

# Mehanokemijska sinteza cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom

---

**Grbešić, Tea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:234543>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-03**



**FKIT****MCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Grbešić

## DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Grbešić

Mehanokemijska sinteza cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

**Članovi ispitnog povjerenstva:** Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, 2021

*Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na predloženoj temi, pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog rada.*

*Također, zahvaljujem mag. ing. cheming. Ivani Katarini Mundi, na brojnim uputama i savjetima prilikom pisanja i izrade diplomskog rada.*

*Posebno zahvaljujem svojim roditeljima i bratu koji su mi uvijek bili iznimna podrška.*

*Na kraju bih se zahvalila prijateljicama na iznimnoj pomoći i podršci tijekom studiranja kao i u životu izvan fakulteta.*

## Sažetak

Uzorci čistog i dopiranog cerijeva(IV) oksida ( $\text{CeO}_2$ ) s 10, 20 i 30% mangana pripravljeni su mehanokemijskom sintezom i potom ispitivani različitim metodama karakterizacije. Kao prekursori korišteni su cerijev(III) klorid, manganov(II) klorid i natrijev karbonat dok je natrijev klorid korišten kao razrjeđivač koji odvaja čestice produkta te sprječava njihov daljnji rast. Uzorci pripravljeni mehanokemijskom sintezom istraživani su rendgenskom difrakcijom (XRD) te diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA). Nakon sinteze uzorci su termički obrađeni na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 2 sata kako bi se iz produkata sinteze dobio  $\text{CeO}_2$ . Obrađeni uzorci podvrnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi (XRD), infracrvenoj spektroskopiji s Fourierovom transformacijom (FTIR) i pretražnoj elektronskoj mikroskopiji (SEM). Katalitička aktivnost dobivenih uzoraka ispitana je na procesu oksidacije toluena u integriranom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora, a za detekciju toluena nakon oksidacije korištena je plinska kromatografija (GC). Rezultati su pokazali da mehanokemijskom sintezom, u sintezama s manganom, iz korištenih prekursora uz cerijev(IV) oksid nastaje i birnesit kao sekundarna kristalna faza. Dopiranje manganom dovodi do smanjenja veličine kristalita  $\text{CeO}_2$ , ali ne dovodi do značajnih promjena u morfologiji kao ni katalitičkoj aktivnosti  $\text{CeO}_2$ .

**Ključne riječi:** cerijev(IV) oksid, mangan, dopiranje, mehanokemijska sinteza, katalitička aktivnost

## Abstract

Pure ceria samples as well as 10, 20 and 30% manganese doped CeO<sub>2</sub> were prepared via mechanochemical synthesis. The as-prepared samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and differential thermal and thermo-gravimetric analysis (DTA-TGA). After mechanochemical synthesis, samples were thermally treated at 500 °C for 2 h, to enable the transformation of synthesis products to CeO<sub>2</sub>. The thermally treated samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Catalytic activity was tested on toluene oxidation process in an integral up-flow fixed bed reactor and for the detection of residual toluene after oxidation, gas chromatography (GC) was used. During mechanochemical synthesis of doped samples with the used precursors the formation of ceria occurs, along with birnessite as a secondary crystal phase. Doping with manganese caused a decrease in crystallite size. However, no significant differences in morphology or catalytic activity of CeO<sub>2</sub> were observed.

**Key words:** ceria, manganese, doping, mechanochemical synthesis, catalytic activity

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Cerij(IV) oksid .....	2
2.1.1. Nanočestice cerijeva(IV) oksida .....	4
2.1.2. Nanočestice dopiranog cerijeva(IV) oksida .....	4
2.2. Katalitičke primjene .....	5
2.2.1 Katalizator s trostrukim djelovanjem (TWC).....	5
2.2.2. Čvrsta oksidna goriva čelija (SOFC) .....	6
2.2.3. Uklanjanje organskih hlapljivih spojeva (VOC) .....	7
2.3. Mehanokemijska sinteza .....	8
2.3.1. Vrsta mlina .....	9
2.3.2. Materijal posude i kuglica .....	10
2.3.3. Broj i veličina kuglica .....	11
2.3.4. Vrijeme i intenzitet mljevenja.....	12
3. Eksperimentalni dio.....	13
3.1. Metode karakterizacije .....	15
3.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	15
3.1.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	17
3.1.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	18
3.1.4. N <sub>2</sub> adsorpcijsko desorpcijske izoterme.....	19
3.1.4. Diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG).....	20
3.1.6. Ispitivanje katalitičke aktivnosti.....	21
4. Rezultati i rasprava .....	22
5. Zaključak .....	34
6. Literatura .....	35

## 1. Uvod

Cerijev(IV) oksid tehnološki je značajan materijal, izvrsnih fizikalnih i kemijskih svojstava. Područje primjene mu je raznoliko, ali se posebno ističe njegova primjena kao katalizatora i nosača katalizatora. Dobra katalitička aktivnost  $\text{CeO}_2$  uglavnom se pripisuje mogućnosti promjene oksidacijskog stanja između  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ , što omogućava pohranu i vezanje kisika te pospješuje mobilnost kisika u strukturi. [1] Smanjenje veličine čestica  $\text{CeO}_2$  do nano razine značajno utječe na njegova svojstva, budući da nano- $\text{CeO}_2$  može stvoriti više vakancija kisika, što je bitno za reaktivnost materijala, njegovu sposobnost pohrane kisika, a samim time i sposobnosti da djeluje kao katalizator. Nano oblici  $\text{CeO}_2$  sve više se proučavaju kao komercijalno vrijedan katalitički materijal, čija se redoks svojstva mogu podesiti odabirom odgovarajućeg načina pripreme, veličinom i oblikom čestica, razinom dopiranja te vrstom dopanata. [2]

Jedna od obećavajućih metoda za sintezu nanočestica  $\text{CeO}_2$  je mehanokemijska sinteza, kod koje se kemijska reakcija inducira mehaničkom silom poput trenja i smicanja. Poznata je kao jednostavna, ekološki prihvatljiva metoda koja omogućava brze kemijske reakcije u čvrstom stanju, s velikom produktivnošću bez ili s vrlo malo otapala. [3]

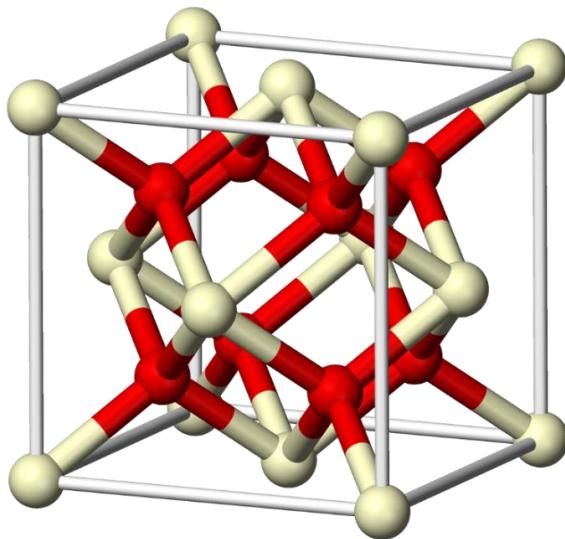
Stoga je u ovom radu cerijev(IV) oksid dopiran s manganom pripravljen mehanokemijskom sintezom te je proučavana katalitička aktivnost dobivenih uzoraka na temelju oksidacije toluena.

