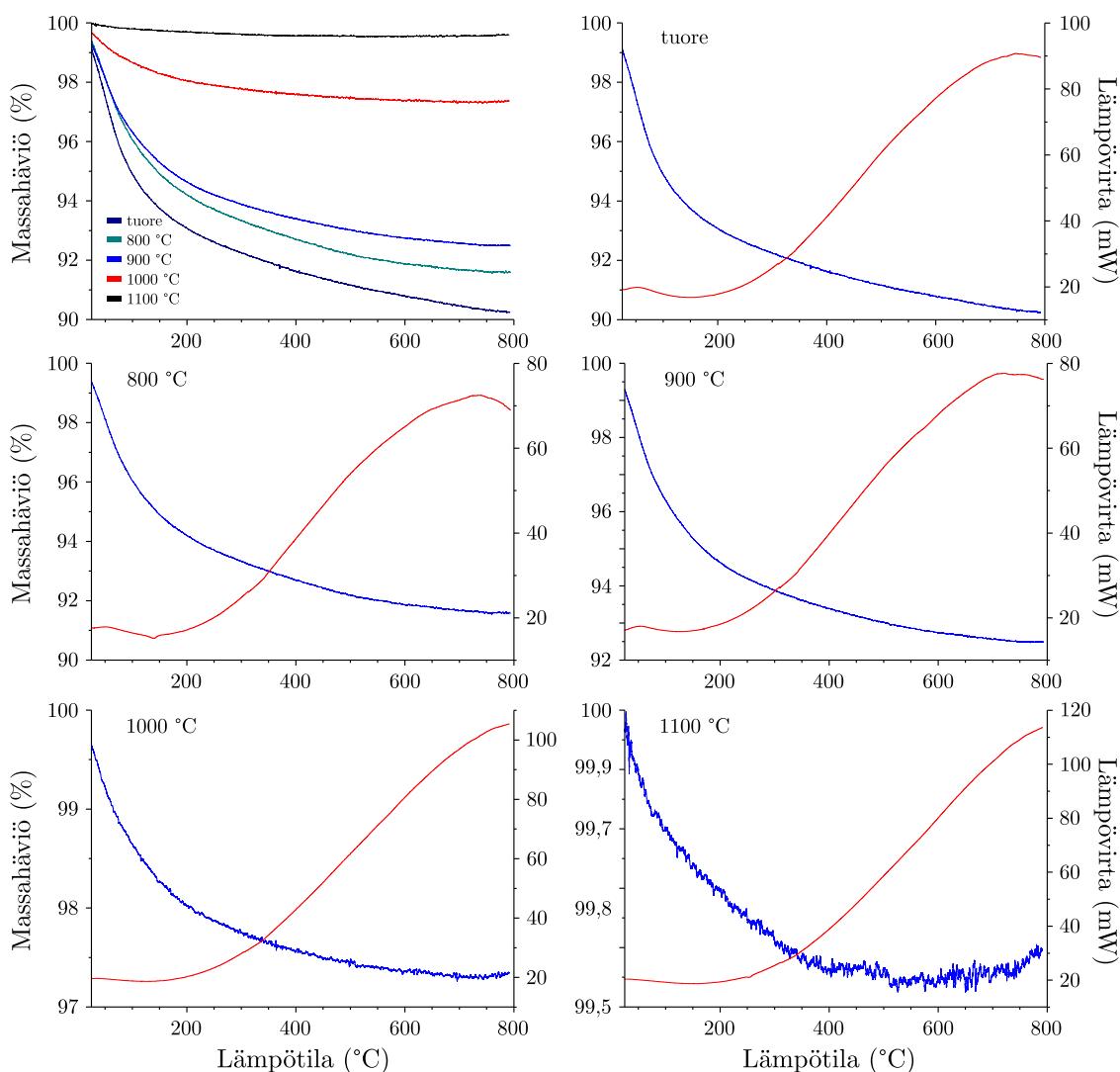
Kuva 8.57: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille DOC-näytteille.

Raman-spektroskopiolla mitattu. Tämä selittäisi myös piikkien puuttumisen alempien lämpötilojen spektreistä, joissa XRD:n perusteella ei  $\alpha$ -aluminaa ollut. Koska nämä näytteet mitattiin peräkkäin, voivat piikit aiheutua myös jostain ulkopuolisesta häiriöstä, joka ei ollut läsnä aiemmissä mittauksissa.

#### 8.7.4 TG/DSC

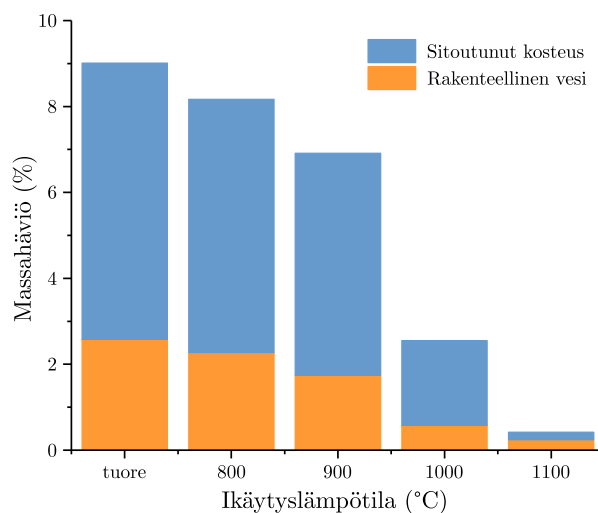
Kuvassa 8.58 on esitetty DOC-näytteiden TG- ja DSC-käyrät. Vertailukuvasta havaitaan suuri ero tuoreen, 800 ja 900 °C:n näytteiden massahäviöissä verrattuna 1000 ja 1100 °C:n massahäviöihin. XRD-mittausten perusteella tämä selittyy  $\alpha$ -muodon muodostumisella korkeimmissa lämpötiloissa. 1000 °C:ssa massahäviö on vielä lähes 3 %, mikä on selvästi suurempi kuin 1100 °C:ssa, vaikka XRD:n perusteella 1000 °C:n näyte on jo lähes kokonaan  $\alpha$ -muotoa. Tämä saattaa selittyä lisäaineiden ja niistä mahdollisesti lämmityksessä muodostuneiden yhdisteiden haihtumisesta ja termisestä hajoamisesta. Osa massahäviöstä voi olla myös haihtuvia liuotinjäännöksiä, mutta nämä todennäköisesti ovat poistuneet jo ikäytyksissä. Tämä selittää myös alempien lämpötilojen suuret massahäviöt, jotka ovat useita prosentteja suuremmat kuin esimerkiksi Alumina 1 -näytteessä.

Diagrammissa 8.59 on esitetty näytteiden rakenteellisen veden ja sidotun kosteu-



Kuva 8.58: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille DOC-näytteille.

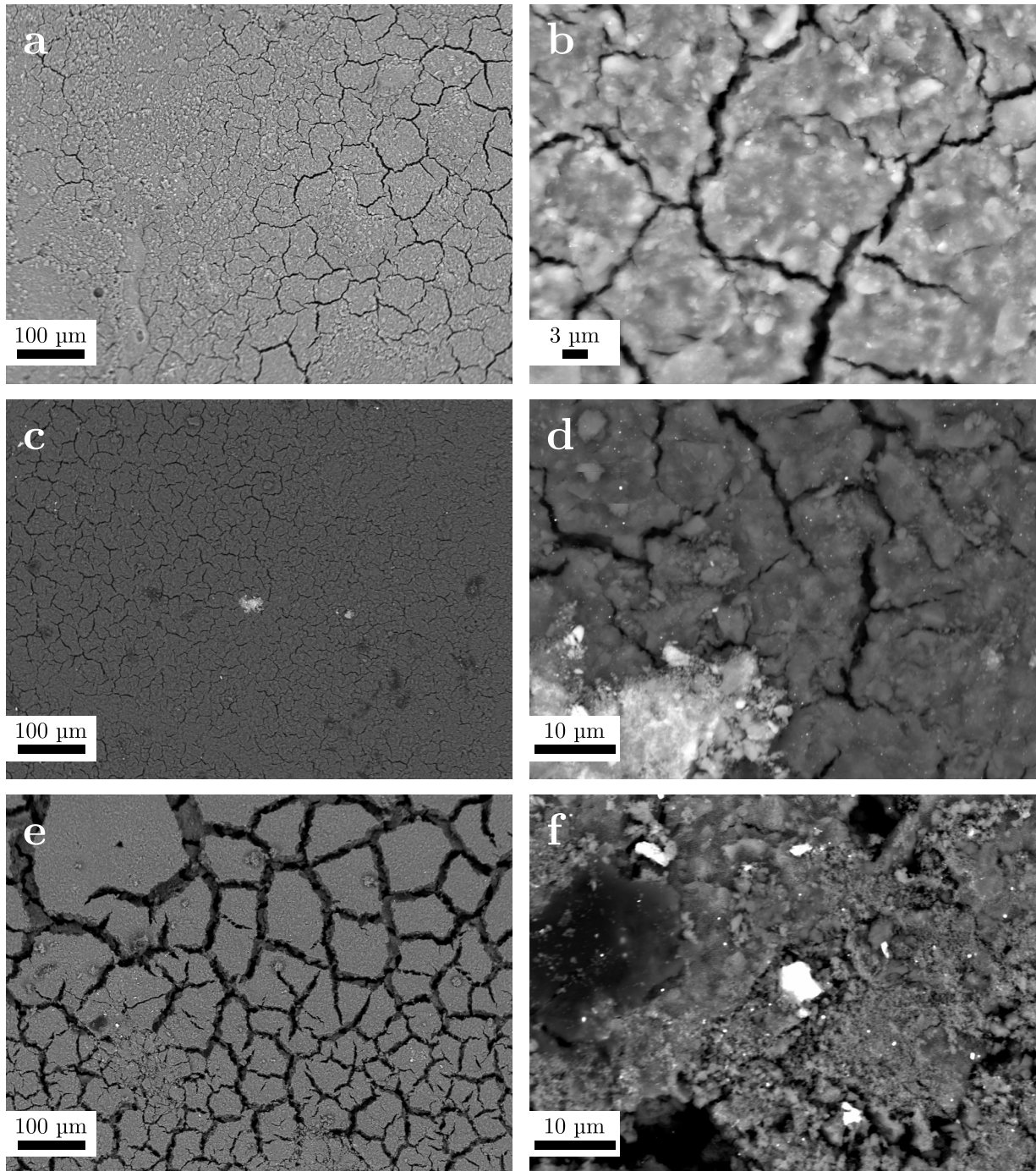
den osuudet. Tarkat arvot ja vastaavat lämpötila-alueet on esitetty liitteessä 2. Diagrammin mukaan yli 2/3-osaa näytteiden sisältämästä vedestä on sitoutunutta kosteutta, mikä osaksi muodostunee liuottimista peräisin olevasta vedestä. Pinnoite menettää liuottimista peräisin olevaa vettä ikäytyksen aikana, mutta pystynee sitomaan osan takaisin ilmankosteudesta. Esimerkiksi tuoreella ja 800 °C:ssa ikäytetyllä näytteellä sitoutuneen kosteuden määrä on lähes sama. Tämä osuus voi sisältää myös edellä mainittuja muita yhdisteitä, jotka haihtuvat ja hajoavat alhaisissa lämpötiloissa. Rakenteellisen veden osuudet vastaavat Alumina 1:n vastaavia osuuksia etenkin tuoreessa ja 800 sekä 900 °C:n näytteissä, mutta ovat DOC:ssa hieman suurempia. 1000 °C:ssa DOC:n rakenteellinen osuus on pienempi, mikä selittyy XRD-mittauksissa havaitulla suuremmalla  $\alpha$ -muodon osuudella. 1100 °C:ssa sekä DOC:ssa ja Alumina 1:ssä massahäviöt ovat minimaaliset.



Kuva 8.59: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet DOC-näytteissä.

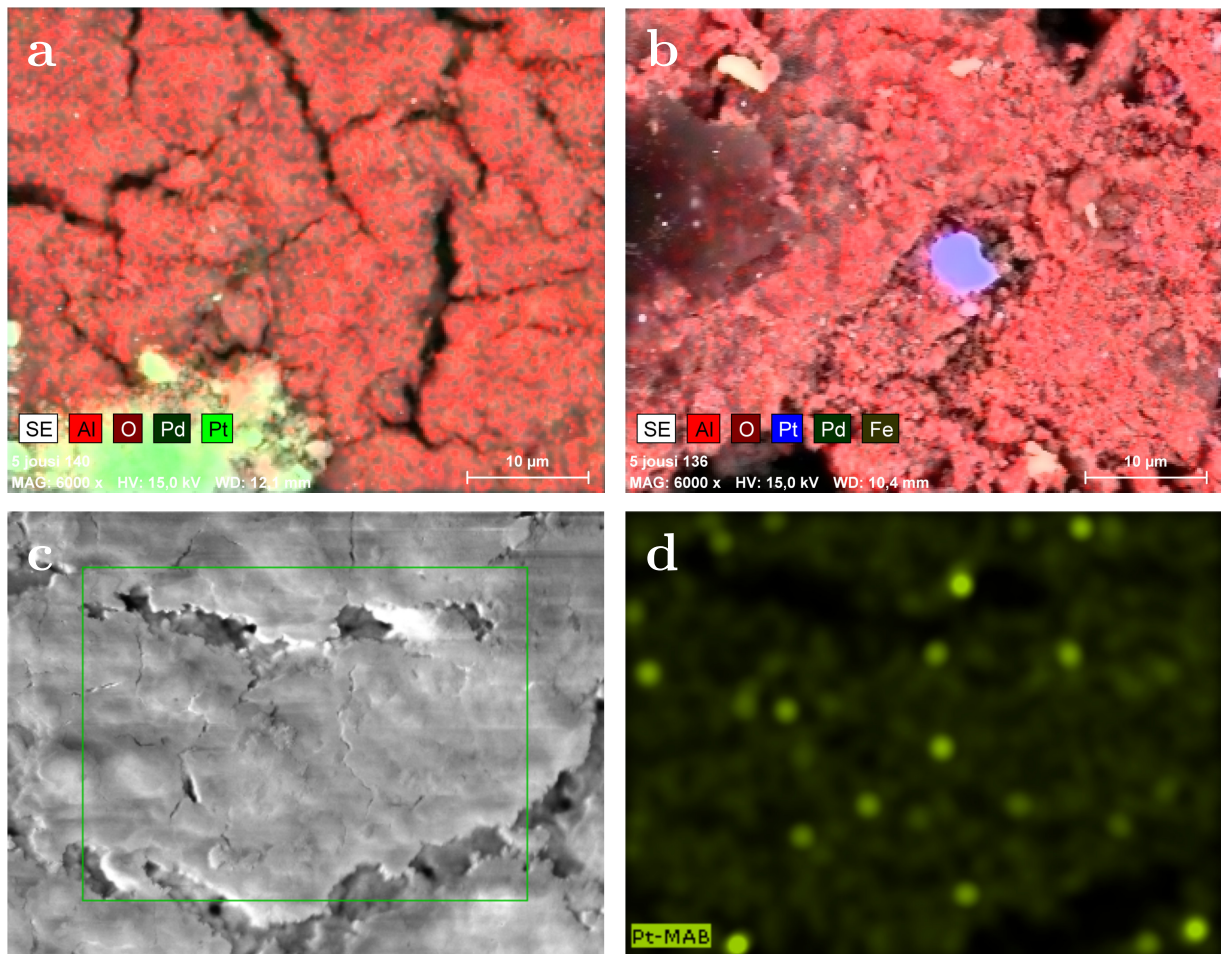
### 8.7.5 SEM

DOC-pinnoitteelle mitatut SEM-kuvat on esitetty kuvassa 8.60. Pinnoitteilla ei päästy yhtä suuriin suurennoksiin kuin raaka-ainejauheilla. Jokaisessa näytteessä havaittiin pinnoitteen halkeilleen metallifolion päällä, mikä on todennäköisesti osittain aiheutunut näytteen käsittelystä, esimerkiksi SEM-näytekappaleen leikkaamisesta. Tähän viittasi halkeamien suurempi koko näytekappaleen reunoilla. 1100 °C:ssa ikäytetyssä näytteessä halkeamat olivat keskimäärin suurempia, missä havaitaan lämpökäsittelyn vaikutus pinnoitteen kestävyYTEEN.