## 2.Opći dio

### 2.1. Cerij(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid izuzetno je svestran materijal koji ima raznolike primjene, npr. kao kemijsko mehaničko sredstvo za poliranje, element automobilskog katalizatora ispušnih plinova, aditiv u keramici te kruti elektrolit u gorivnim člancima s čvrstim oksidima. Nanočestice CeO<sub>2</sub> posebno su važne za mnoge od primjena zbog svoje male veličine, velike specifične površine i dobre termičke stabilnosti. [4]

CeO<sub>2</sub> ima kubičnu strukturu fluorita sa prostornom skupinom Fm3m i parametrom jedinične čelije od 5,41 Å na sobnoj temperaturi. Struktura CeO<sub>2</sub> sastoji se od plošno centrirane kubične čelije u kojoj je svaki cerij koordiniran sa osam atoma kisika (crvene kugle), odnosno svaki kisik okružen je s četiri atoma cerija (bijele kugle), kao što je prikazano na slici 1.



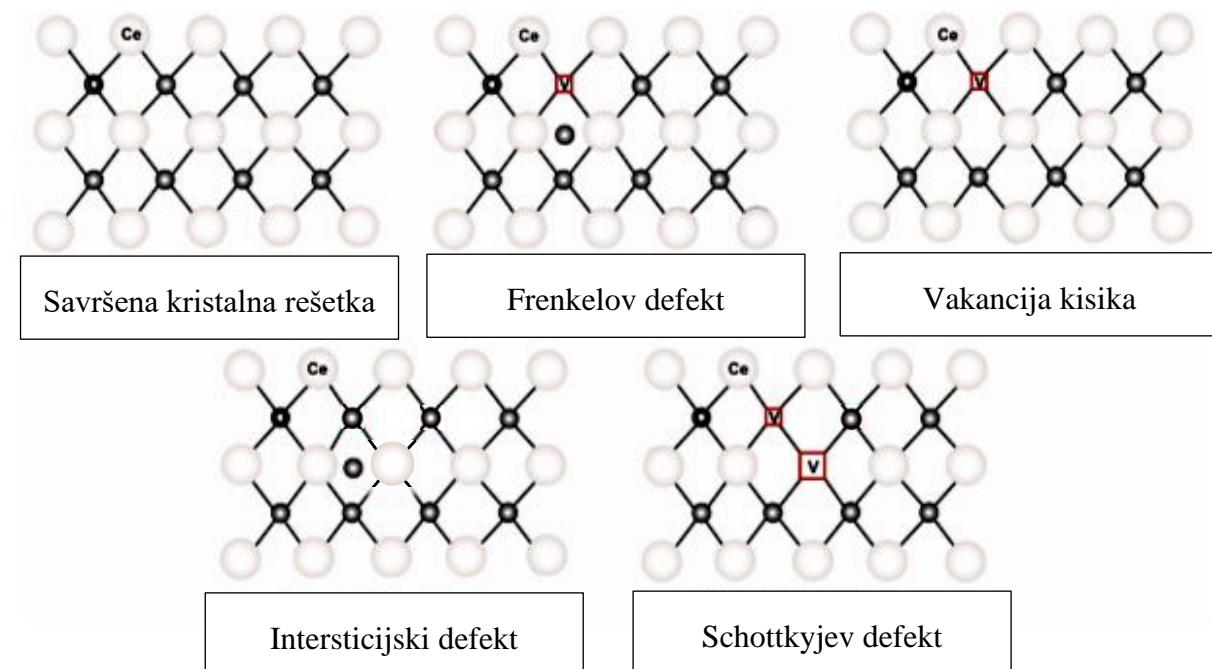
Slika 1. Plošno centrirana kubična čelija (FCC) CeO<sub>2</sub> [5]

Važnost CeO<sub>2</sub> potječe iz njegove sposobnosti promjene oksidacijskog stanja između Ce<sup>4+</sup> i Ce<sup>3+</sup> bez narušavanja stabilne fluoritne strukture. Ta promjena, omogućava mu pohranu i vezanje kisika te pospješuje mobilnost kisika u strukturi. Drugim riječima, CeO<sub>2</sub> može pretrpjjeti znatne stehiometrijske promjene kao odgovor na promjenu temperature, tlaka, električnog polja i prisutnosti dopanada. [6]

Prijenos kisika kroz rešetku CeO<sub>2</sub> rezultira stvaranjem točkastih defekata, koji mogu biti posljedica toplinskih poremećaja ili interakcije s okolnom atmosferom.

Prevladavajući defekt kod CeO<sub>2</sub> je Frenkelov defekt, kod kojeg se ion kisika premješta iz svoje pozicije u kristalnoj rešetci u intersticijsku poziciju, pri čemu se stvara vakancija na njegovoj početnoj poziciji.

Ostali defekti koji se mogu javiti u kristalnoj rešetci CeO<sub>2</sub> su nastanak vakancije kisika, intersticijski defekt te Schottkyjev defekt (slika 2). Zbog jedinstvenih svojstava prijenosa kisika i sposobnosti podnošenja velikih koncentracija defekata, CeO<sub>2</sub> je atraktivna materijala za procese koji zahtijevaju konstantnu opskrbu kisikom u reduktivnom okruženju. [7]



Slika 2. Prikaz mogućih defekata kristalne rešetke CeO<sub>2</sub>

### 2.1.1. Nanočestice cerijeva(IV) oksida

Smanjenjem veličine čestica, CeO<sub>2</sub> može stvoriti više vakancija kisika, što je bitno za reaktivnost materijala, njegovu sposobnost čuvanja i otpuštanja kisika, a samim time i sposobnosti da djeluje kao katalizator i za reakcije oksidacije i za reakcije redukcije.

Veliki omjer površine i volumena koji postoji u nanočesticama omogućuje mu da reagira brže u odnosu na veće čestice što rezultira boljom konverzijom reaktanata i većim iskorištenjem.

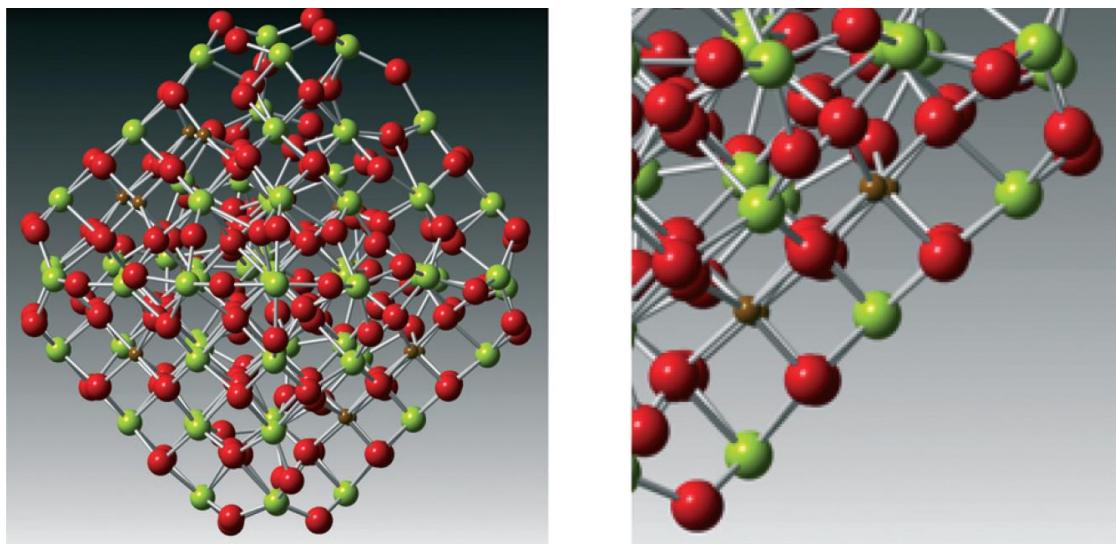
Nano-CeO<sub>2</sub> je izuzetno svestran, komercijalno vrijedan katalitički materijal, čija se redoks svojstva mogu podesiti odabriom odgovarajućeg načina pripreme, veličinom i oblikom čestica, razinom dopiranja, vrstom dopanata i kemijom površine. [2]