Kuva 8.60: SEM-kuvat DOC-pinnoitteesta: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 900  $^{\circ}\text{C}$ :ssa ikäytetty näyte, (e) ja (f) 1100  $^{\circ}\text{C}$ :ssa ikäytetty näyte.

Ikäytettyjen näytteiden kuvat eroavat tuoreesta näytteestä niissä havaittavien vaaleiden partikkelien osalta. Näiden partikkelien alkuainekoostumusta tutkittiin EDS:llä tekemällä kuvista alkuainekartat. Kuvassa 8.61a on esitetty 900 °C:ssä ikäytetyn näytteen kartta, missä havaitaan suuren partikkelin koostuvan platinasta. Kuvassa 8.61b nähdään vastaava kartta 1100 °C:n näytteelle, missä kuvan keskellä havaittu partikkeli on myös platinaa. Muille vastaaville partikkeleille kartoitus ei anna vastaavuutta analysoituihin alkuaineisiin. 1100 °C:n näytteestä tehtiin alkuainekartoitus myös pinnon toisesta kohdasta, jonka SEM-kuva on esitetty kuvassa 8.61c. Kuvassa ei havaittu partikkeleita, mutta platinalle tehdyssä erilliskartassa (kuva 8.61d) havaittiin viitteitä platinakerääntymistä. Alkuainekartoitus tehtiin myös tuoreesta näytteestä, mutta sille ei havaittu selviä alkuainekertymiä. Kartoitusten perusteella ikäytys aiheuttaa platinan sintrautumista, mutta palladiumin kerääntymisestä suuremmiksi partikkeleiksi ei havaita viitteitä. Tämän perusteella XRD:llä nähdyt jalometallien piikit kuuluvat todennäköisemmin platinalle.

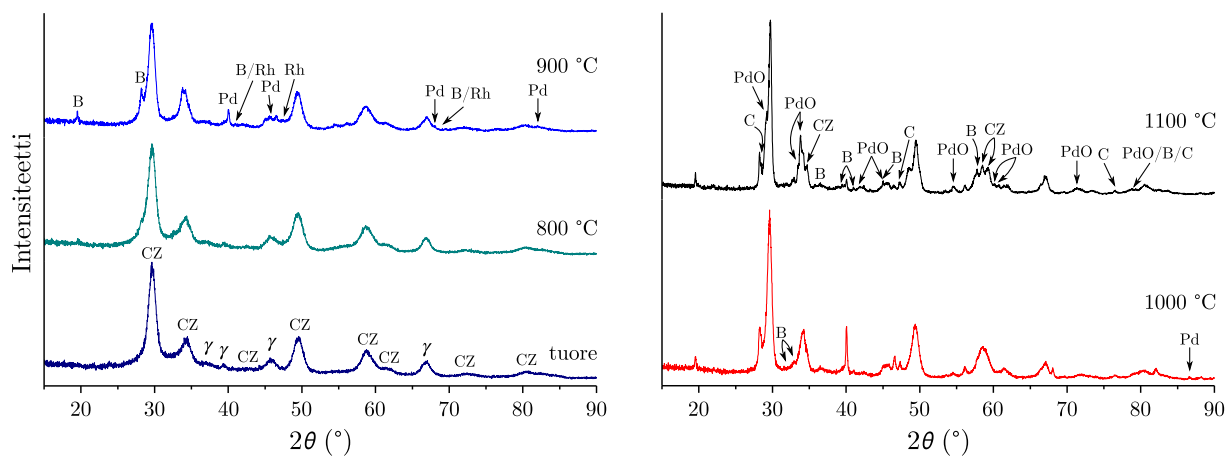


Kuva 8.61: Alkuainekartat DOC-pinnoitteesta: (a) 900 °C:ssä ikäytetty näyte (kuvasta 8.60d), (b) 1100 °C:ssä ikäytetty näyte (kuvasta 8.60f), (c) SEM-kuva 1100 °C:n näytteestä sekä (d) tästä tehty Pt-kartta.

## 8.8 TWC-pinnoite

### 8.8.1 XRD

TWC-pinnoitteelle mitatut diffraktiokuviot on esitetty kuvassa 8.62. Tuoreessa näytteessä havaitaan  $\gamma$ -aluminan heijastuksia sekä cerium-zirkoniumoksidille kuuluvat piikit, jotka havaittiin jo OSC 1 -näytteellä. 800 °C:n diffraktiokuviossa ei havaita merkittäviä muutoksia. Pientä kohoamista on havaittavissa noin 28,2°:ssa, joka 900 °C:ssa on muodostunut jo erilliseksi piikiksi. Tämä ja 40,9 sekä 69,5°:ssa havaittavat pienet piikit kuuluvat  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :lle (heksagonaalinen, **ICDD** 04-013-8732, Hörkner ja Müller-Buschbaum<sup>148</sup>), joka muodostuu  $\text{BaO}$ :n ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n reagoidessa keskenään. Osion 5.5.2 mukaan myös piikki noin 19,5°:ssa kuuluisi sille. 900 °C:ssa nähdään myös uudet piikit 40,1, 46,6, 68,1 ja 82,1°:ssa, jotka kuuluvat palladiumille (kuutiollinen, **ICDD** 04-002-9728, Ellner<sup>149</sup>). Piikkien sijainti poikkeaa hieman vastaavista piikeistä DOC-näytteessä. 44 - 48°:n alueella nähdään palladiumin piikin lisäksi myös muita matalia piikkejä, jotka vastaavat aluminanäytteillä havaittuja  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotojen piikkejä.  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :lle yhdistetyt piikit 40,9 ja 69,5°:ssa voisivat kuulua myös rodiumille, jonka referenssissä oleva piikki 47,5°:ssa erotetaan myös diffraktiokuvioista (kuutiollinen, **ICDD** 04-016-4692, Jeon ja Lee<sup>150</sup>). 33,8°:ssa havaitaan myös uusi piikki, joka on muodostunut cerium-zirkoniumoksidin 34,2°:n piikin kylkeen. Tämä piikki katoaa diffraktiokuvioista 1000 °C:ssa, mutta sen kohdalla havaitaan jälleen piikki korkeimmassa lämpötilassa. 900 °C:ssa piikki voisi selittyä cerium-zirkoniumoksidin muutoksilla.



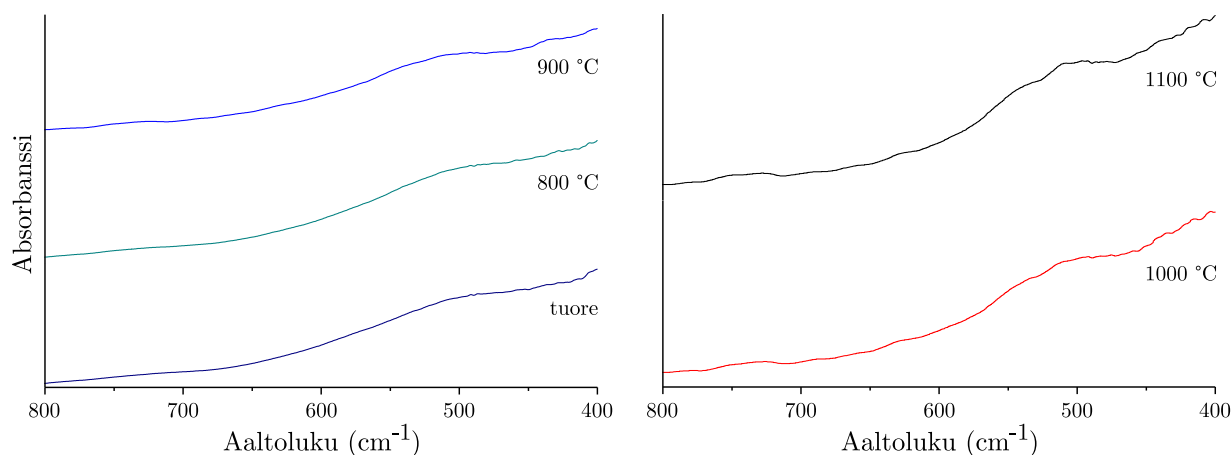
Kuva 8.62: XRD-diffraktiokuviot tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille TWC-näytteille. Eri polymorfien ja yhdisteiden piikit on osoitettu alimmassa esiintymislämpötilassaan. Käytetyt lyhenteet: CZ = cerium-zirkoniumoksidi, B =  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , C =  $\text{CeO}_2$ .

1000 °C:ssa erityisesti  $\delta$ - ja  $\theta$ -aluminan piikit erottuvat selvemmin ja palladiumin piikit ovat intensiivisempiä. Palladiumille havaitaan myös piikki 86,6°:ssa. Rodiumin piikit eivät kasva lukuunottamatta piikkiä 47,5°:ssa, mutta tämä piikki voi kuulua myös  $\theta$ -aluminalle. 1100 °C:ssa havaitaan useita uusia piikkejä. 29,2, 33,5, 33,8, 41,8, 45,0, 54,6, 60,2, 60,7, 70,4, 71,2 ja 78,7°:ssa sijaitsevat piikit vastaavat hyvin PdO:n referenssiä (tetragoninen, ICDD 04-007-4016, Christy ja Clark<sup>151</sup>). Viitteitä 45,0 ja 54,6°:n piikeistä voi olla jo nähtävissä 1000 °C:ssa, mutta ne voivat johtua myös taustan kohinasta, piikkien erottuessa huonosti pohjaviivasignaalista. XRD-kuviossa havaitaan myös palladiumin piikkejä, mutta niiden suhteellinen intensiteetti on laskenut aiemmista näytteistä, joten alemmissa lämpötiloissa muodostuneet palladiumkiteet ovat hapettuneet PdO:ksi. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:n referenssiä vastaavia uusia piikkejä havaitaan esimerkiksi 35,8, 36,4, 57,8°:ssa, minkä lisäksi palladiumin 45,0 ja 78,7°:n piikit voivat kuulua myös sille. 28,4°:ssa havaitaan pieni olkapää 28,2°:n piikille, minkä lisäksi 47,3 ja 76,5°:ssa nähdään uusia diffraktiohuippuja. Nämä muutokset vastaavat hyvin CeO<sub>2</sub>:n referenssiä (kuutiollinen, ICDD 04-006-2393, Andreeva ja Gil'man<sup>152</sup>), joten mahdollisesti se on erkaantunut seosoksidin rakenteesta. Cerialle sopisivat myös aiemmin mainitut piikit 69,5 ja 78,7°:ssa. Viitteitä näistä piikeistä on havaittavissa myös 1000 °C:n näytteessä. Missään näytteessä ei nähdä  $\alpha$ -aluminalle kuuluvia piikkejä, joten lisäaineiden stabilisoiva vaikutus on selvästi toiminut. Myös katalyyttien heijastusten intensiteetti jäi vähäiseksi, mikä viittaa niiden vähäiseen kiteytymiseen ja/tai pitoisuuteen.

## 8.8.2 IR

TWC-näytteille mitatut IR-spektrit on esitetty kuvassa 8.63. Spektrit ovat samankaltaisia jokaisessa lämpötilassa, mutta 1000 ja 1100 °C:ssa noin 500 cm<sup>-1</sup>:ssä oleva kynnys erottuu hieman selvemmin. Tämä voisi kuulua amorfisille aluminapolymorfeille, joilla Alumina 1:ssä nähtiin tällä aaltolukualueella leveä piikki. Kynnys terävöityy 1000 °C:ssa alkaen, mikä voisi liittyä Alumina 2 ja Alumina 3 -näytteillä havaittuun piikin terävöitymiseen korkeissa lämpötiloissa. Muuten nouseva spektriviiva muistuttaa ceria-zirkonianäytteille mitattuja spektrejä, jotka mahdollisesti ovat hallitsevia komponentteja IR-aktiivisuuden osalta TWC-näytteissä.  $\alpha$ -aluminan piikkejä spektreistä ei havaita, mikä oli odotettavissa XRD-tulosten perusteella.



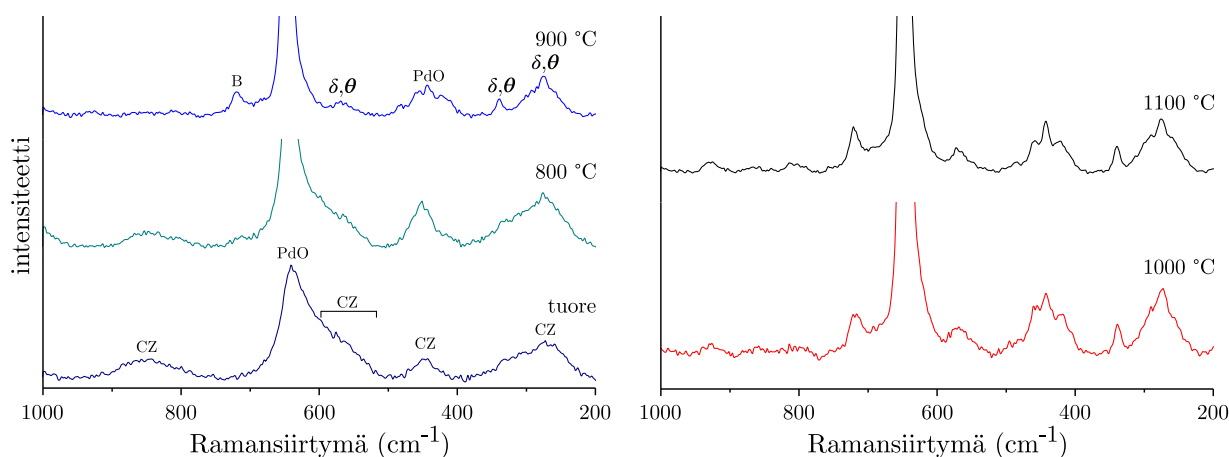


Kuva 8.63: IR-spektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille TWC-näytteille.

### 8.8.3 Raman

TWC-näytteille mitatut ramanspektrit on esitetty kuvassa 8.64. Mittaukset suoritettiin 800 °C -näytteen osalta laskemalla laserin teho 2,0 mW:iin ja korkeampien lämpötilojen näytteisiin edelleen 0,5 mW:iin. Jokaisessa spektrissä intensiivisin piikki noin 640  $\text{cm}^{-1}$ :ssä voisi aiheutua DOC-näytteiden tapaan PdO:sta. Piikki on myös lähellä samaa aaltoluokuarvoa kuin OSC 1 ja OSC 3 -näytteissä havaittu piikki, joten se voisi myös aiheutua ceria-zirkoniasta. Piikin juuressa havaitaan myös matala ja leveä olkapää 500-600  $\text{cm}^{-1}$ :n alueella, mikä on suurempaa piikkiä lähempänä OSC 1:n piikkiä. Näiden piikkien lisäksi havaitaan piikit myös noin 275, 450 ja 850  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Piikit vastaavat OSC 3 -näytteen piikkejä, mutta intensiteettisuhteiltaan enemmän OSC 1 -näytettä. Koska TWC-pinnoite sisälsi kahta eri ceria-zirkoniaa, voivat nämä piikit syntyä näiden molempien yhdistelmänä. Piikit säilyvät näytteissä korkeimpaan ikäytyslämpötilaan asti lukuunottamatta matalinta piikkiä 850  $\text{cm}^{-1}$ :ssä.