Stoga postoji niz metoda pogodan za pripremu nanočestica CeO<sub>2</sub>, kao što su homogena precipitacija, hidrotermalna sinteza te razne posebne metode pirolize ili razgradnje. [8]

Jedna od obećavajućih metoda je mehanokemijska sinteza, koja omogućava sintezu produkata u blagim uvjetima, bilo izravno tijekom mehaničke aktivacije, bilo inicijalnom aktivacijom uz naknadnu toplinsku obradu na relativno niskim temperaturama. [9]

### 2.1.2. Nanočestice dopiranog cerijeva(IV) oksida

Poznato je da su vakancije kisika unutar rešetke odgovorne za poboljšanje katalitičkih svojstava nanomaterijala. Jedan od značajnijih načina podešavanja koncentracije vakancija kisika u CeO<sub>2</sub>, a samim time i reaktivnosti, je dopiranje stranih atoma metala u kristalnu rešetku. U tim se slučajevima atomi cerija mogu zamijeniti s dvo- ili trovalentnim ionima prijelaznih metala. Na taj način ioni dopanta uvelike povećavaju broj vakancija kisika, zahvaljujući kompenzaciji naboja unutar rešetke. Strukturno je to predstavljeno na atomskom modelu prikazanom na slici 3. [2, 10]



Slika 3. Atomski model koji predstavlja kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub> dopiranu s metalnim ionima [2]

Iako je cerijev(IV) oksid vrlo atraktivn materijal za katalitičku primjenu, moguća je i pojava problema poput loše reaktivnosti, relativno sporog kretanja atoma kisika kroz rešetku i gušenja katalizatora adsorpcijom CO na površinu. Međutim, dodatkom metala kao što su Cu, Co, Ni i Mn u rešetku, CeO<sub>2</sub> dokazano pokazuje veći kapacitet skladištenja kisika i bolja katalitička svojstva od čistog CeO<sub>2</sub>. [10 -14]

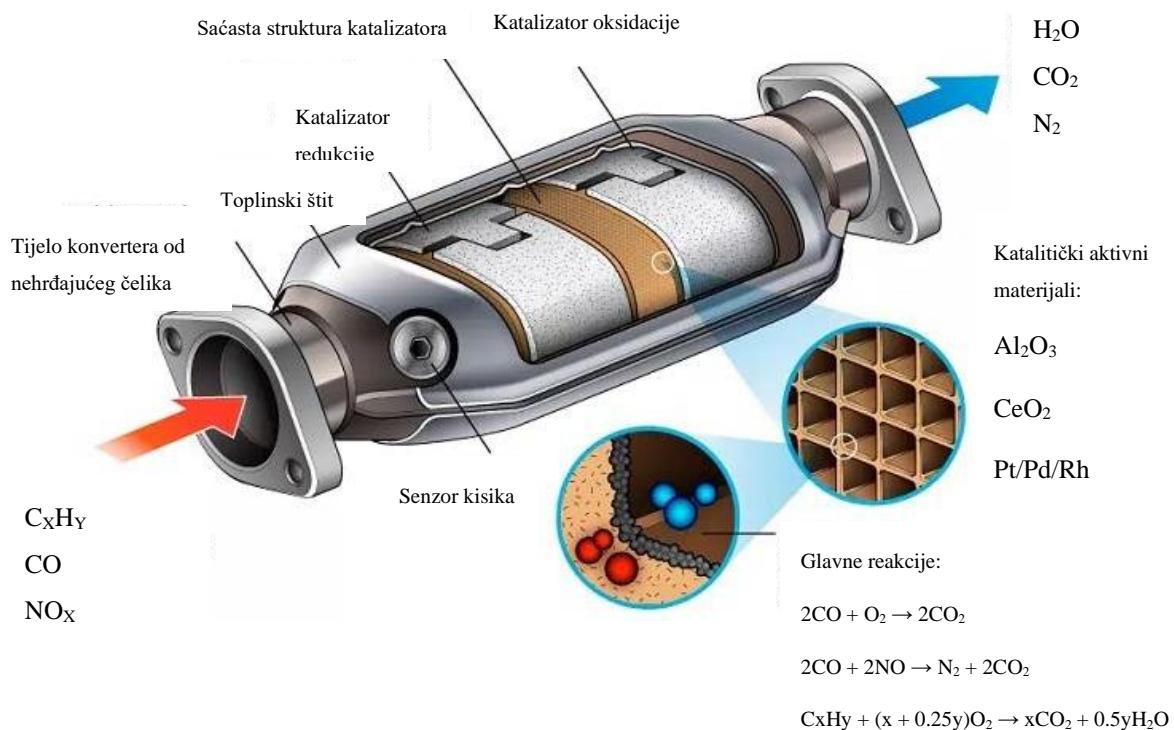
## 2.2. Katalitičke primjene

Zbog dobrih redoks svojstava i velikog kapaciteta skladištenja kisika, glavna primjena cerijeva(IV) oksida je u području heterogene katalize, gdje se koristi kao katalizator ili za pohranu kisika. Komercijalnu primjenu ima u katalizatorima s trostrukim djelovanjem (TWC, eng. *Three-Way Catalysts*) i kao kruti elektrolit u niskotemperaturem oksidnim gorivnim ćelijama, a koristi se i za uklanjanje organskih hlapljivih spojeva (VOC, eng. *Volatile organic compounds*). [7]

### 2.2.1 Katalizator s trostrukim djelovanjem (TWC)

Da bi se ograničile štetne emisije, u benzinskim motorima koriste se katalizatori s trostrukim djelovanjem (TWC). Uloga TWC-a je uklanjanje onečišćenja proizvedenih izgaranjem benzina, promičući istovremeno oksidaciju CO, neizgorenih ugljikovodika (HC) i redukciju dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>).

Katalitički konverteri se uglavnom sastoje od monolitnog nosača sačaste strukture, kod kojih su unutarnje površine kanala prekrivene katalitičkim materijalom. Katalitički aktivni materijal obično se sastoji od termički stabilne podloge (najčešće dopirani  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), aktivne faze od plemenitog metala ( $\text{Pt}/\text{Pd}/\text{Rh}$ ) i promotora na osnovi  $\text{CeO}_2$  (Slika 4.). [15]



Slika 4. Katalizator s trostrukim djelovanjem [16]

$\text{CeO}_2$  široko se koristi kao promotor u katalizatorima s trostrukim djelovanjem za obradu otrovnih ispušnih plinova iz motora s unutarnjim izgaranjem. Uloga mu je osigurati kisik za reakcije oksidacije, čak i u slučaju privremene nedostupnosti kisika. Veliki kapacitet skladištenja kisika te laki ulazak dopanata u rešetku najbitnija su svojstva za ovu primjenu.[7]

## 2.2.2. Gorivna ćelija s čvrstom oksidom kao elektrolitom (SOFC)

Gorivna ćelija s čvrstom oksidom kao elektrolitom (SOFC, eng. *Solid oxide fuel cell*) elektrokemijski je uređaj koji pretvara kemijsku energiju u električnu tijekom reakcije oksidacije. Gorivne ćelije s čvrstom oksidom imaju mnogobrojne prednosti u odnosu na različite druge gorivne ćelije poput trajnosti, visoke učinkovitosti konverzije (60-80%), mogućnost korištenja elektroda od neplemenitih metala te male opasnosti od trovanja ugljikovim monoksidom. [17]