900 °C:sta alkaen spektreissä havaitaan uudet piikit noin 335, 570 ja 720  $\text{cm}^{-1}$ :ssä. Näistä kaksi ensimmäistä voisivat liittyä  $\delta/\theta$ -aluminan muodostumiseen. 570  $\text{cm}^{-1}$ :n piikki voi liittyä myös ceria-zirkoniaan, koska alemmissa lämpötiloissa havaittu leveä piikki katoaa spektristä. 900 °C:ssa XRD-mittausten perusteella muodostuu mahdollisesti  $\text{BaAlO}_4$ :a, joten osa piikeistä voisi aiheutua myös tästä yhdisteestä. Tätä väitettä tukevia Raman-mittauksia ei kuitenkaan kirjallisuudesta löytynyt. Esimerkiksi Andonova *et al.*<sup>153</sup> tutkivat  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -näytteitä erilaisilla Ba-pitoisuuksilla ja bariumia sisältävissä näytteissä havaittiin piikki 728  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, jonka intensiteetti kasvoi bariumpitoisuuden kasvaessa. Piikki



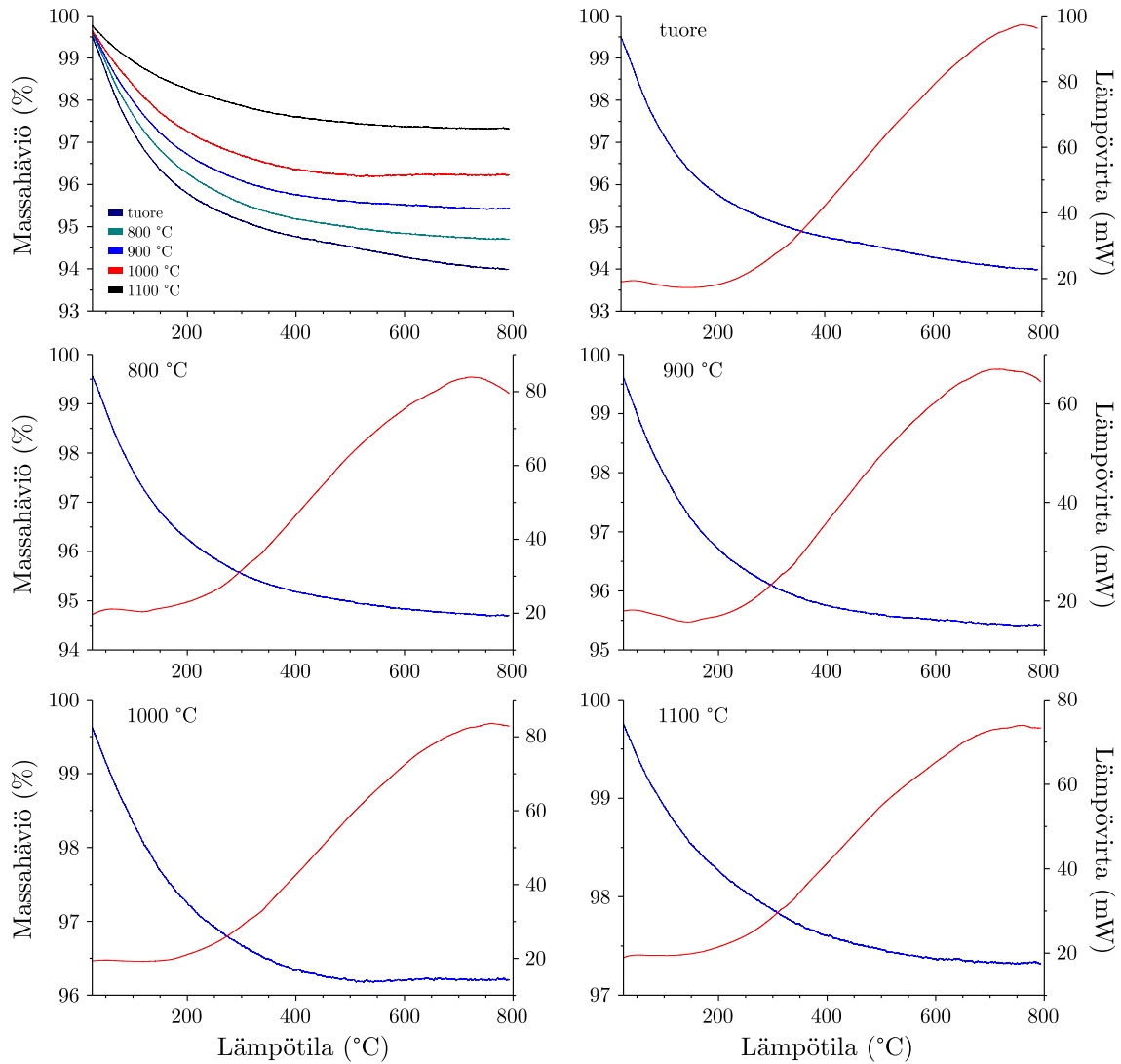
Kuva 8.64: Ramanspektrit tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille TWC-näytteille. Käytetyt lyhenteet: CZ = cerium-zirkoniumoksidi, B = mahdollinen Ba-yhdiste.

esiintyi tuoreissa ja alemmissa lämpötiloissa kalsinoiduissa näytteissä, mutta katosi kalsinointilämpötilan ylittäessä 600 °C:n, mikä on ristiriidassa tässä työssä saatujen tulosten kanssa. 900 °C:sta alkaen havaitaan myös ceria-zirkonian leveiden piikkien keskellä terävät piikit noin 275 ja 435  $\text{cm}^{-1}$ :ssä, joista ensimmäinen kuuluu todennäköisesti  $\delta/\theta$ -aluminalle ja toinen PdO:lle. Korkeammassa lämpötiloissa ei havaita uusia piikkejä, mutta 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ :n alueella on havaittavissa pientä signaalien voimistumista.

#### 8.8.4 TG/DSC

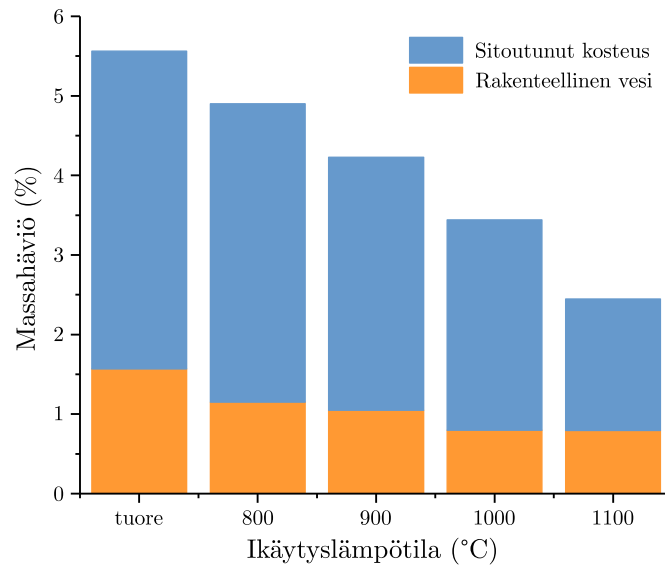
TWC-näytteen TG- ja DSC-käyrät on esitetty kuvassa 8.65 ja tarkat arvot sekä lämpötila-alueet liitteessä 2. Kokonaismassahäviö laskee jokaisen ikäytyksen myötä tasaisesti. Tuoreessa näytteessä kokonaismassahäviö on noin 6 %, mikä on vähemmän kuin esimerkiksi DOC-näytteessä. Lisäaineiden ja ceria-zirkonian osuus TWC-näytteessä todennäköisesti vähentävät irtoavan veden määrää, koska paljon kosteutta sitovaa ja rakenteellista vettä sisältävää aluminaa on suhteellisesti vähemmän. 1000 °C:n ja etenkin 1100 °C:n ikäytyksen näytteissä massahäviö TWC:ssä on DOC:ia suurempi. DOC:ssa näissä lämpötiloissa muodostui  $\alpha$ -aluminaa, jota TWC-näytteille ei XRD:llä havaittu. TWC-näytteiden hyvä lämmönkestävyys nähdään siis myös TG:llä paljon hydroksyyliyhmiä sisältävien aluminan polymorfien säilymisellä.

TWC-näytteiden kosteuden ja rakenteellisen veden osuudet on esitetty diagrammissa 8.66. Kuten DOC-näytteissä, myös TWC:ssä selvästi suurin osa massahäviöistä on sitoutunutta



Kuva 8.65: TG- (sinisellä) ja DSC-käyrät (punaisella, endotermi ylöspäin) tuoreelle ja eri lämpötiloissa 20 tuntia uuni-ikäytetyille TWC-näytteille.

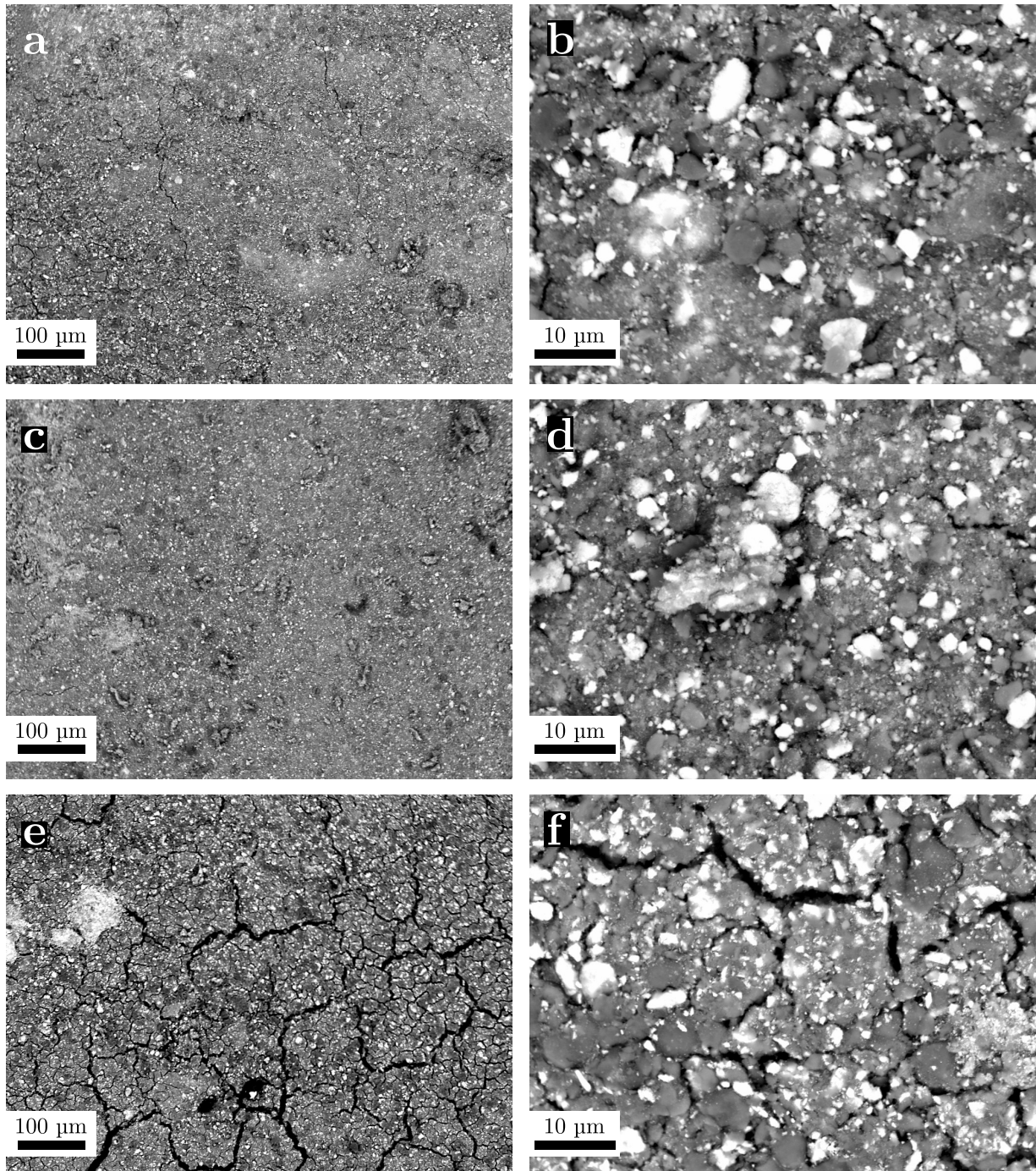
kosteutta. Rakenteellisen veden osuus vastaa hyvin Alumina 3 -näytteille määritettyjä osuuksia. Vaikka TWC-näyte sisältää myös muita yhdisteitä, on niiden suhteellinen osuus aluminaan verrattuna vähäinen ja esimerkiksi ceria-zirkonian kokonaismassahäviö OSC 1 ja OSC 3 -näytteille tehtyjen mittausten perusteella pieni. Tämän perusteella rakenteellisen veden määrä TWC-näytteissä on peräisin pääasiassa aluminasta, ja vastaavuus Alumina 3:een voisi viitata siihen, että aluminan kiderakenteen muutokset ovat samankaltaiset niin pinnoitteessa kuin raaka-aineessa. Tämän osalta pinnoitteen käyttäytyminen eroaa DOC:sta, jossa aluminan muutos  $\alpha$ -muodoksi oli 1000 °C:ssa edennyt pidemmälle kuin raaka-aineessa.



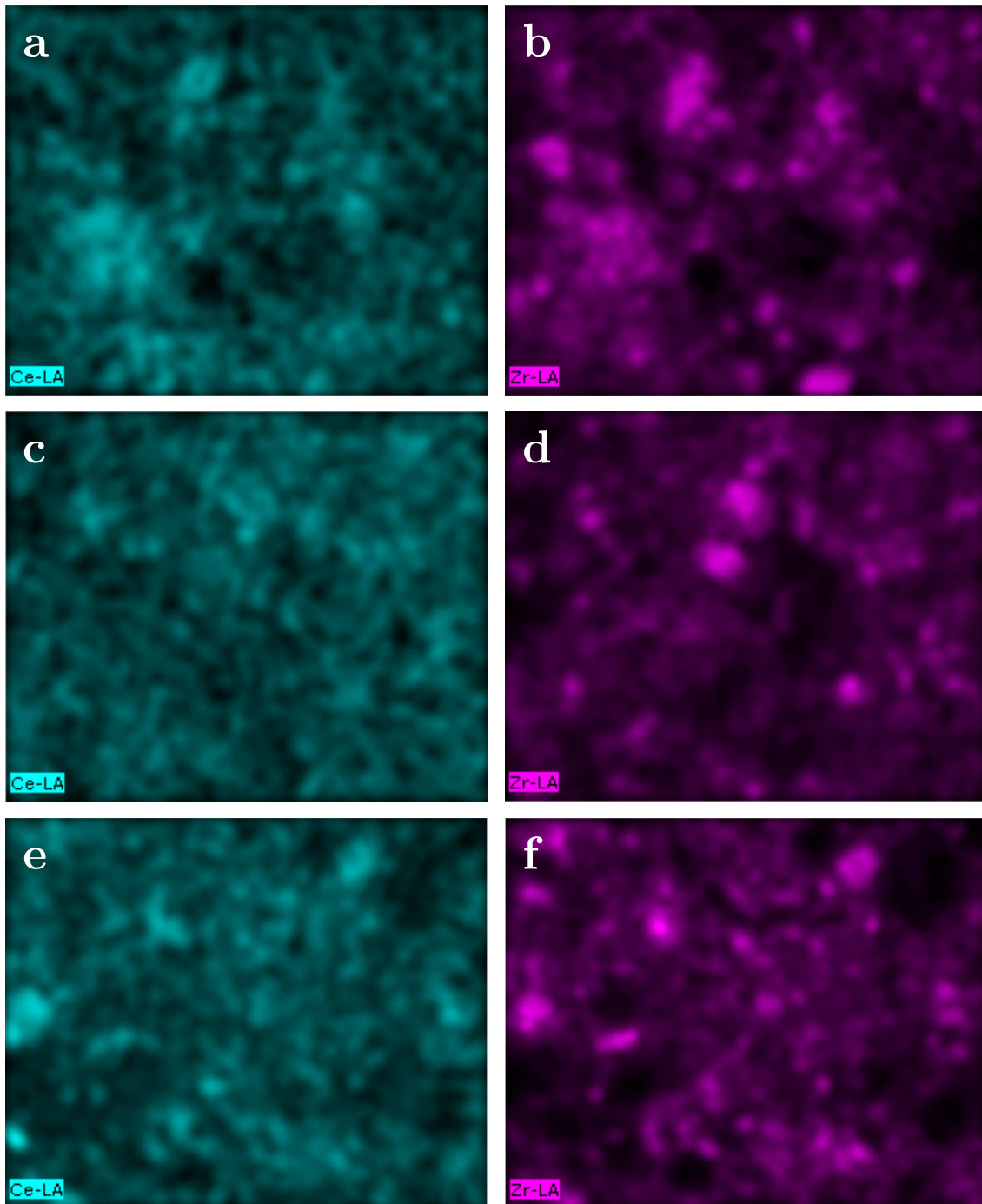
Kuva 8.66: Sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet TWC-näytteissä.

### 8.8.5 SEM

TWC-pinnoitteesta mitatut SEM-kuvat on esitetty kuvassa 8.67. Kuten DOC-näytteessä, myös TWC:ssä kuvissa havaitaan halkeamia etenkin 1100 °C:n ikäytyksen jälkeen, mutta alempien lämpötilojen näytteissä halkeamien määrä ja koko ovat vähäisempi kuin DOC:ssa. Kuvissa havaitaan myös DOC-näytettä monipuolisempi pinnoitteen koostumus, pinnan ollessa täynnä hyvin heijastavia erikokoisia kiteitä. DOC:ssa tällaiset kiteet ikäytyksen jälkeen olivat peräisin jalometallikatalyytistä, mutta alkuainekartoituksen (kuva 8.68) perusteella TWC:ssä kiteet ovat peräisin ceria-zirkoniasta. Jalometallikiteitä ei alkuainekartoituksella havaittu, mikä oli odotettavissa XRD-tulosten perusteella.



Kuva 8.67: SEM-kuvat TWC-pinnoitteesta: (a) ja (b) tuore näyte, (c) ja (d) 900 °C:ssa ikäytetty näyte, (e) ja (f) 1100 °C:ssa ikäytetty näyte.



Kuva 8.68: Alkuainekartat TWC-pinnoitteesta: (a) Ce- ja (b) Zr-kartta tuoreesta näytteestä (kuvasta 8.67b), (c) Ce- ja (d) Zr-kartta 900 °C:ssa ikäytetystä näytteestä (kuvasta 8.67d), (e) Ce- ja (f) Zr-kartta 1100 °C:ssa ikäytetystä näytteestä (kuvasta 8.67f).

## Luku 9

# Johtopäätökset

Tutkimuksessa mitattiin useilla menetelmillä eri katalysaattoripinnoitteiden komponentteja sekä varsinaisia valmiita pinnoitteita. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää lämpötilaikäytymisen vaikutuksia materiaaleihin. Alumiinioksidilla havaittiin kiderakenteen muutoksia jo ensimmäisessä ikäytyslämpötilassa 800 °C:ssa, ja muutos  $\alpha$ -polymorfiksi alkoi 1000 °C:sta alkaen. 1100 °C:n ikäytys riitti muuttamaan koko näytteen tähän kidemuotoon. Näitä ikäytymisen aiheuttamia muutoksia pyritään yleensä ehkäisemään lantaanilisäyksellä. La-pitoisia näytteitä tutkimuksessa oli kahdella eri pitoisuudella, joista molempien havaittiin kestävän ikäytymistä puhdasta aluminaa paremmin. Pienemmällä La-pitoisuudella alumina oli korkeimmassa lämpötilassa pääosin  $\theta$ -polymorfia, mutta  $\alpha$ -polymorfin muodostumista lantaanilisäys ei täysin pystynyt estämään. Korkeammalla La-pitoisuudella ikäntymistä ehkäisevä vaikutus toimi paremmin, eikä  $\alpha$ -polymorfia muodostunut edes 1100 °C:n lämpötilassa. La-lisäyksen havaittiin molemmilla alumina-näytteillä heikentävän tuoreiden näytteiden ominaisuuksia, koska näytteet eivät olleet enää puhdasta  $\gamma$ -polymorfia, mikä alentaa jossain määrin materiaalin ominaispinta-alaa.

Aluminan muutokset etenkin  $\alpha$ -polymorfiksi erotettiin parhaiten XRD:llä, jossa kiteisten polymorfien muodostuminen havaittiin selvästi erottuvina heijastuksina. Ensimmäiset muutokset amorfisesta  $\gamma$ -muodosta  $\delta$ - ja  $\theta$ -polymorfeiksi olivat vaikeampia havaita, koska näiden kolmen kiderakennemuodon diffraktiokuviot sisältävät osittain samoilla heijastuskulmilla esiintyviä diffraktiohuippuja. Raman-spektroskopiolla pystyttiin havaitsemaan näiden polymorfien erot paremmin, koska  $\gamma$ -muodolla ei ole ramanaktiivisia värähdyksiä toisin kuin muilla polymorfeilla. Piikkien esiintyminen spektrissä olikin osoitus  $\gamma$ -muodon muuttumisesta muiksi polymorfeiksi. XRD:llä myös  $\delta$ - ja  $\theta$ -polymorfien

erottaminen toisistaan oli hankalaa. Kirjallisuuden perusteella IR-spektroskopiolla nämä voitaisiin erottaa  $\theta$ -muodon piikin avulla, mutta mittauksissa käytetyllä laitteistolla ei päästy vaaditulle aaltolukualueelle. Alumina 2 ja 3 -näytteissä voitiin havaita korkeissa lämpötiloissa  $\gamma$ -muodolla havaittavan piikin terävöitymistä, mikä XRD-tulosten perusteella saattoi aiheutua  $\theta$ -polymorfin muodostumisesta. Mitatut IR-spektrit erosivat myös kokonaisuutena kirjallisuudessa esitetyistä spektreistä, mutta menetelmällä pystyttiin havaitsemaan  $\alpha$ -muodon muodostuminen, mikä varmistettiin erillisellä  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-referenssillä. Termogravimetrisella analyysillä havaittiin näytteiden kokonaismassahäviön laskevan ikätyylämpötilan kasvaessa, mikä johtui kiderakenteen muutosten myötä vähentyneistä hydroksyyliyhdistä, jolloin näytteistä irtoavan veden määrä väheni. TG:llä eroteltiin myös näytteiden sisältämän kosteuden sekä rakenteellisen veden prosentuaalisia osuuksia. SEM-mittauksilla pystyttiin tarkastelemaan pääasiassa kiteiden morfologiaa, koska laitteen erotuskyky ei riittänyt havaitsemaan aluminan pieniä huokosia. Suurikokoisia huokosia voitiin havaita puhtaana aluminan 1100 °C:ssa ikäytetyllä näytteellä, mikä viittasi ominaispinta-alan vähenemiseen.

Kantajamateriaaleista tutkittavana oli myös pii-titaani-alumiinioksidi. Seosoksidissa aluminan kiderakenteen muutos  $\alpha$ -muodoksi tapahtui alemmassa lämpötilassa (900 °C) kuin Alumina 1:ssä (1000 °C), joten muilla oksideilla oli sen lämmönkestävyyttä heikentävä vaikutus. Kantajan titaanidioksidille havaittiin myös rakenteellinen muutos anataasipolymorfista rutiiliksi ikäytyksen myötä, mikä on osoitus sen ominaisuuksien heikkenemisestä. Kirjallisuuteen verrattuna muutoslämpötila oli korkeampi, joten seos paransi titaanidioksidin ominaisuuksia. Nämä muutokset pystyttiin havaitsemaan etenkin XRD:llä. IR:llä voitiin havaita ainoastaan aluminan  $\alpha$ -muodon piikkejä. Vastaavasti Ramanilla spektrissä havaittiin pelkästään anataasia ja mahdollisia viitteitä rutiilin muodostumisesta. Näin ollen IR- ja Raman-spektroskopia soveltuvat vain osittain kyseisen materiaalin karakterisointiin.

OSC-näytteille tehdyt XRD-mittaukset osoittivat näytteiden aiheuttamien diffraktiokuvioiden olevan riippuvaisia cerian ja zirkonian välisistä pitoisuuksista. Ceriarikkaalla näytteellä piikkien kulma-arvot olivat lähempänä puhdasta ceriaa kuin zirkoniarikkaalla, jolla piikkien sijainti siirtyi kohti puhdasta zirkoniaa. XRD:llä voitiin havaita myös OSC 1 -näytteessä seoksen erottuminen ceria- ja zirkoniarikkaammiksi muodoiksi ikäytyksen myötä, mikä ilmeni piikkien "jakautumisella" diffraktiokuviossa. Tällainen jakautuminen



aiheutui kahden eri faasin muodostaessa kaksi eri diffraktiokuvioita, joiden piikkien kulma-arvot olivat lähellä toisiaan. Tämä faasien erottuminen havaittiin mahdollisesti myös SEM-mittauksissa kahdenlaisten partikkelien muodostumisena. Myös Raman-spektroskopiolla pystyttiin havaitsemaan ceria- ja zirkoniarikkaiden näytteiden erot. Ceriarikkaalla näytteellä havaittiin vähemmän piikkejä kuin zirkoniarikkaalla, jolloin spektri muistutti enemmän puhtaan cerian spektriä, jossa havaittiin vain yksi piikki. IR:llä näytteille ei havaittu piikkejä, vaan erot olivat pelkästään spektrin pohjaviivan muodossa. TG:llä havaittiin näytteiden sisältämän vesimäärän olevan vähäinen etenkin puhtaalla cerialla, jossa massahäviöt olivat lähes olemattomat. TG:tä käytettiin myös näytteiden hapenvarastointikyvyn mittaamiseen. Mittauksissa havaittiin cerian hapenvarastointikyvyn olevan vähäinen verrattuna sen teoreettiseen kykyyn. OSC-arvot paranivat odotetusti ceria-zirkonianäytteissä, joten zirkonia selvästi parantaa cerian kykyä varastoida ja luovuttaa happea. Odotusten mukaisesti myös näytteiden hapenvarastointikyky heikkeni OSC 1 ja OSC 2 -näytteillä ikäytysten myötä, mutta OSC 3 -näytteellä havaittiin päinvastainen vaikutus, jota ei pystytty tehtyjen analyysien puitteissa selittämään.

DOC-näytteen XRD-diffraktiokuviot vastasivat aluminan osalta Alumina 1:n kuvioita, mutta esimerkiksi muutos  $\alpha$ -polymorfiksi oli edennyt jo pidemmälle 1000 °C:ssa, minkä perusteella aluminan lämmönkestävyys pinnoitteena on heikompi kuin raaka-aineena. XRD:llä havaittiin myös pinnoitteen jalometallikatalyytin sintrautuminen alkaen alimmasta ikäytyslämpötilasta. XRD:llä ei voitu erottaa, aiheutuivatko diffraktiohuiput platinasta vai palladiumista, koska niiden heijastuskulmat ovat lähes identtiset, mutta SEM:llä ja EDS:llä tehdyt mittaukset paljastivat pinnoitteeseen syntyneiden kiteiden olleen platinaa.  $\alpha$ -aluminan muodostuminen pystyttiin havaitsemaan myös IR:llä, mutta Raman-mittauksissa spektrit eivät vastanneet aluminaraaka-aineille mitattuja spektrejä täydellisesti. Spektreissä havaittiin sekä tuntemattomasta lähteestä peräisin olevia piikkejä sekä mahdollisesti palladiumoksidin piikki.

Myös TWC-näytteessä pystyttiin XRD:llä seuraamaan niin muutoksia aluminassa kuin ceria-zirkoniassa. Aluminalla ei havaittu muutosta  $\alpha$ -muodoksi korkeimmassakaan ikäytyslämpötilassa, joten pinnoitteen sisältämät lämmönkestävyyttä parantavat aineet selvästi toimivat. XRD:llä havaittiin myös cerian mahdollinen eriytyminen ceria-zirkonian rakenteesta sekä bariumaluminaatin muodostuminen. Jalometallien sintrautuminen oli XRD:n perusteella vähäistä, mikä näkyi jalometallipiikkien alhaisena intensiteettinä,

joten lisäaineet mahdollisesti paransivat myös niiden lämmönkestävyyttä. Myöskään SEM:llä viitteitä jalometallikiteiden muodostumisesta ei havaittu. Ramanilla pystyttiin havaitsemaan näytteen sisältämä dispergoitunut palladiumoksidi, joka muodosti spektriin intensiivisen piikin. Ramanilla havaittiin myös ceria-zirkoniasta aiheutuvia piikkejä. Sekä DOC- että TWC-näytteen TG-mittauksissa havaittiin suuret massahäviöt etenkin verrattuna raaka-aineisiin, mikä aiheutui pääasiassa näytteiden sisältämästä kosteudesta. Kosteus oli peräisin todennäköisesti pinnoitteiden valmistamiseen käytetyistä liuottimista, minkä lisäksi osa massahäviöstä mahdollisesti aiheutui myös raaka-aineiden sisältämien komponenttien haihtumisesta ja termisestä hajoamisesta.

Tutkimuksen perusteella XRD on toimivin menetelmä katalysaattorimateriaalien karakterisointiin. Monissa tapauksissa sen antama informaatio ei kuitenkaan riitä, jos esimerkiksi tutkittavat yhdisteet eivät ole tarpeeksi kiteisiä tai niiden heijastuskulmat ovat päällekkäisiä toisten yhdisteiden kanssa. Tällöin etenkin Raman-spektroskopia ja SEM-kuvantaminen EDS-alkuainekartoituksen kanssa toimivat hyvin XRD:tä tukevin menetelminä. Ramanin etuna muihin menetelmiin on etenkin sen nopeus, mutta se on altis häiriöille. Ramanilla pystytään myös havaitsemaan  $\gamma$ -aluminan kiderakenteen muutokset  $\delta$ - ja  $\theta$ -muotoihin alhaisemmalla pitoisuudella/kiteisyydellä kuin XRD:llä. IR-spektroskopiolla pystyttiin havaitsemaan  $\alpha$ -aluminan muodostuminen näytteissä, mutta XRD:llä se pystyttiin havaitsemaan pienemmissä pitoisuuksissa. Muiden polymorfien ja yhdisteiden karakterisoinnissa IR-menetelmä ei ollut toimiva. Tätä tutkimusta olisi voinut laajentaa etenkin optimoimaan Ramanin käyttöä materiaalien rutiinitutkimuksessa. Myös näytteiden ominaispinta-alojen BET-määrittäminen olisi tuonut hyödyllistä lisätietoa materiaalien lämmönkestävyydestä.

# Kirjallisuutta

1. R. M. Heck, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, John Wiley, Hoboken, N.J., 3rd ed painos, **2009**.
2. A. Faiz, C. S. Weaver ja M. P. Walsh, *Air Pollution from Motor Vehicles : Standards and Technologies for Controlling Emissions*, World Bank, **1996**.
3. Asetus ajoneuvoasetuksen muuttamisesta 912/1988, **1988**.
4. DieselNet, EU: Cars and Light Trucks, [www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php](http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php), (luet-  
tu 7.12.2018).
5. M. Thaysen, A handy list of car companies that are ditching diesel, *Greenpeace*, **2018**, ([www.greenpeace.org.uk/handy-list-car-companies-ditching-diesel/](http://www.greenpeace.org.uk/handy-list-car-companies-ditching-diesel/)), luettu 21.11.2018.
6. A. Forrest, The death of diesel: has the one-time wonder fuel become the new asbestos?, *The Guardian*, **2017**, ([theguardian.com/cities/2017/apr/13/death-of-diesel-wonder-fuel-new-asbestos](http://theguardian.com/cities/2017/apr/13/death-of-diesel-wonder-fuel-new-asbestos)), luettu 16.5.2018.
7. J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, John Wiley & Sons., 2. painos, **2006**.
8. A. Pesyridis, *Automotive Exhaust Emissions and Energy Recovery*, Nova Science Publishers, **2014**.
9. T. Kreuzer, E. Lox, D. Lindner ja J. Leyrer, Advanced exhaust gas aftertreatment systems for gasoline and diesel fuelled vehicles, *Catalysis Today*, **1996**, 29(1-4), 17–27.
10. R. J. Farrauto ja R. M. Heck, Catalytic converters: state of the art and perspectives, *Catalysis Today*, **1999**, 51(3-4), 351–360.