Gorivo poput  $H_2$  ili ugljikovodika dovodi se na stranu anode, dok se na katodu dovodi oksidans, obično zrak. Kisik se reducira na  $O^{2-}$  i migrira kroz kruti elektrolit kako bi reagirao s  $H_2$ . Čvrsti elektrolit omogućuje isključivo transport kisikovih iona, dok su elektroni oslobođeni tijekom oksidacije dostupni za pogon električnog trošila. [2]

Cerijev(IV) oksid ima 3 moguće primjene u gorivnim čelijama s čvrstim oksidom, od kojih je najčešća kao čvrsti elektrolit zbog visoke ionske vodljivosti. Izuzev toga, koristi se kao zaštitni sloj za katode te se ponekad dodaje kao katalizator u katodu i anodu. [15]

### 2.2.3. Uklanjanje organskih hlapljivih spojeva (VOC)

Organski hlapljivi spojevi (VOC) definirani su kao organski spojevi s temperaturom vrelišta manjom od  $250^{\circ}C$  pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,3 kPa. [18]

VOC uključuje alkane, aromate, klorirane ugljikovodike, alkohole, aldehyde, ketone, estere itd. Ispuštanje hlapivih organskih spojeva u zrak posebno šteti ljudskom zdravlju i okolišu, zbog čega su razvijene mnoge tehnologije za kontrolu njihove emisije. Ovisno o njihovoj toksičnosti, koncentraciji, prisutnosti u smjesi i tržišnoj vrijednosti, uklanjanje VOC-a iz zraka može se postići metodama uporabe (apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija, membranska separacija) ili metodama razgradnje (oksidacija, biorazgradnja). [19,45]

Heterogena katalitička oksidacija smatra se najprikladnijom tehnologijom za kontrolu VOC emisije, a karakterizira ju mala potrošnja energije i selektivna pretvorba u bezopasne molekule kao što su ugljikov dioksid i voda. [19]

Istraživanja su pokazala da su  $CeO_2$  katalizatori, zbog svojih redoks svojstava i velikog kapaciteta skladištenja kisika, posebno učinkoviti za katalitičko izgaranje organskih hlapivih spojeva. Strategije kojima se povećava količina površinskih vakancija kisika i pokretljivost kisika su ključne za razvoj učinkovitih  $CeO_2$  katalizatora za uklanjanje VOC-a. Razvijeni su mnogi katalizatori na bazi cerijeva(IV) oksida, uključujući nano- $CeO_2$ ,  $CeO_2$ -miješani oksidni katalizatori i plemeniti metali na  $CeO_2$  nosaču za koje se pokazalo da dobro djeluju za uklanjanje organskih hlapljivih spojeva. [20]

### 2.3. Mehanokemijkska sinteza

Mehanokemija se bavi kemijskim transformacijama i reakcijama induciranim mehaničkom silom. U mehanokemijskim procesima energiju potrebnu za aktivaciju kemijskih reakcija obično osiguravaju sile poput kompresije, smicanja ili trenja. [3]

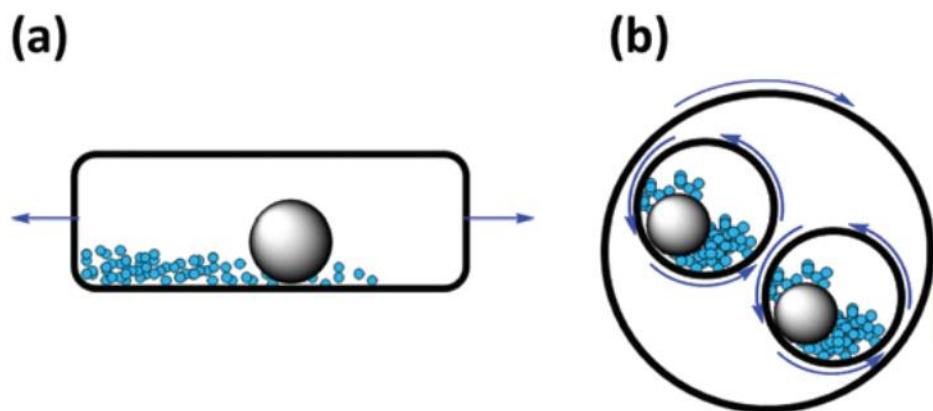
U prošlosti je mehanokemijska sinteza bila sporedni pristup kemijskoj sintezi, dok su primarne bile metode sinteze iz otopina. Međutim, zbog potrebe za čišćim, zelenijim i održivijim metodama sinteze, bitno je drastično smanjiti ili potpuno ukloniti upotrebu otapala tijekom cijelog postupka sinteze počevši od znanstvenog rada (u laboratorijima) pa do industrijske proizvodnje. U tom pogledu, mehanokemijska sinteza puno obećava budući da omogućava brze kemijske reakcije u čvrstom stanju, s velikom produktivnošću bez ili s vrlo malo otapala. [21]

Stoga se mehanokemijska sinteza koristi za dobivanje nanočestica koje se primjenjuju u raznim industrijama uključujući pripravu katalizatora, organsku sintezu, proizvodnju biomaterijala, procesnom inženjerstvu, proizvodnju boja, pigmenata i dr. [22]

Mehanokemijska reakcija ukratko se može opisati u samo nekoliko koraka. U početku se posuda za mljevenje puni medijem za mljevenje (kuglicama) i reaktantima od kojih se reaktanti uglavnom stavljuju nakon kugli kako bi se osiguralo bolje mljevenje. Ponekad se dodaju i sredstva za kontrolu procesa (razrjeđivači, površinski aktivni tvari), uglavnom kako bi se zaustavilo ili bar smanjilo stvaranje aglomerata i rast čestica. Zatim se posuda za mljevenje zatvori i učvrsti stezaljkama unutar mline gdje se mljevenje provodi željeno vrijeme i uz odabrani broj okretaja mline. Unatoč prividnoj jednostavnosti metode, mora se uzeti u obzir nekoliko čimbenika koji mogu značajno utjecati na rezultat postupka, kao što su vrsta mline, odabir posude i kuglica odgovarajućeg materijala, broj i veličina kuglica te trajanje i intenzitet mljevenja. [23]

### 2.3.1. Vrsta mlinova

Trenutno su dostupni različiti tipovi kugličnih mlinova, od laboratorijskih razmjera (veličina posude u rasponu od 1-500 ml) do industrijskih razmjera (veličina posuda od nekoliko stotina litara i više). Radi jednostavnosti, ovdje će biti opisane samo dvije vrste mlinova, i to vibracijski mlin te planetarni kuglični mlin, čiji su načini kretanja ilustrirani na slici 5.

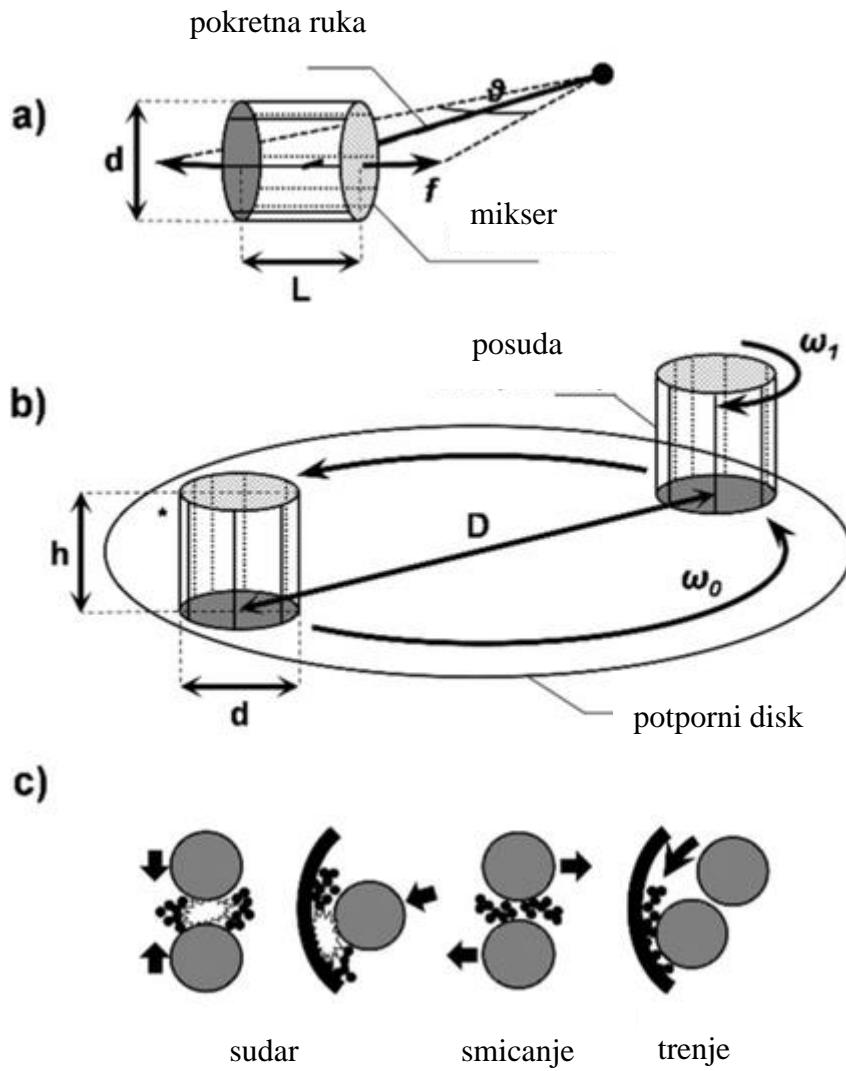


Slika 5. Shematski prikaz koji ilustrira način kretanja u

(a) vibracijskom mlinu i (b) planetarnom mlinu [21]

U vibracijskom mlinu posuda s uzorkom i kuglicama za mljevenje obično se ljudja naprijed - natrag po zakrivljenoj putanji (slika 6a). Reakcijska posuda brzo oscilira s jedne strane na drugu pri čemu sraz kugla i materijala u mlinu inicira kemijsku reakciju. Kod takvog dizajna, sile povezane s udarom proizlaze iz malih amplituda pri visokoj frekvenciji titranja. [21]

S druge strane, u planetarnom mlinu posuda je smještena na rotirajućem potpornom disku, gdje pogonski mehanizam istovremeno uzrokuje okretanje oko vlastite osi i oko podloge (slika 6b). Budući da se posuda i potporni disk okreću u suprotnim smjerovima, centrifugalne sile naizmjenično djeluju u istom i suprotnom smjeru. To uzrokuje da se kuglice za mljevenje gibaju uz unutarnju stijenku posude (vršeći trenje), a zatim udaraju u suprotnu stranu mлина. Također, sudar i smicanje između kuglica, gdje se također može naći prah prekursora, pridonose ukupnom mehaničkom naprezanju u materijalu. Stoga se u planetarnim mlinovima generira kombinacija trenja, smicanja i sudara, za razliku od vibracijskih mlinova gdje dominiraju sudari (slika 6c). [23]



Slika 6. Shematski prikaz odabralih tipova kugličnih mlinova (izgled i način djelovanja): (a) vibracijski mlin (b) planetarni kuglični mlin (c) kombinacija smicanja, trenja i sudara koja se stvara u mlinovima planetarnog tipa.[23]

### 2.3.2. Materijal posude i kuglica

Odabir odgovarajućeg materijala posude i kuglica za mljevenje, također je od presudne važnosti. Posude za mljevenje u pravilu se odabiru tako da materijal posude ima veću tvrdoću od prekursora i produkta, također je bitno da kugle i mlin budu od istog materijala kako ne bi došlo do prevelikog trošenja jednog dijela mlina. Ukoliko se koriste materijali koju su tvrdoćom bliski prekursorima, moguće je da mljeveni materijal bude donekle kontaminiran materijalom mlina. Opseg abrazije ovisi o brojnim čimbenicima, kao što su relativna tvrdoća mljevenog praha, otpornost na habanje tehničkih materijala, omjer težine kuglice i praha te istraženi energetski režim. [23]

Posude i kuglice za mljevenje mogu se izrađivati od različitih materijala, poput nehrđajućeg čelika, volframova karbida, cirkonijeva oksida, teflona itd. Budući da se mediji za mljevenje razlikuju u svojoj gustoći i tvrdoći, oni su izravno sredstvo za kontrolu unosa energije, prema tome i reaktivnosti. Tako kuglice od volframova karbida ( $\rho = 15,6 \text{ g cm}^{-3}$ ) posjeduju veću kinetičku energiju tijekom procesa mljevenja od teflona ( $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$ ). Također, materijali se značajno razlikuju i po kemijskoj otpornosti, stoga se medij za mljevenje mora pažljivo odabrati. Kao primjer može se uzeti nehrđajući čelik koji u dodiru s jakim kiselinama korodira. S druge strane, mediji za mljevenje izrađeni od kemijski otpornih materijala poput teflona nemaju taj problem. Međutim, budući da su mnogo mekše, teflonske posude pokazuju brže trošenje. [21]



Slika 7. Posude i kuglice za mljevenje različitih materijala i veličina: a) kaljeni čelik, b) cirkonijev oksid, c) nehrđajući čelik, d) volframov karbid, e) ahat [24]

### 2.3.3. Broj i veličina kuglica

Broj korištenih kuglica za mljevenje i njihova veličina (ili raspodjela veličine), odnosno omjer kuglica i reagensa, važni su čimbenici. Omjer kuglica i reagensa definira se kao ukupna masa kuglica podijeljena s ukupnom masom reagensa u reakciji a ovisi o veličini mlina i promjeru

kuglica. To je eksperimentalni parametar za koji se pokazalo da najviše utječe na kinetiku reakcije, a može se mijenjati kako bi se podesila i optimizirala mehanokemijska reakcija. [21]

Obično se preferiraju visoki omjeri mase kuglice i praha (~ 1:1), jer se broj sudara u jedinici vremena na taj način povećava i više energije prenosi na čestice praha, pod uvjetom da opseg punjenja posude za mljevenje ne ograničava slobodno kretanje kuglica. [25]

Također poznato je da će velika količina (i velika gustoća) medija za mljevenje pridonijeti energetskim sudsarima, dok će manje (i lakše) kuglice stvarati intenzivno trenje.

Korisno bi bilo koristiti kombinaciju manjih i većih kuglica kako bi njihovo kretanje bilo nasumično što bi osiguralo ravnomjernu obradu praha. Za planetarne mlinove primijećeno je da kuglice teže kotrljanju po točno definiranoj putanji, umjesto da nasumično udaraju o površine.