11. A. Russell ja W. S. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, *Catalysis Reviews*, **2011**, *53*(4), 337–423.
12. M. V. Twigg, Catalytic control of emissions from cars, *Catalysis Today*, **2011**, *163*(1), 33–41.
13. T. V. Johnson, Review of diesel emissions and control, *International Journal of Engine Research*, **2009**, *10*(5), 275–285.
14. A. Cybulski ja J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, Taylor & Francis, **2006**.
15. A. K. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi ja D. Y. Murzin, Deactivation of postcombustion catalysts, a review, *Fuel*, **2004**, *83*(4-5), 395–408.
16. C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *212*(1-2), 17–60.
17. W. A. Majewski, DieselNet.com, Catalytic Converters, [www.dieselnet.com/tech/cat\\_conv.php](http://www.dieselnet.com/tech/cat_conv.php), (luettu 19.11.2018).
18. H. Arai ja M. Machida, Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, *138*(2), 161–176.
19. J.-P. Brog, C.-L. Chanez, A. Crochet ja K. M. Fromm, Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review, *RSC Advances*, **2013**, *3*(38), 16905.
20. N. S. Nasri, J. M. Jones, V. A. Dupont ja A. Williams, A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts, *Energy & Fuels*, **1998**, *12*(6), 1130–1134.
21. V. Kröger, M. Hietikko, D. Angove, D. French, U. Lassi, A. Suopanki, R. Laitinen ja R. L. Keiski, Effect of phosphorus poisoning on catalytic activity of diesel exhaust gas catalyst components containing oxide and Pt, *Topics in Catalysis*, **2007**, *42-43*(1-4), 409–413.
22. M. Moldovan, S. Rauch, G. M. Morrison, M. Gómez ja M. Antonia Palacios, Impact of ageing on the distribution of platinum group elements and catalyst poisoning elements in automobile catalysts, *Surface and Interface Analysis*, **2003**, *35*(4), 354–359.

23. R. E. Dinnebier ja S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
24. T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scripta Materialia*, **2004**, 51(8), 777–781.
25. C. R. Hubbard ja R. L. Snyder, RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD, *Powder Diffraction*, **1988**, 3(2), 74–77.
26. F. Zaera ja Z. Ma, Characterization of Heterogeneous Catalysts, teoksessa *Surface and Nanomolecular Catalysis*, CRC Press, ss. 1–38, **2006**.
27. B. A. Latella, Detection of minor crystalline phases in alumina ceramics using synchrotron radiation diffraction, *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**, 80(11), 2941–2944.
28. J. A. Newman, P. D. Schmitt, S. J. Toth, F. Deng, S. Zhang ja G. J. Simpson, Parts per Million Powder X-ray Diffraction., *Analytical chemistry*, **2015**, 87(21), 10950–5.
29. E. Marguá ja R. van Grieken, *X-ray fluorescence spectrometry and related techniques: an introduction*, Momentum Press, New York, **2013**.
30. R. Fernández-Ruiz, M. Furió, F. C. Galisteo, C. Larese, M. López Granados, R. Mariscal ja J. L. G. Fierro, Chemical Analysis of Used Three-Way Catalysts by Total Reflection X-ray Fluorescence, *Analytical Chemistry*, **2002**, 74(21), 5463–5469.
31. K. Van Meel, A. Smekens, M. Behets, P. Kazandjian ja R. Van Grieken, Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-Energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2007**, 79(16), 6383–6389.
32. I. Chorkendorff ja J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **2003**.
33. A. M. Venezia, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, *Catalysis Today*, **2003**, 77(4), 359–370.
34. E. Moore, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis, and Research Insights*, Chemical engineering methods and technology, Nova Science Publishers, Inc, New York, **2016**.

35. M. M. Beasley, E. J. Bartelink, L. Taylor ja R. M. Miller, Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: implications for assessment of bone bioapatite diagenesis, *Journal of Archaeological Science*, **2014**, *46*, 16–22.
36. B. Zimmermann ja G. Baranović, Thermal analysis of paracetamol polymorphs by FT-IR spectroscopies, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2011**, *54*(2), 295–302.
37. J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, VCH Publishers, New York, USA, **1993**.
38. P. Vandenberghe, *Practical Raman spectroscopy: an introduction*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K., **2013**.
39. I. E. Wachs, Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, **1996**, *27*(3-4), 437–455.
40. P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**.
41. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner ja S. E. Pratsinis, OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis, *Langmuir*, **2003**, *19*(1), 160–165.
42. S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouche, V. Garnier, G. Fantozzi ja J. F. Trekkat, Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2017**, *56*(2), 47–54.
43. N. Kaur, A. Khanna, B. Chen ja F. González, Structural transitions in alumina nanoparticles by heat treatment, teoksessa *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, osa 1731, **2016** s. 030027.
44. P. J. Goodhew, J. Humphreys ja R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, 3. painos, **2001**.
45. T. W. Hansen, A. T. de la Riva, S. R. Challa ja A. K. Datye, Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?, *Accounts of Chemical Research*, **2013**, *46*(8), 1720–1730.

46. Anderson Materials Evaluation, Inc., SEM Illustrative Example: Secondary Electron and Backscatter Electron Images, [www.andersonmaterials.com/sem/sem-secondary-backscatter-images.html](http://www.andersonmaterials.com/sem/sem-secondary-backscatter-images.html), (luettu 19.11.2018).
47. T. Angelidis ja S. Sklavounos, A SEM-EDS study of new and used automotive catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, *133*(1), 121–132.
48. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola ja B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, **1998**, *41*(1-3), 207–219.
49. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol ja K. S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, *87*(9-10).
50. J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today*, **2001**, *69*(1-4), 3–9.
51. J. Adler, Ceramic Diesel Particulate Filters, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2005**, *2*(6), 429–439.
52. E. Sato ja T. Tanoue, Present and future trends of materials for automotive exhaust system, tekninen raportti, Nippon Steel, **1995**.
53. H. Santos ja M. Costa, Evaluation of the conversion efficiency of ceramic and metallic three way catalytic converters, *Energy Conversion and Management*, **2008**, *49*(2), 291–300.
54. J. Kašpar, P. Fornasiero ja N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis Today*, **2003**, *77*(4), 419–449.
55. J. M. Andersson, *Controlling the formation and stability of alumina phases*, väitöskirja, Linköpings Universitet, **2005**.
56. M. Trueba ja S. P. Trasatti,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, *2005*(17), 3393–3403.
57. G. Busca, The surface of transitional aluminas: A critical review, *Catalysis Today*, **2014**, *226*, 2–13.

58. I. Levin ja D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal of the American Ceramic Society*, **1998**, *81*(8), 1995–2012.
59. S.-D. Mo, Y.-N. Xu ja W.-Y. Ching, Electronic and Structural Properties of Bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**, *80*(5), 1193–1197.
60. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. Brubach, P. Berthet, A. Huntz, P. Roy ja R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, *182*(5), 1171–1176.
61. M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, B. Rebours ja H. Toulhoat, Comment on "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by DFT and Rietveld Refinement Simulations", *The Journal of Physical Chemistry. B*, **2006**, *110*(41), 20719–20720.
62. P. S. Santos, H. S. Santos ja S. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Materials Research*, **2000**, *3*(4), 104–114.
63. G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt ja I. E. Wachs, Raman Spectroscopy of Vanadium Oxide Supported on Alumina, teoksessa *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis*, **1990** ss. 317–328.
64. I. E. Wachs ja F. D. Hardcastle, Characterization of Supported Metal Oxides by Laser Raman Spectroscopy: Supported Vanadium Oxide on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, **1988**, *111*, 353–358.
65. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta ja A. Navrotsky, Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, *Science*, **1997**, *277*(5327), 788–791.
66. X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian ja A. He, High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *205*(1-2), 159–172.
67. Y. Takashi, H. Takaki, M. Takahiro, T. Tsunehiro ja T. Funabiki, Structures and Acid–Base Properties of La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemistry of Materials*, **2003**, *15*(25), 4830–4840.



68. S. Bagheri, N. Muhd Julkapli ja S. Bee Abd Hamid, Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis, *The Scientific World Journal*, **2014**, *2014*, 1–21.
69. D. A. H. Hanaor ja C. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, **2011**, *46*(4), 855–874.
70. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll ja W. Weisweiler, Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, *208*(1-2), 257–265.
71. N. Avci, P. F. Smet, H. Poelman, N. Van de Velde, K. De Buysser, I. Van Driessche ja D. Poelman, Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2009**, *52*(3), 424–431.
72. R. Verma, A. Awasthi, P. Singh, R. Srivastava, H. Sheng, J. Wen, D. J. Miller ja A. K. Srivastava, Interactions of titania based nanoparticles with silica and green-tea: Photo-degradation and -luminescence, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016**, *475*, 82–95.
73. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen ja C. Li, UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk, *Journal of Physical Chemistry*, **2005**, *110*(2), 927–935.
74. M. D. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J.-M. Jehng ja D. S. Kim, Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of Vanadia Loading, H<sub>2</sub>O, and SO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, **1996**, *161*, 247–253.
75. S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai ja N. Miyoshi, NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, *25*(2-3), 115–124.
76. B. M. Reddy, I. Ganesh ja B. Chowdhury, Design of stable and reactive vanadium oxide catalysts supported on binary oxides, *Catalysis Today*, **1999**, *49*(1-3), 115–121.
77. P. G. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, O. Manoylova, G. Auer, G. Mestl ja W. Grünert, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, *217*, 365–377.

78. M.-Y. Kim, J.-S. Choi, T. Toops, E.-S. Jeong, S.-W. Han, V. Schwartz ja J. Chen, Coating SiO<sub>2</sub> Support with TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> and Effects on Structure and CO Oxidation Performance of Pt Catalysts, *Catalysts*, **2013**, *3*(1), 88–103.
79. N. Vinichenko, D. Golinsky, V. Pashkov, E. Zatolokina, A. Dvayan, T. Gulyaeva, M. Trenikhin, O. Krol ja A. Belyi, The Effect of Support Type (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and Features of the Supported Metal (Pd, Re, Ir) on the Joint Conversion of Methane and n-pentane, *Procedia Engineering*, **2016**, *152*, 101–109.
80. X. Karatzas, K. Jansson, A. González, J. Dawody ja L. J. Pettersson, Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, *106*(3-4), 476–487.
81. P. Karandikar, K. Patil, A. Mitra, B. Kakade ja A. Chandwadkar, Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, *98*(1-3), 189–199.
82. S. D. Bhagat, Y.-H. Kim, G. Yi, Y.-S. Ahn, J.-G. Yeo ja Y.-T. Choi, Mesoporous SiO<sub>2</sub> powders with high specific surface area by microwave drying of hydrogels: A facile synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *108*(1-3), 333–339.
83. L. Wang, Z. Wang, H. Yang ja G. Yang, The study of thermal stability of the SiO<sub>2</sub> powders with high specific surface area, *Materials Chemistry and Physics*, **1999**, *57*(3), 260–263.
84. C. E. Housecroft ja A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 4. painos, **2012**.
85. A. A. Reka, B. Pavlovski, T. Anovski, S. Bogoevski ja B. Boškovski, Phase Transformations of Amorphous SiO<sub>2</sub> in Diatomite at Temperature Range of 1000-1200 Å°C, *Geologica Macedonica*, **2015**, *29*(1), 87–92.
86. G. Águila, F. Gracia ja P. Araya, CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, *343*(1-2), 16–24.
87. J. Hayles ja H. Bao, The reduction and oxidation of ceria: A natural abundance triple oxygen isotope perspective, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2015**, *159*, 220–230.

88. M. Sugiura, Oxygen Storage Materials for Automotive Catalysts: Ceria-Zirconia Solid Solutions, *Catalysis Surveys from Asia*, **2003**, 7(1), 77–87.
89. J. Kašpar, P. Fornasiero ja M. Graziani, Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis, *Catalysis Today*, **1999**, 50(2), 285–298.
90. K. K. Babitha, A. Sreedevi, K. P. Priyanka, B. Sabu ja T. Varghese, Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **2015**, 53(9), 596–603.
91. Y. Nagai, T. Nonaka, A. Suda ja M. Sugiura, Structure Analysis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Oxygen Storage Promoters in Automotive Catalysts, *R&D Review of Toyota CRDL*, **2002**, 37(40), 20–27.
92. F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme ja D. Duprez, Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, **2004**, 93-95, 827–832.
93. M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange ja B. Delmon, Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods, *Chemistry of Materials*, **2002**, 15(2), 395–403.
94. T. I. Panova, V. B. Glushkova ja M. Y. Nefedova, Investigation into the phase formation in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> system, *Glass Physics and Chemistry*, **2005**, 31(2), 240–245.
95. J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo ja G. Lu, Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria–zirconia solid solution, *Catalysis Science & Technology*, **2016**, 6(3), 897–907.
96. M. Yao, R. Baird, F. Kunz ja T. Hoost, An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia, *Journal of Catalysis*, **1997**, 166(1), 67–74.
97. W. Mista, T. Rayment, J. Hanuza ja L. Macalik, Synthesis and Characterization of Metastable CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solution Obtained by Polymerized Complex Method, *Materials Science-Poland*, **2004**, 22(2), 153–170.

98. H. Gandhi, G. Graham ja R. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *Journal of Catalysis*, **2003**, 216(1-2), 433–442.
99. S. E. Golunski, Final Analysis: Why Use Platinum in Catalytic Converters?, *Platinum Metals Review*, **2007**, 51(3), 162–162.
100. G. Hofmann, A. Rochet, E. Ogel, M. Casapu, S. Ritter, M. Ogurreck ja J.-D. Grunwaldt, Aging of a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhaust gas catalyst monitored by quasi in situ X-ray micro computed tomography, *RSC Advances*, **2015**, 5(9), 6893–6905.
101. Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, I. Valsamakis, Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba ja I. Valsamakis, Part I: A Comparative Thermal Aging Study on the Regenerability of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/CexOy-ZrO<sub>2</sub> as Model Catalysts for Automotive Three Way Catalysts, *Catalysts*, **2015**, 5(4), 1770–1796.
102. T. Cele, P. Beukes, T. Beuvier, E. Chavez, M. Maaza ja A. Gibaud, Radiolytic Conversion of Platinum, Rhodium, Osmium and Palladium Salts into Metal Coatings and Metal Nanoparticles, *Johnson Matthey Technology Review*, **2017**, 61(4), 279.
103. B. Zhao, R. Ran, Y. Cao, X. Wu, D. Weng, J. Fan ja X. Wu, Insight into the effects of different ageing protocols on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Surface Science*, **2014**, 308, 230–236.
104. Y. Cao, R. Ran, X. Wu, X. Wu, J. Wan ja D. Weng, Ageing resistance of rhodium supported on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: Rhodium nanoparticle structure and Rh-support interaction under diverse ageing atmosphere, *Catalysis Today*, **2017**, 281, 490–499.
105. J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao ja Y. Li, A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst, *Catalysis Reviews*, **2015**, 57(1), 79–144.
106. O. Demoulin, M. Navez, E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, A.-S. Mamede, P. Granger ja E. Payen, Operando resonance Raman spectroscopic characterisation of the oxidation state of palladium in Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the combustion of methane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5(20), 4394–4401.
107. Z. Ferhat-Hamida, J. Barbier, S. Labruquere ja D. Duprez, The chemical state of palladium in alkene and acetylene oxidation: A study by XRD, electron microscopy and TD-DTG analysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 29(3), 195–205.

108. A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez, P. Castellazzi, G. Groppi ja P. Forzatti, In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd<sup>0</sup> oxidation supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under different atmospheres, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*(10), 4607.
109. A.-S. Mamede, G. Leclercq, E. Payen, P. Granger ja J. Grimblot, In situ Raman characterisation of surface modifications during NO transformation over automotive Pd-based exhaust catalysts, *Journal of Molecular Structure*, **2003**, *651-653*, 353–364.
110. X. Chen, J. W. Schwank, G. B. Fisher, Y. Cheng, M. Jagner, R. W. McCabe, M. B. Katz, G. W. Graham ja X. Pan, Nature of the two-step temperature-programmed decomposition of PdO supported on alumina, *Applied Catalysis A: General*, **2014**, *475*, 420–426.
111. R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson ja E. M. Waterman, Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1995**, *6*(3), 263–270.
112. N. Topsoe, H. Topsoe ja J. Dumesic, Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies, *Journal of Catalysis*, **1995**, *151*(1), 226–240.
113. X. Yin, H. Han ja A. Miyamoto, Active site and mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A periodic first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, *2*(18), 4243–4248.
114. B. M. Reddy, I. Ganesh ja E. P. Reddy, Study of Dispersion and Thermal Stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalysts by XPS and Other Techniques, *The Journal of Physical Chemistry. B*, **1997**, *101*(10), 1769–1774.
115. P. Forzatti, Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *222*(1-2), 221–236.
116. M. A. Banares, L. J. Alemany, M. Jimenez, M. Larrubia, F. Delgado, M. L. Granados, A. Martinez-Arias, J. Blasco ja J. L. G. Fierro, The Role of Vanadium Oxide on the Titania Transformation under Thermal Treatments and Surface Vanadium States, *Journal of Solid State Chemistry*, **1996**, *124*(1), 69–76.

117. K. Patel, V. Blair, J. Douglas, Q. Dai, Y. Liu, S. Ren ja R. Brennan, Structural Effects of Lanthanide Dopants on Alumina, *Scientific Reports*, **2017**, *7*, 39946.
118. P. Alphonse ja B. Faure, Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *196*, 191–198.
119. M. Ozawa ja Y. Nishio, Thermal stability and microstructure of catalytic alumina composite support with lanthanum species, *Applied Surface Science*, **2016**, *380*, 288–293.
120. Q. Wang, G. Li, B. Zhao, M. Shen ja R. Zhou, The effect of La doping on the structure of Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *101*(1-2), 150–159.
121. X. Zhang, M. Zhao, C. Xu, J. Wang ja Y. Chen, Effect of BaO on catalytic performance of Pd-based catalysts for purification of gasoline-methanol exhaust, *Journal of Rare Earths*, **2014**, *32*(7), 603–609.
122. T. Kolli, U. Lassi, K. Rahkamaa-Tolonen, T.-J. Kinnunen ja R. L. Keiski, The effect of barium on the catalytic behaviour of fresh and aged Pd-Ba-OSC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *298*, 65–72.
123. F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi ja P. Forzatti, FT-IR and TPD Investigation of the NO<sub>x</sub> Storage Properties of BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Journal of Physical Chemistry*, **2001**, *105*(51), 12732–12745.
124. D. H. Kim, Y.-H. Chin, J. H. Kwak, J. Szanyi ja C. H. Peden, Changes in Ba Phases in BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon Thermal Aging and H<sub>2</sub>O Treatment, *Catalysis Letters*, **2005**, *105*(3-4), 259–268.
125. T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim ja J. Szanyi, Effects of Ba loading and calcination temperature on BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation for BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage and reduction catalysts, *Catalysis Today*, **2006**, *114*(1), 86–93.
126. W. Li, K.-Q. Sun, Z. Hu ja B.-Q. Xu, Performance Improvement of NO<sub>x</sub>-Storage BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Using Barium Peroxide as the Precursor of BaO, *Catalysis Letters*, **2009**, *132*(1), 189–196.

127. C. Wang, S. Yang, H. Chang, Y. Peng ja J. Li, Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>: Acidity, surface species and catalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *225*, 520–527.
128. A. M. Beale, I. Lezcano-Gonzalez, T. Maunula ja R. G. Palgrave, Development and characterization of thermally stable supported V-W-TiO<sub>2</sub> catalysts for mobile NH<sub>3</sub>-SCR applications, *Catalysis, Structure & Reactivity*, **2015**, *1*(1), 25–34.
129. A. Marberger, M. Elsener, D. Ferri ja O. Kröcher, VO<sub>x</sub> Surface Coverage Optimization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR Catalysts by Variation of the V Loading and by Aging, *Catalysts*, **2015**, *5*, 1704–1720.
130. Q. Dong, S. Yin, C. Guo ja T. Sato, Aluminum-doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and high oxygen storage capacity, *Nanoscale Research Letters*, **2012**, *7*(542).
131. W. Guse ja H. Saalfeld, X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase ( $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with spinel-type structure., *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **1990**, *5*, 217–226.
132. K. Liddell, Yksityinen yhteydenpito, *University of Newcastle, Department of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering*, **1996**, UK.
133. S. V. Tsybulya ja G. N. Kryukova, New X-ray powder diffraction data on  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Powder Diffraction*, **2003**, *18*(4), 309.
134. E. Husson ja Y. Repelin, Structural studies of transition aluminas. Theta alumina, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **1996**, *33*(11), 1223–1231.
135. M. Dondi, F. Matteucci, G. Baldi, A. Barzanti, G. Cruciani, I. Zama ja C. L. Bianchi, Gray–blue Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MoO<sub>x</sub> ceramic pigments: Crystal structure, colouring mechanism and performance, *Dyes and Pigments*, **2008**, *76*(1), 179–186.
136. R. C. Ropp ja G. G. Libowitz, The Nature of the Alumina-Rich Phase in the System La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, **1978**, *61*(11-12), 473–475.
137. D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland ja J. A. K. Howard, Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics, *Chemical Reviews*, **2002**, *102*(6), 1977–2010.

138. I. Djerdj ja A. Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples, *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, *413*(1-2), 159–174.
139. S. Murugesan, P. Kuppusami ja E. Mohandas, Rietveld X-ray diffraction analysis of nanostructured rutile films of titania prepared by pulsed laser deposition, *Materials Research Bulletin*, **2010**, *45*(1), 6–9.
140. G. Samsonov, N. Podgrushko ja L. Dvorina, Thermal conductivity of silicide phases of transition metals of 4-6 groups, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1977**, *13*(10), 1771–1774.
141. E. Suda, B. Pacaud ja M. Mori, Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, *408-412*, 1161–1164.
142. R. O. Fuentes ja R. T. Baker, Synthesis of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions by a Citrate Complexation Route: A Thermochemical and Structural Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*(3), 914–924.
143. U. Martin, H. Boysen, F. Frey ja IUCr, Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, **1993**, *49*(3), 403–413.
144. A. Varez, J. Jolly, P. Oliete, M. L. Sanjuan, E. Garcia-Gonzalez, T. Jardiel ja J. Sanz, Multiphase Transformations Controlled by Ostwald's Rule in Nanostructured Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Powders Prepared by a Modified Pechini Route, *Inorganic Chemistry*, **2009**, *48*(20), 9693–9699.
145. A. Varez, E. Garcia-Gonzalez ja J. Sanz, Cation miscibility in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*(43), 4249–4256.
146. B. Brown, S. D. Wolter, B. R. Stoner ja J. T. Glass, Alloying Effects of Cosputtered Gold-Platinum Thin Films on the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society*, **2008**, *155*(8), B852.
147. L. W. McKeehan, The Crystal Structure of Silver-Palladium and Silver-Gold Alloys, *Physical Review*, **1922**, *20*(5), 424–432.



148. W. Hörkner ja H. K. Müller-Buschbaum, Zur Kristallstruktur von BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1979**, 451(1), 40–44.
149. M. Ellner, Zusammenhang zwischen strukturellen und thermo-dynamischen eigenschaften bei phasen der kupfer-familie in T10-B4-systemen, *Journal of the Less Common Metals*, **1981**, 78(2), 21–32.
150. Y. T. Jeon ja G. H. Lee, Magnetism of the fcc Rh and Pd nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, **2008**, 103(9).
151. A. G. Christy ja S. M. Clark, Structural behavior of palladium (II) oxide and a palladium suboxide at high pressure: An energy-dispersive x-ray-diffraction study, *Physical Review B*, **1995**, 52(13), 9259–9265.
152. A. F. Andreeva ja I. Gil'man, Polymorphic transitions in rare earth oxides obtained by reactive evaporation, *Inorganic Materials*, **1978**, 14, 384–390.
153. S. M. Andonova, G. S. Sentürk, E. Kayhan ja E. Ozensoy, Nature of the Ti-Ba Interactions on the BaO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage System, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(25), 11014–11026.

# Liitteet

**LIITE 1:** Alumina-näytteiden TG- ja DTG-käyrien avulla määritetyt sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet sekä näiden muutosten lämpötila-alueet. Sivu 176.

**LIITE 2:** Pinnoitenäytteiden TG- ja DTG-käyrien avulla määritetyt sitoutuneen kosteuden ja rakenteellisen veden prosentuaaliset osuudet sekä näiden muutosten lämpötila-alueet. Sivu 177.

**LIITE 3:** Tyhjälle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -upokkaalle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 177.

**LIITE 4:** Tuorelle OSC 1 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 178.

**LIITE 5:** 800 °C:ssa ikäytetylle OSC 1 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 178.

**LIITE 6:** 900 °C:ssa ikäytetylle OSC 1 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 179.

**LIITE 7:** 1000 °C:ssa ikäytetylle OSC 1 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 179.

**LIITE 8:** 1100 °C:ssa ikäytetylle OSC 1 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 180.

**LIITE 9:** Tuorelle OSC 2 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 180.

**LIITE 10:** 800 °C:ssa ikäytetylle OSC 2 -näytteelle suoritetun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 181.

- LIITE 11:** 900 °C:ssa ikäytetylle OSC 2 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 181.
- LIITE 12:** 1000 °C:ssa ikäytetylle OSC 2 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 182.
- LIITE 13:** 1100 °C:ssa ikäytetylle OSC 2 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 182.
- LIITE 14:** Tuoreelle OSC 3 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 183.
- LIITE 15:** 800 °C:ssa ikäytetylle OSC 3 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 183.
- LIITE 16:** 900 °C:ssa ikäytetylle OSC 3 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 184.
- LIITE 17:** 1000 °C:ssa ikäytetylle OSC 3 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 184.
- LIITE 18:** 1100 °C:ssa ikäytetylle OSC 3 -näytteelle suoritettun hapenvarastointimittauksen TG-käyrä. Käytetty signaalikohinan vaimentamista 50 datapisteellä. Sivu 185.

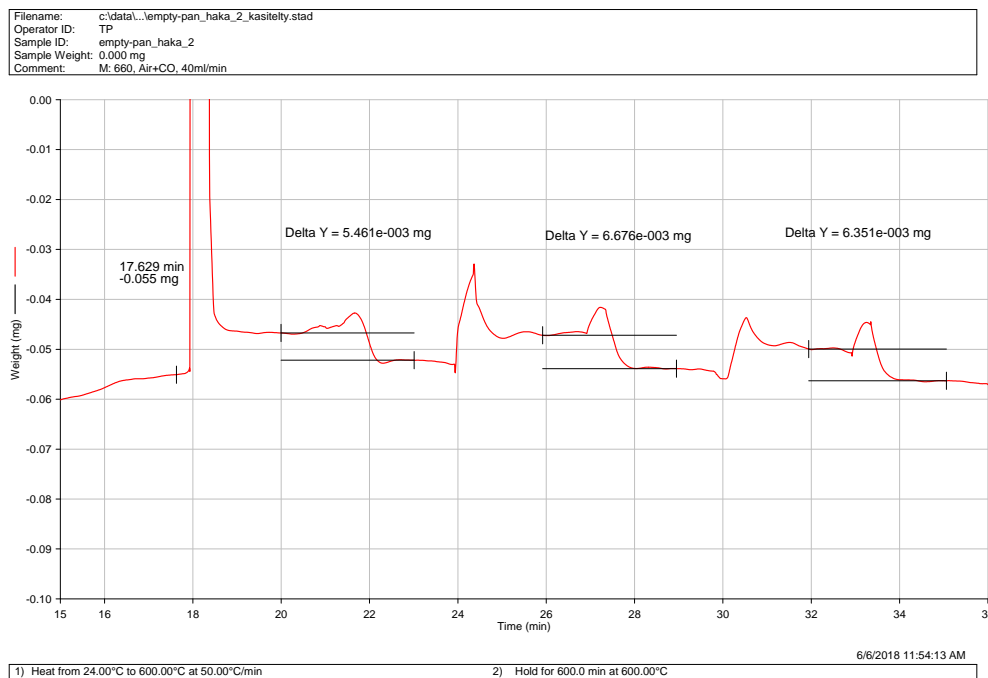
## LIITE 1

Näyte	Ikäytys	Sitoutunut kosteus		Rakenteellinen vesi	
		Lämpötila-alue (°C)	Massahäviö (%)	Lämpötila-alue (°C)	Massahäviö (%)
Alumina 1	tuore	24 - 230	3,112	230 - 793	2,071
	800 °C	24 - 230	1,847	230 - 794	1,376
	900 °C	24 - 233	1,641	233 - 794	1,114
	1000 °C	24 - 234	0,977	234 - 794	0,545
	1100 °C	24 - 110	0,101	110 - 795	0,093
Alumina 2	tuore	24 - 229	2,130	229 - 793	1,104
	800 °C	24 - 235	1,642	235 - 794	0,974
	900 °C	24 - 240	1,335	240 - 794	0,755
	1000 °C	23 - 239	1,930	239 - 794	0,722
	1100 °C	24 - 225	1,280	225 - 795	0,496
Alumina 3	tuore	23 - 218	3,123	218 - 793	1,486
	800 °C	24 - 229	1,954	229 - 793	1,074
	900 °C	24 - 219	1,640	219 - 794	0,970
	1000 °C	24 - 224	1,718	224 - 794	0,928
	1100 °C	24 - 220	1,648	220 - 794	0,694
Alumina 4	tuore	23 - 250	5,046	250 - 794	2,441
	800 °C	23 - 226	2,542	226 - 795	1,092
	900 °C	24 - 247	2,031	247 - 795	0,663
	1000 °C	23 - 244	2,076	244 - 796	0,393
	1100 °C	23 - 218	0,673	218 - 795	0,135

## LIITE 2

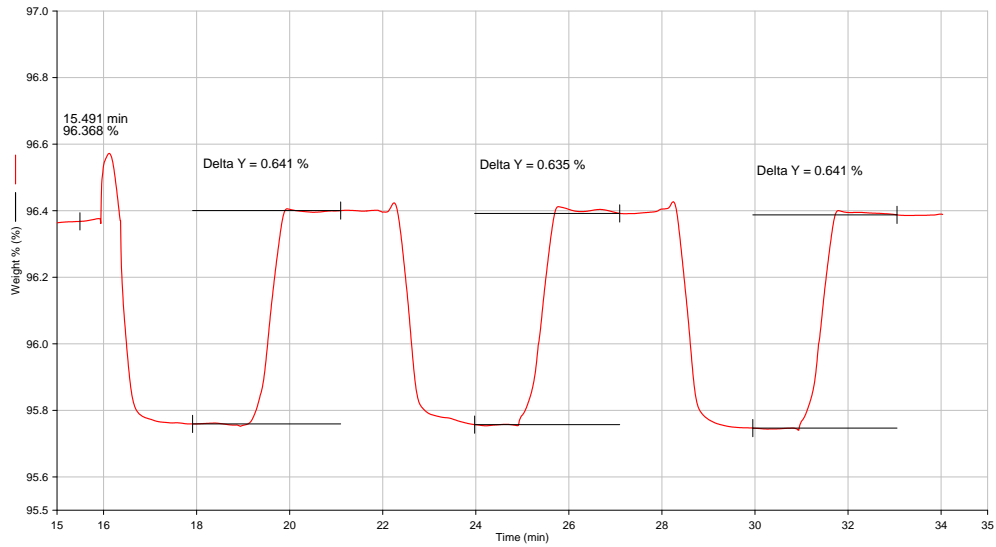
Näyte	Ikäytys	Sitoutunut kosteus		Rakenteellinen vesi	
		Lämpötila-alue (°C)	Massahäviö (%)	Lämpötila-alue (°C)	Massahäviö (%)
DOC	tuore	24 - 226	6,435	226 - 792	2,578
	800 °C	24 - 232	5,895	232 - 794	2,275
	900 °C	24 - 245	5,172	245 - 793	1,741
	1000 °C	24 - 232	1,976	232 - 791	0,577
	1100 °C	24 - 114	0,174	114 - 591	0,245
TWC	tuore	24 - 229	3,996	229 - 792	1,567
	800 °C	24 - 251	3,749	251 - 793	1,151
	900 °C	24 - 231	3,178	231 - 794	1,049
	1000 °C	24 - 235	2,643	235 - 793	0,799
	1100 °C	24 - 233	1,654	233 - 793	0,794