Dakle, precizna kombinacija eksperimentalnih uvjeta teško se može uspostaviti, pogotovo zato što se mehanokemijska transformacija ne sastoji samo od pukog usitnjavanja i miješanja, već podrazumijeva složeniju interakciju između krutih reaktanata, s mogućnošću stvaranja toplinske energije tijekom procesa tako da u obzir treba uzeti i energetske čimbenike. [23]

#### 2.3.4. Vrijeme i intenzitet mljevenja

Trajanje i intenzitet mljevenja dodatne su varijable koje se moraju uzeti u obzir. Općenito, vrijeme potrebno za finalizaciju postupka ovisi o preciznoj kombinaciji eksperimentalnih parametara koji se koriste i razlikuje se od slučaja do slučaja. U svakom slučaju, vrijeme mljevenja treba optimizirati kako bi bilo što kraće jer se razina onečišćenja s vremenom povećava. Osim toga, neželjene faze sklonije su stvaranju duljim vremenom mljevenja a dolazi i do pojave sljepljivanja, dijelom i zbog porasta temperature koji se obično opaža u tim okolnostima. [23]

Također, reakcija se može kontrolirati promjenom radne vibracijske frekvencije ili brzine vrtnje mlinova. To omogućava kontrolirani unos energije u reakcijski sustav, omogućujući tako optimalno upravljanje procesom i ponovljivost reakcijskih uvjeta. [21]

### 3. Eksperimentalni dio

Mehanokemijska sinteza provedena je u planetarnom mlinu Frisch Pulverisette 6. Inicijalne sinteze u trajanju od 30, 60 i 90 minuta provedene su u korundnoj posudi volumena 250 ml i sa 21 korundnom kuglicom promjera 16 mm. Međutim, zbog nezadovoljavajućih rezultata za daljnje sinteze korištena je posuda od cirkonijeva oksida volumena 80 ml i 29 ZrO<sub>2</sub> kuglica promjera 10 mm. Cerijev klorid, manganov klorid i natrijev karbonat korišteni su kao prekursori za reakciju u kojoj se dobiva produkt cerijev karbonat (Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), dok je natrijev klorid korišten kao razrjeđivač koji odvaja čestice produkta te sprječava njihov daljnji rast i lijepljenje. Na Slici 8 shematski je prikazan postupak dobivanja nanočestica cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom, mehanokemijskom sintezom.

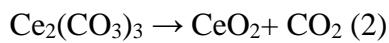
Korištene su kemikalije analitičke čistoće:

1. Cerijev(III) klorid (CeCl<sub>3</sub>) p.a., Kemika, Hrvatska
2. Manganov(II) klorid (MnCl<sub>2</sub>) p.a., Kemika, Hrvatska
3. Natrijev karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) p.a., Kemika, Hrvatska
4. Natrijev klorid (NaCl) p.a., Kemika, Hrvatska

Čisti cerijev(IV) oksid dobiven je na sljedeći način: U ZrO<sub>2</sub> posudu stavljeno je 29 kuglica (51 g), zatim je izvagano 0,984 g CeCl<sub>3</sub>, 0,636 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 6 g NaCl i dodano u posudu. Molarni omjeri prekursora i razrjeđivača bili su; n(CeCl<sub>3</sub>) : n(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) : n(NaCl) = 2 : 3 : 25 dok je maseni omjer kugli i praha bio otprilike 6 : 1. Smjesa prekursora mljevena je 60 minuta uz brzinu od 600 okretaja u minuti pomoću planetarnog mlina Fritsch Pulverisette, kako bi se izazvala reakcija u krutom stanju koja rezultira stvaranjem Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) prikazano jednadžbom 1.



Dobiveni prah prebačen je u korundni lončić i termički obrađen u peći na 500°C u trajanju od 2 sata kako bi se rezultantni prah kalcinirao tj. kako bi iz karbonata nastao cerijev oksid (2).



NaCl koji je služio kao razrjeđivač i nastao kao nusprodukt same reakcije, uklonjen je iz kalciniranog praha postupkom ispiranja. Ispiranje se sastojalo od miješanja praha s 40 ml deionizirane vode te tretiranja u ultrazvučnoj kupki 5 min. Netopljivi CeO<sub>2</sub> odvaja se od otopljenog NaCl centrifugiranjem pri 3500 okretaja u minuti tijekom 5 minuta, nakon čega slijedi dekantiranje. Postupak ispiranja izведен je ukupno četiri puta. Na kraju, dobiveni CeO<sub>2</sub> prah sušio se u laboratorijskoj sušilici na 105 °C tijekom 24 sata.



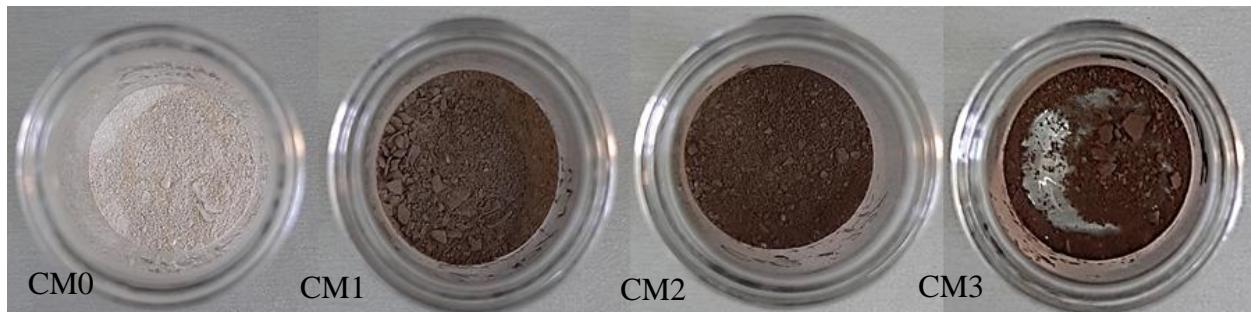
Slika 8. Shematski prikaz mehanokemijske sinteze nanočestica cerijeva(IV) oksida dopiranog manganim

Dopirani uzorci dobiveni su na isti način osim što je dio CeCl<sub>3</sub> zamijenjen s MnCl<sub>2</sub>, kako bi dio atoma cerija u kristalnoj rešetci cerijeva(IV) oksida bio zamijenjen s atomima mangana. Na taj način pripremljena je serija uzoraka opće formule Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> gdje je x udio mangana od 0, 0,1, 0,2 i 0,03. Uzorci su označeni prema udjelu mangana kao CM0 (x = 0), CM1 (x = 0,1), CM2 (x = 0,2) i CM3 (x = 0,3) i pohranjeni u zatvorenu staklenu posudu.

CM1: 0.004 mol (m=0,8856 g)  $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.0036 (m=0,0792 g)  $\text{MnCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$

CM2:  $8 \times 10^{-4}$  mol (m=0,7872 g)  $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.0032 (m=0,1583 g)  $\text{MnCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$

CM3:  $1,2 \times 10^{-3}$  mol (m=0,6888g)  $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.0028 (m=0,2375 g)  $\text{MnCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$



Slika 9. Uzorci dobiveni nakon ispiranja i sušenja

### 3.1. Metode karakterizacije

#### 3.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je nedestruktivna analitička metoda koja služi za analizu strukture materijala. Zraka rendgenskog zračenja usmjerava se na ravnu površinu fino usitnjjenog materijala smještenog na nosaču uzorka. Uzorak i detektor rotiraju se čime se mijenja difrakcijski kut, te se mjeri intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka u ovisnosti o kutu difracije. Intenzitet se mjeri detektorom, a dobiveni električni signal pojačava se i šalje na računalo, čime se dobiva difraktogram. Rendgenskom difrakcijom može se provesti kvalitativna i kvantitativna analiza, a može se primijeniti i za određivanje parametara elementarne ćelije kristala, određivanje veličine kristalita, stupnja kristaliničnosti uzorka i detekciju naprezanja u strukturi. [26, 27]



Slika 10. a) Rendgenski difraktometar Shimatzu XRD 6000 b) Okomiti goniometar visoke preciznosti [28]

Kristalne faze u uzorcima identificirane su rendgenskom difrakcijom praha pomoću Shimatzu XRD 6000 difraktometra prikazanog na Slici 10 s bakrovom katodom s CuK $\alpha$  zračenjem valne duljine  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Podaci su prikupljeni u koracima od  $0.02^\circ$  i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.