## LIITE 3



## LIITE 4

Filename: C:\Data\PasanenTosc-1\_haka\_2.stad  
Operator ID: TP  
Sample ID: osc-1-haka\_2  
Sample Weight: 20.209 mg  
Comment: M: 654, Air+CO, 40ml/min

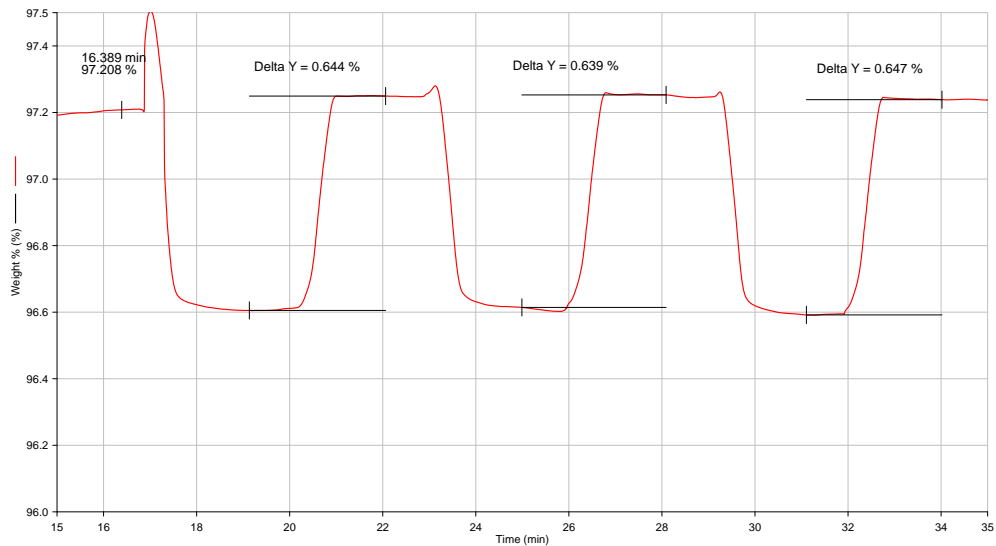


1) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 50.00°C/min  
2) Hold for 600.0 min at 600.00°C

6/6/2018 10:27:19 AM

## LIITE 5

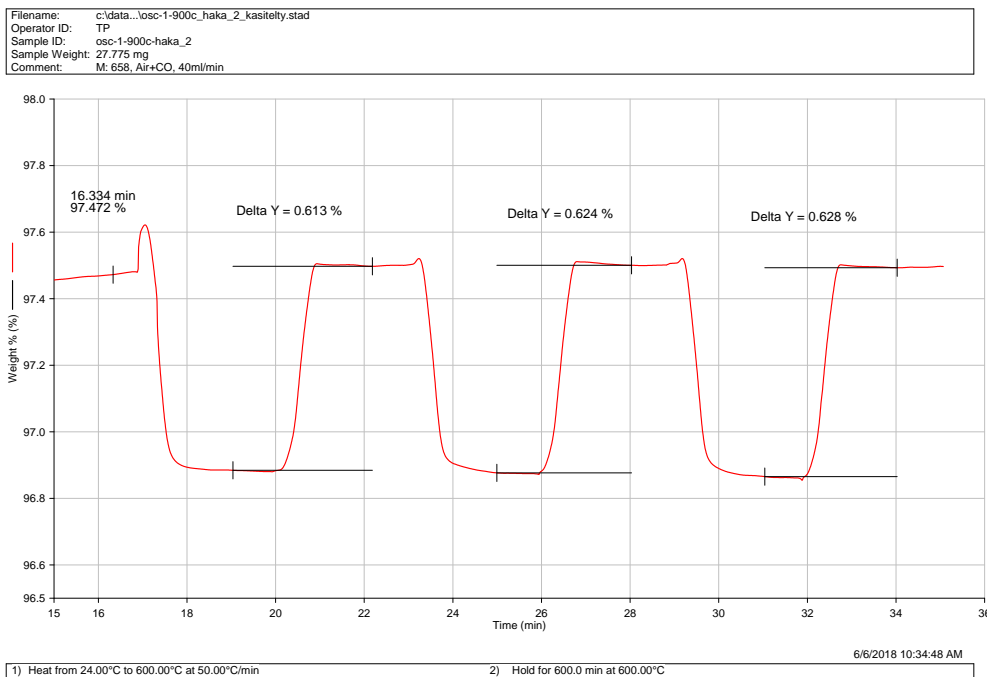
Filename: c:\data...\osc-1-800c\_haka\_3\_kastelty.stad  
Operator ID: TP  
Sample ID: osc-1-800c-haka\_3  
Sample Weight: 23.099 mg  
Comment: M: 657, Air+CO, 40ml/min



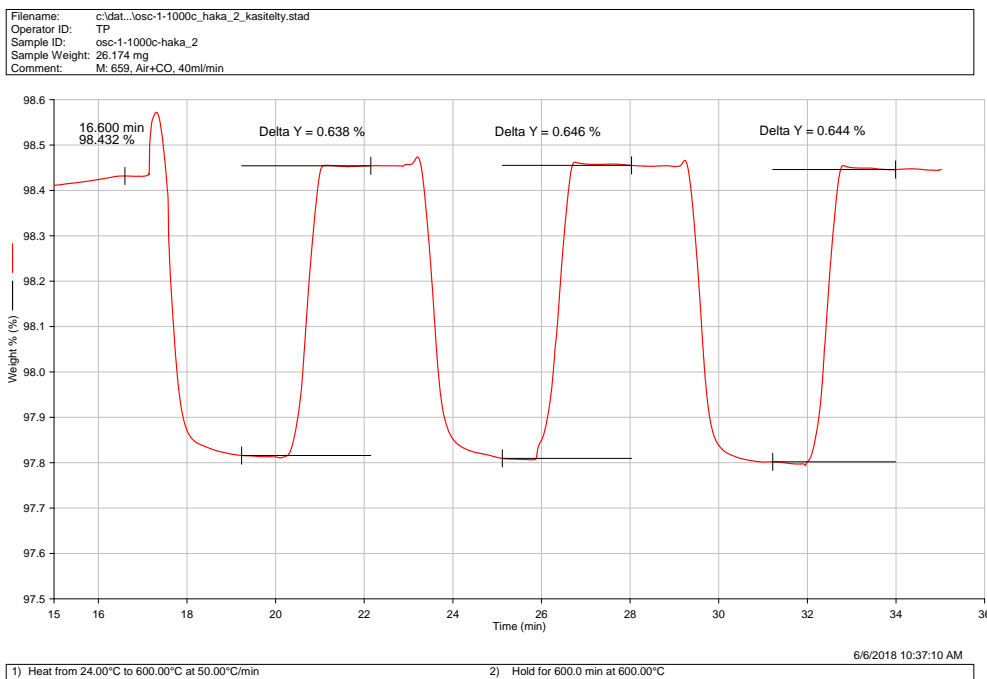
1) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 50.00°C/min  
2) Hold for 600.0 min at 600.00°C

6/6/2018 10:30:12 AM

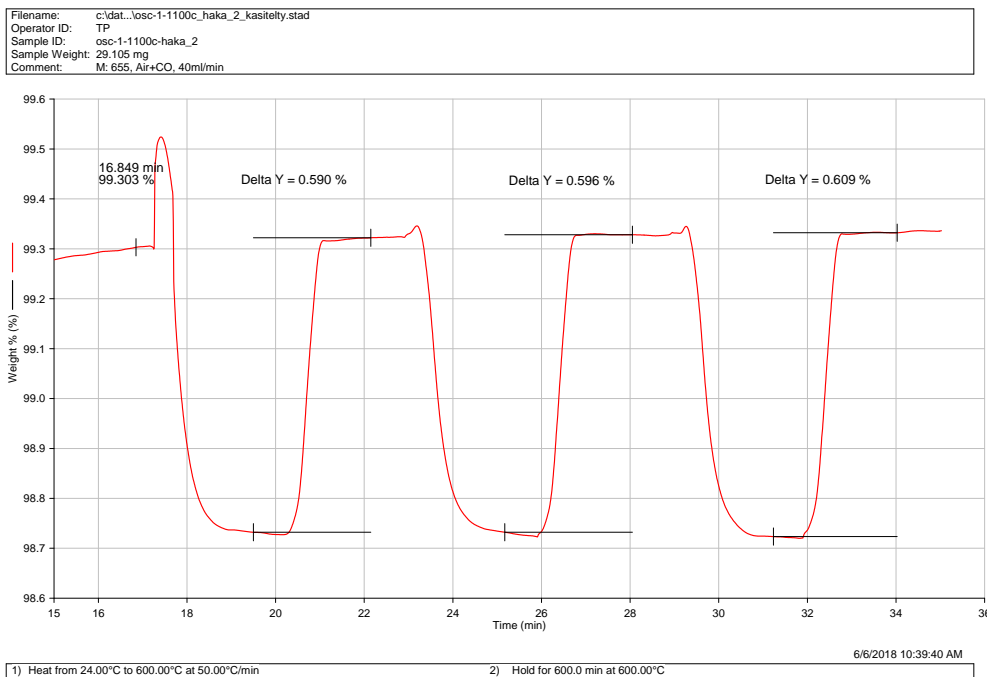
## LIITE 6



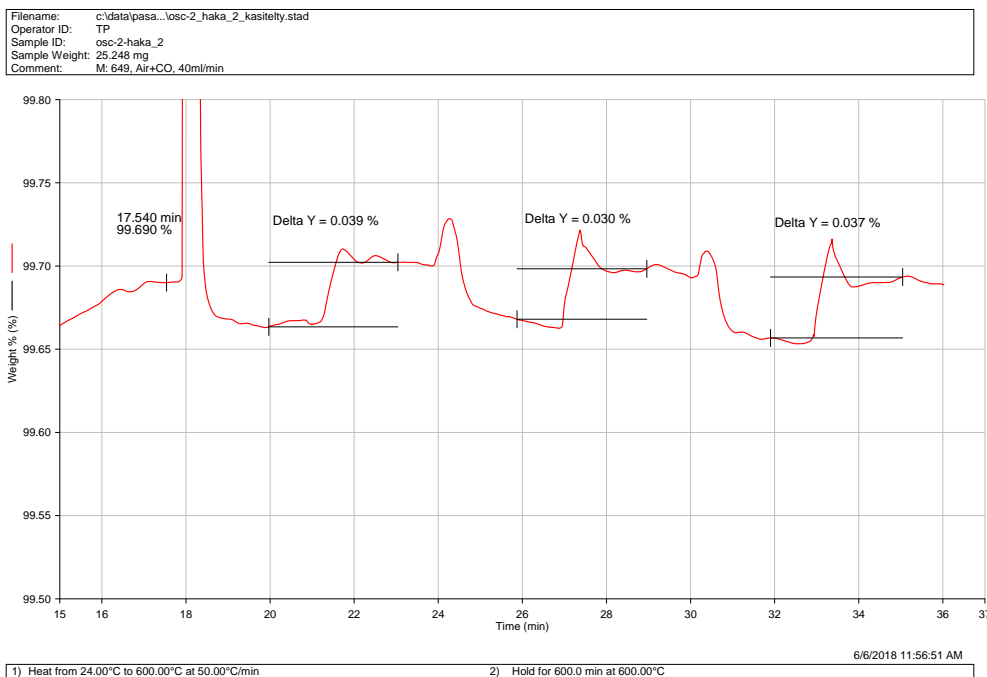
## LIITE 7



## LIITE 8



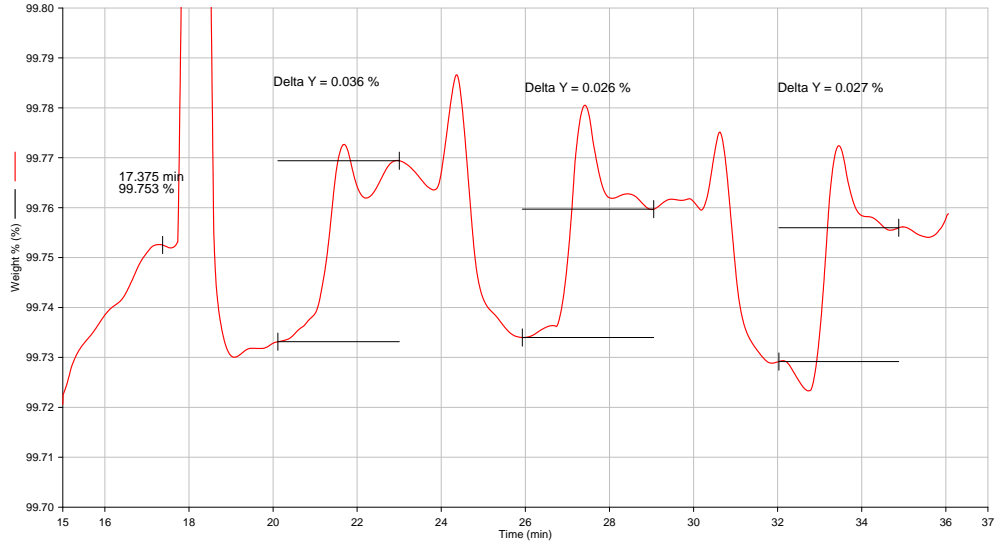
## LIITE 9





LIITE 10

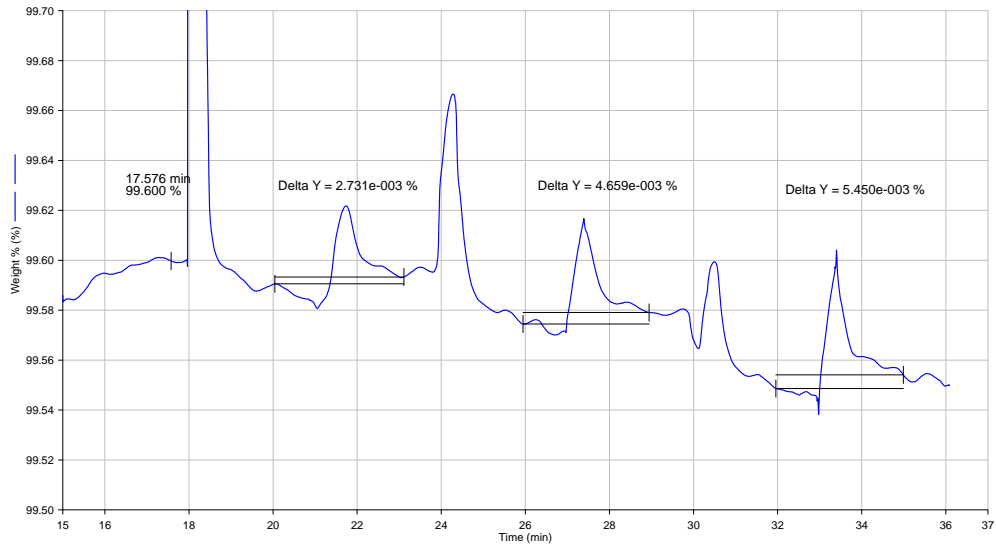
Filename: c:\data...\osc-2-800c\_haka\_2\_kasiteily.stad  
 Operator ID: TP  
 Sample ID: osc-2-800c-haka\_2  
 Sample Weight: 23.851 mg  
 Comment: M: 650, Air+CO, 40ml/min