Prosječna veličina kristalita izračunata je pomoću Sherrerove jednadžbe (3), kojom je definirana ovisnost veličine kristalita o širini difrakcijskog maksimuma:

$$d = k\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

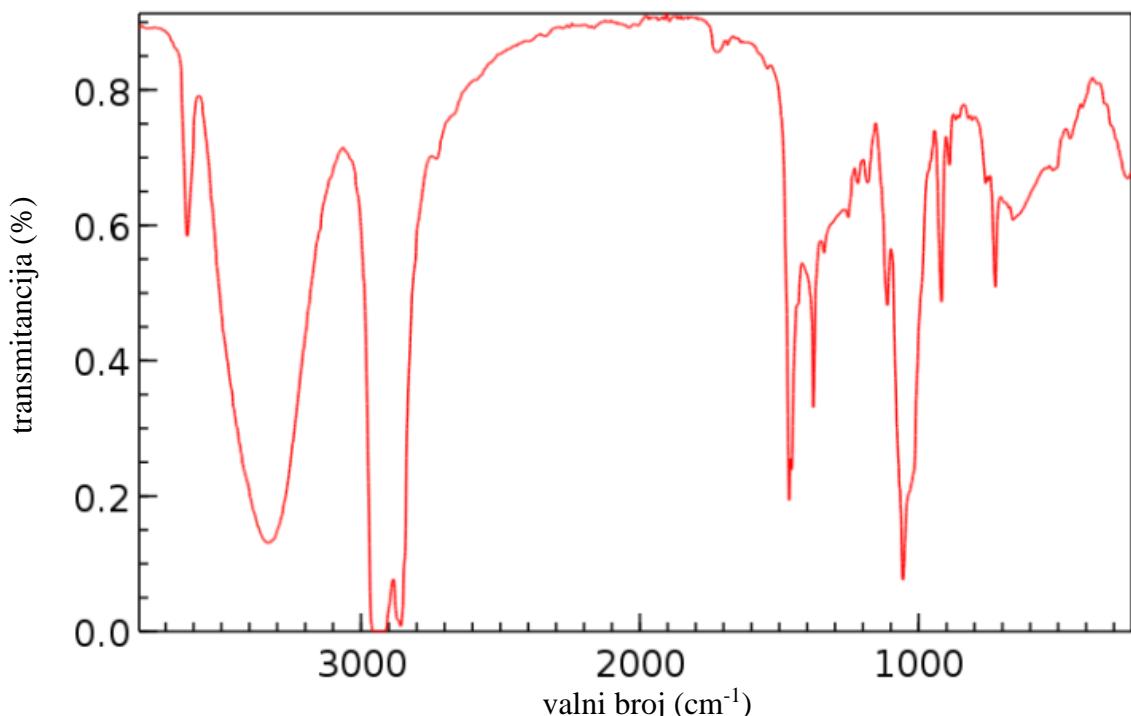
U gornjoj jednadžbi  $d$  predstavlja veličinu kristalita,  $k$  je Scherrerova konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu, a poprima vrijednost između 0.85 and 0.99,  $\lambda$  je valna duljina rendgenskog zračenja ( $\lambda_{(\text{CuK}\alpha)} = 0,15418 \text{ nm}$ ),  $\beta$  je širina na polu visine difrakcijskog maksimuma nakon korekcije zbog instrumentalnog proširenja, a  $\theta$  je Braggov kut pri kojem se pojavio difrakcijski maksimum. [29]

Parametar jedinične čelije,  $a$ , izračunat je za sve uzorke pomoću programa *Unitcell*. [43]

### 3.1.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju kemijskih skupina prisutnih u molekuli. [30] Infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji tvari, a zasniva se na signalu karakterističnih vibracija veze. [30, 31]

Apsorbiranjem infracrvenog zračenja pobuđuju se vibracije veza u molekuli, zbog čega je moguće odrediti vezu čiji se signal vibracije javlja. Svaka veza ima karakteristične vibracije, a one ovise o čvrstoćama i masama dijelova molekula koje vibriraju. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ), a na ordinati najčešće apsorbancija (%) (Slika 11.).



Slika 11. Infracrveni (IR) spektar 1-heksanola [44]

Kod infracrvena spektroskopije s Fourierovom transformacijom, sve frekvencije mjere se istovremeno i dobiveni interferogram kompjuterski se obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje. [32]

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR) na uređaju ATR Bruker Vertex 70 (Slika 12.) utvrđena je prisutnost određenih karakterističnih kemijskih grupa. Uzorci su pritisnuti na dijamant, a podaci o apsorbanciji bilježeni su u rasponu od 400 i  $4000\text{ cm}^{-1}$  sa spektralnom rezolucijom od  $1\text{cm}^{-1}$ .



Slika 12. FTIR Bruker Vertex 70 [33]

### 3.1.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se dobiva slika uzorka visokog povećanja (do 100 000 puta) te omogućava razlučivanje detalja koje je nemoguće postići svjetlosnim mikroskopom. Slika uzorka dobiva se prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka, zbog čega se nevodljivi uzorci prethodno trebaju napariti vodljivim slojem. Interakcijom elektrona iz fokusirane zrake sa uzorkom dobivaju se razni signali kao što su sekundarni elektroni, povratno raspršeni elektroni i karakteristično rendgensko zračenje. Te signale prikuplja jedan ili više detektora kako bi se stvorila slika koja se zatim prikazuje na zaslonu računala. SEM se koristi za određivanje morfologije uzorka, veličine čestica i pora ukoliko su uzorci pogodnih veličina, a preko energetski razlučujuće rendgenske spektroskopije (EDS) moguće je odrediti elementni sastav promatranog uzorka. [27, 34]

Morfologija uzorka proučavana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega 3 pri radnom naponu od 10 kV (Slika13.).



Slika 13. SEM Tescan Vega 3 [35]

### 3.1.4. N<sub>2</sub> adsorpcijsko desorpcijske izoterme

Specifična površina materijala određuje se fizikalnom adsorpcijom plina (obično dušika, kriptona ili argona) na površinu uzorka. Izbor plina koji će se koristiti ovisi o očekivanoj površini i svojstvima uzorka. Određivanje specifične površine uzorka podrazumijeva stvaranje uvjeta koji će omogućiti adsorpciju monomolekulskog sloja plina na površini uzorka. Volumen plina adsorbiran kod pojedinog tlaka (pri konstantnoj temperaturi) definira adsorpcijsku izotermu. Na temelju adsorpcijske izoterme određuje se količina plina potrebna da stvori monomolekulski sloj na površini uzorka i unutar njegovih pora, te se na temelju toga određuje specifična površina uzorka. [36]

Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika koriste se za dobivanje podataka o specifičnoj površini ili porama uzorka. Specifična površina dobiva se na temelju Brunauer-Emmet-Teller modela (BET). Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika prikladne su i za određivanje veličine pora, raspodjеле veličina pora, volumena i površine pora, kao i poroznosti uz korištenje Barrett - Joyner - Halenda (BJH) modela.

Površinska svojstva uzorka ispitivana su određivanjem adsorpcijsko / desorpcijskih izotermi na uređaju Micromeritics ASAP-2000 pri 77 K. Uzorci su otplinjeni pri 100 °C pod dinamičkim vakuumom od 7 mPa.