6/6/2018 11:59:26 AM  
 1) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 50.00°C/min      2) Hold for 600.0 min at 600.00°C

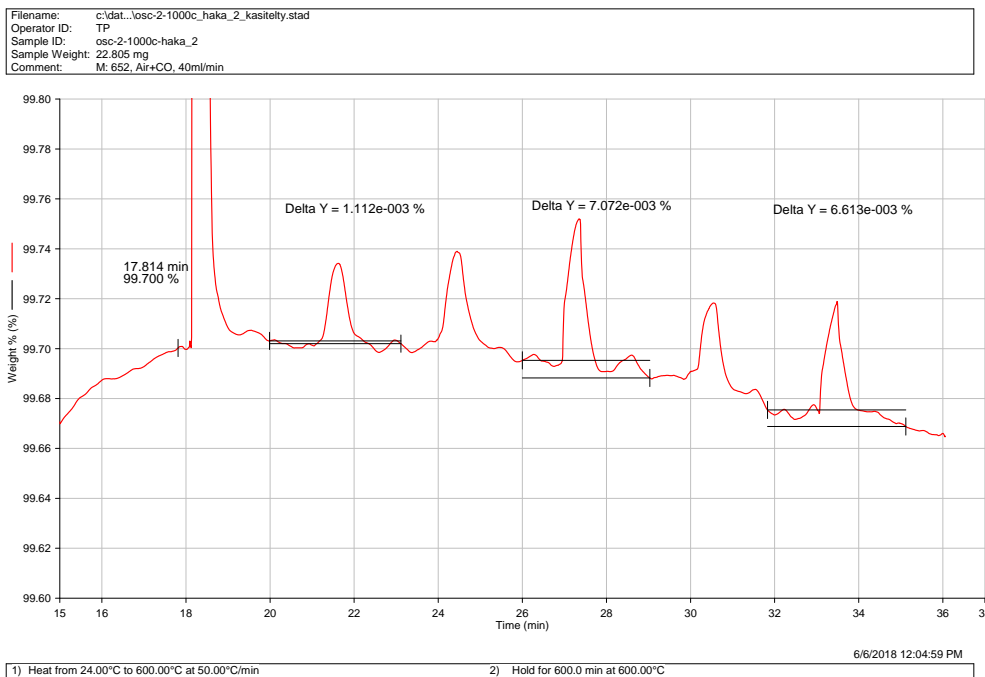
LIITE 11

Filename: c:\data...\osc-2-900c\_haka\_2\_kasiteily.stad  
 Operator ID: TP  
 Sample ID: osc-2-900c-haka\_2  
 Sample Weight: 22.276 mg  
 Comment: M: 651, Air+CO, 40ml/min

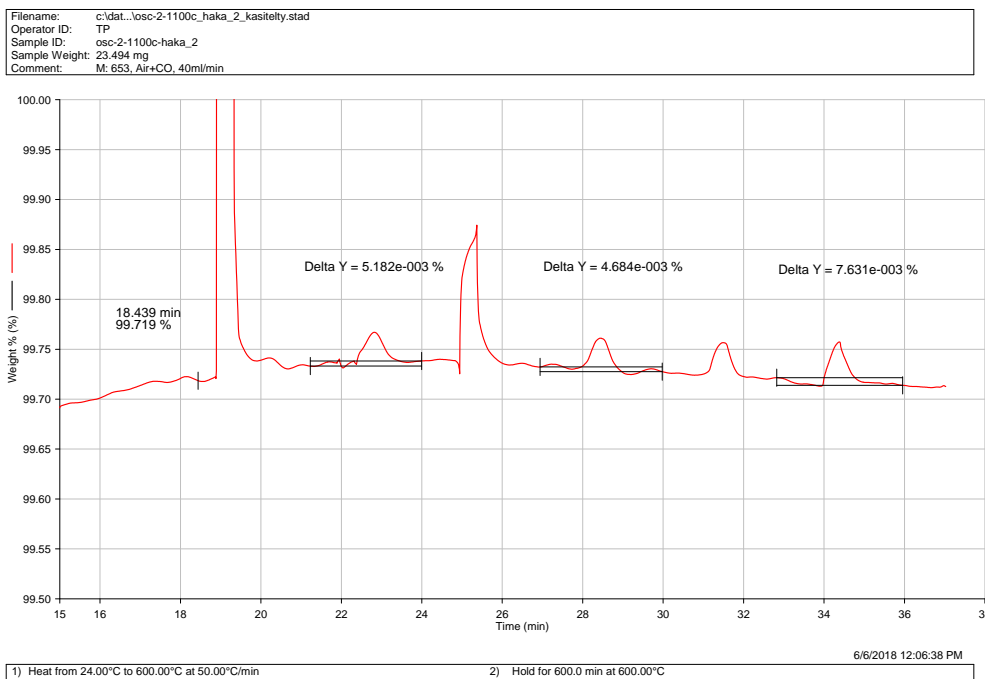


6/6/2018 12:02:26 PM  
 1) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 50.00°C/min      2) Hold for 600.0 min at 600.00°C

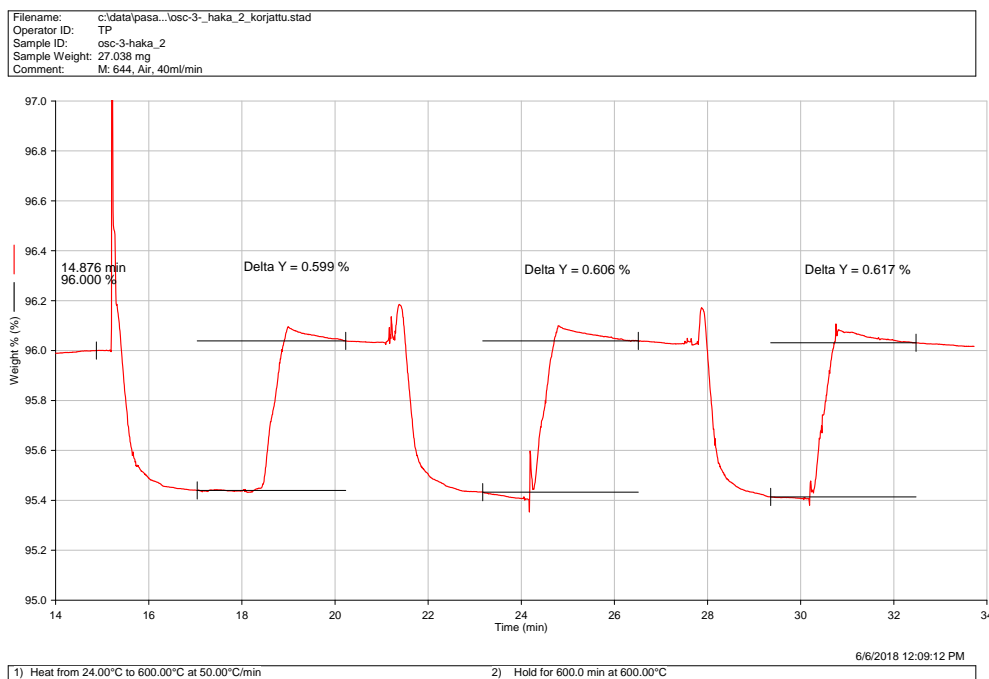
## LIITE 12



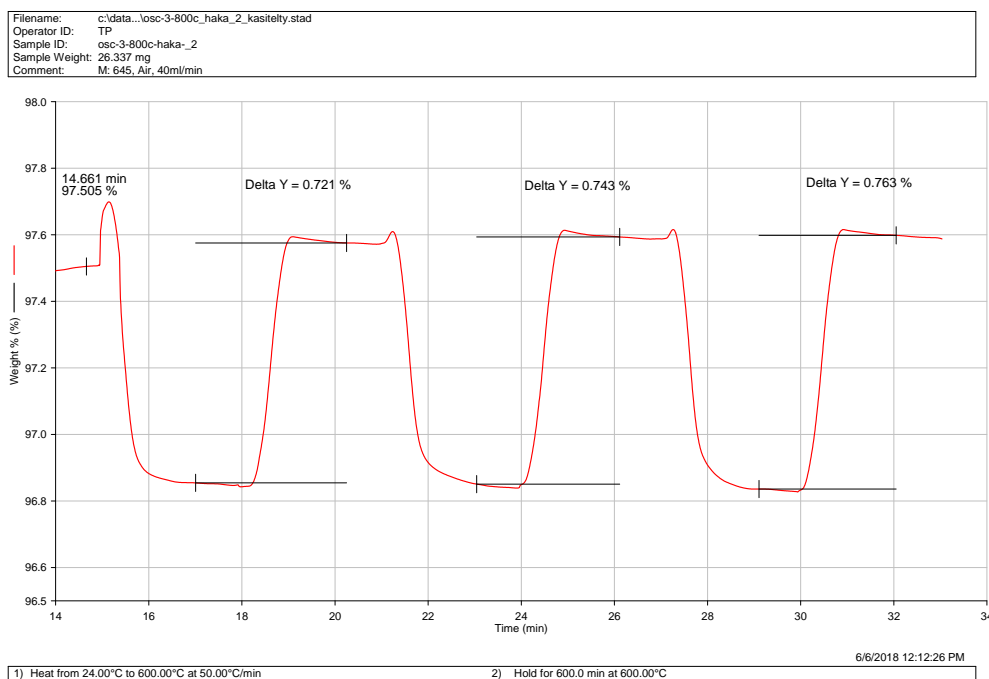
## LIITE 13



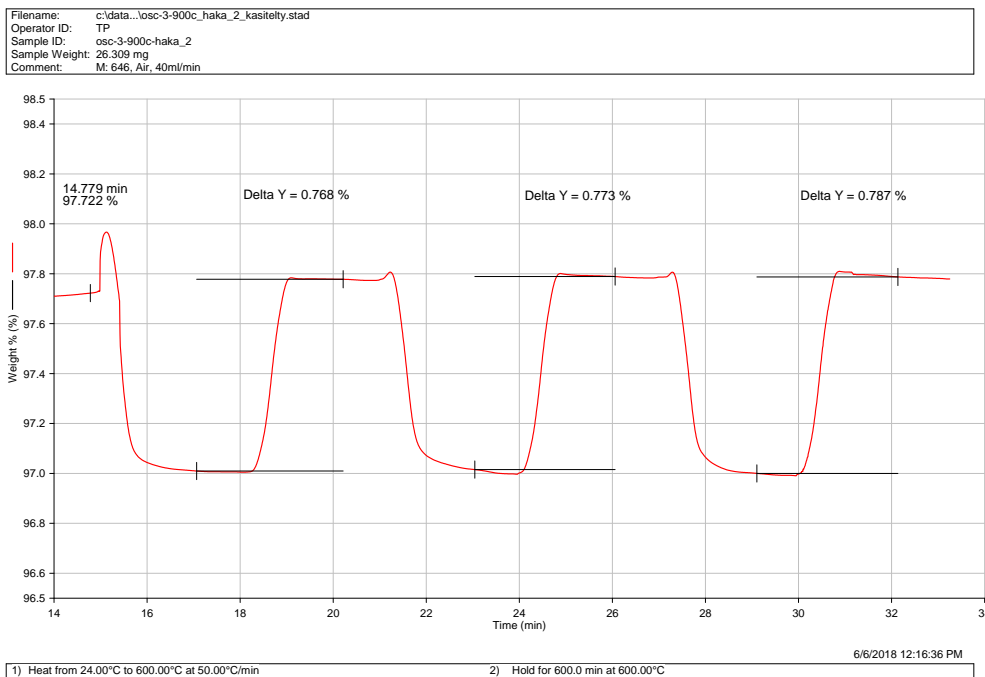
## LIITE 14



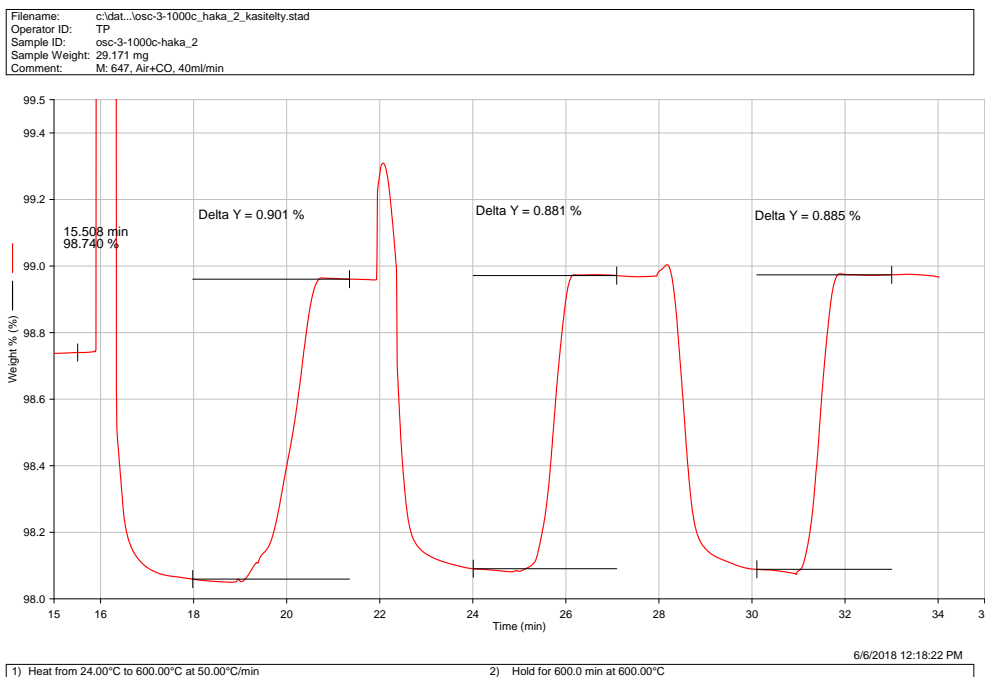
## LIITE 15



## LIITE 16

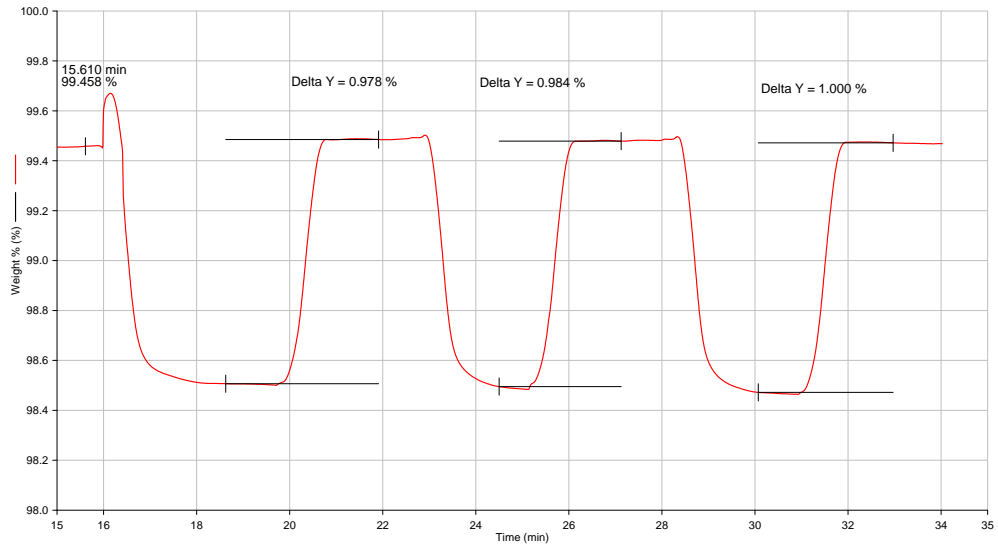


## LIITE 17



LIITE 18

Filename: c:\dat...\osc-3-1100c\_haka\_2\_kasiteily.stad  
Operator ID: TP  
Sample ID: osc-3-1100c-haka\_2  
Sample Weight: 28.401 mg  
Comment: M: 648, Air+CO, 40ml/min



1) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 50.00°C/min  
2) Hold for 600.0 min at 600.00°C  
6/6/2018 12:20:40 PM