### 3.1.4. Diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG)

Simultanom primjenom TG/DTA metode kvalitativno i kvantitativno se određuju konverzija temperature, entalpije te promjene mase krutina i kapljevina, istovremenim mjeranjem toplinskih tokova u ispitivanom i referentnom uzorku kao funkcija temperature i vremena. [27]

TG mjeri promjenu mase materijala u ovisnosti o temperaturi (ili vremenu) u kontroliranoj atmosferi. Njegova glavna primjena uključuje mjerenje toplinske stabilnosti i sastava materijala. S druge strane DTA prati razliku temperatura referentnog materijala i uzorka. [37]

Provedena je diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG) dobivenog materijala na uređaju NETZSCH STA 409 (Slika 14.), pri čemu je  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korišten kao referentna tvar. Oko 50 mg uzorka stavljeno je u platinsku posudicu i zagrijavano brzinom od  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u protoku sintetičkog zraka od  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



Slika 13. NETZSCH STA 409 [38]

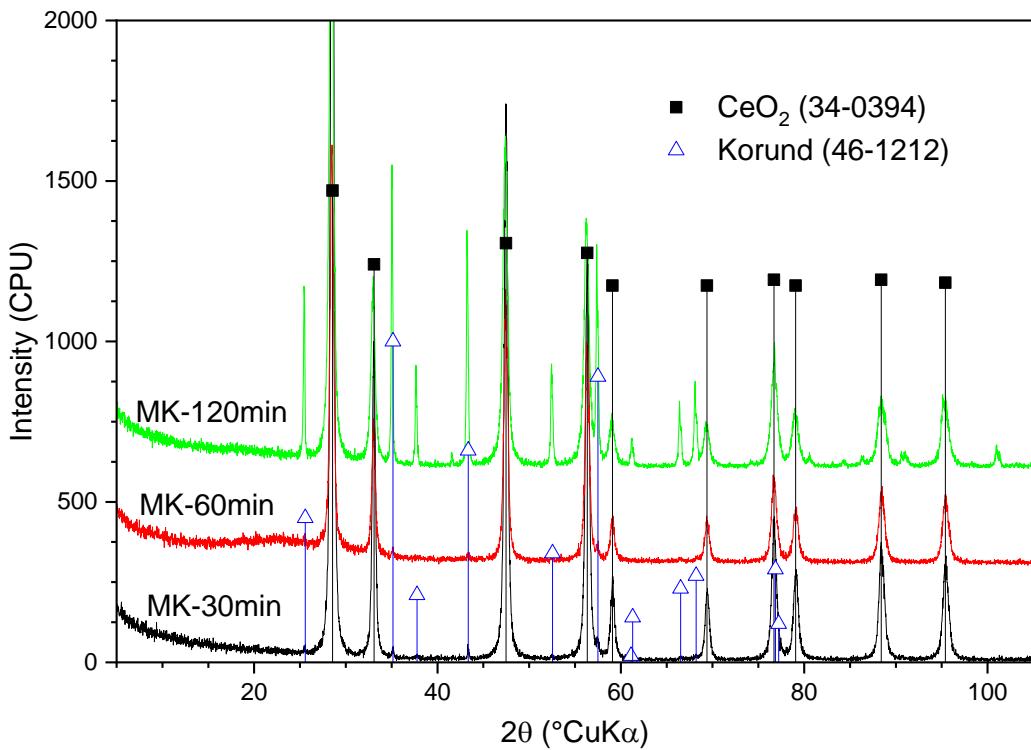
### 3.1.6. Ispitivanje katalitičke aktivnosti

Katalitička aktivnost ispitana je na modelu hlapljivog organskog spoja, toluena. Katalitička oksidacija toluena provedena je u integriranom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku. Kao katalizatori odabrani su uzorci termički obrađeni na 500 °C u trajanju od 2 sata, budući da je to bila najviša temperatura koju je testni reaktor mogao postići. Masa katalizatora (0.05 g) postavljena je u reaktor između dva čepa od kvarcne vune, dok je mrtvi volumen reaktora ispunjen inertnim kvarcnim umetcima kako bi se izbjegle neželjene reakcije u plinskoj fazi. Smjesa plinova sadržavala je toluen u dušiku (242 ppm toluena) (SOL group, Monza, Italy) i zrak kao oksidans (SOL group, Monza, Italy). Protok plina reguliran je pomoću masenog mjerila protoka (MFC 4800 Series, Brooks), a za to vrijeme temperatura reaktora održavana je pomoću toplinskog regulatora (serija TC208) povezanim s termoparom smještenim unutar reaktora, kao i grijačima oko reaktora. Za detekciju toluena nakon oksidacije na željenoj temperaturi, korišten je on-line plinski kromatograf (GC-2014, Shimadzu) s plameno-ionizacijskim detektorom (FID) i kolonom Carbowax 20 M (250/177 µm) (Slika 14.).



Slika 14. GC – 2014, Shimadzu kolona Carbowax 20M [39]

## 4. Rezultati i rasprava

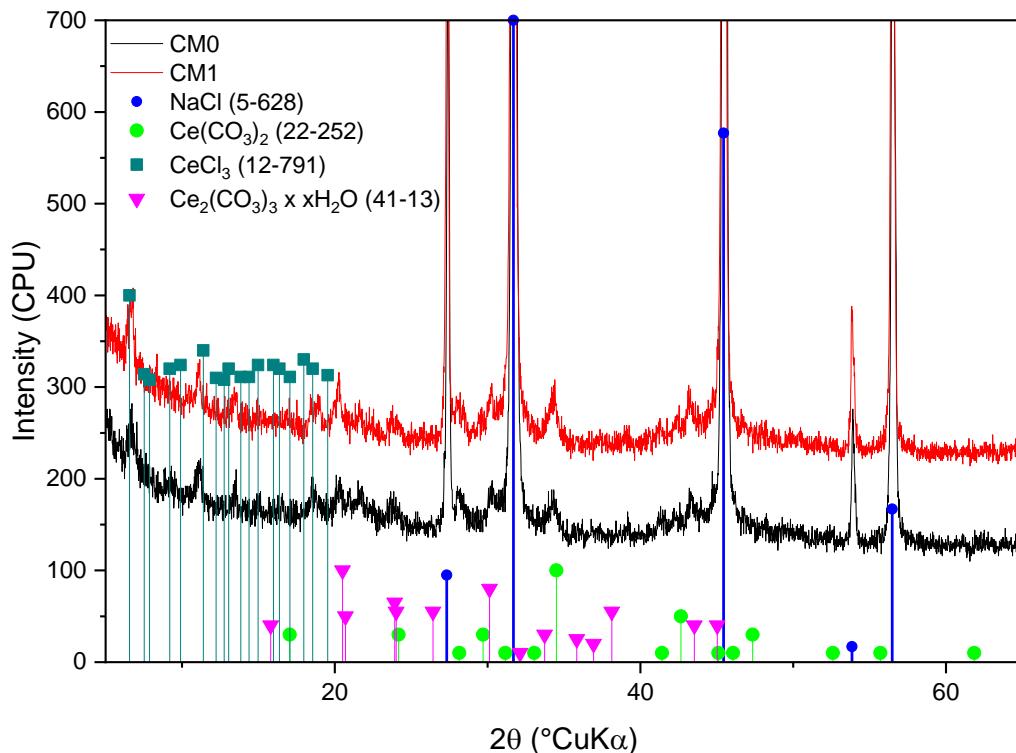


Slika 15. Difraktogrami uzorka  $\text{CeO}_2$  dobiveni mehanokemijskom sintezom u korundnoj posudi

Slika 15 prikazuje difraktograme uzorka cerijevog(IV) oksida dobivenih mehanokemijskom sintezom, u korundnom mlinu, u trajanju od 30, 60 i 120 min. U sva tri slučaja prisutni su difrakcijski maksimumi  $\text{CeO}_2$  (ICDD PDF no. 34-0394).

Uzorci dobiveni mehanokemijskom sintezom u trajanju od 120 min, odnosno 60 min, pokazuju i difrakcijske maksimume korunda (ICDD PDF no. 46-1212) koji je dospio u uzorku trošenjem korundne posude i kugli tijekom sinteze. U uzorku mljevenom 60 min primjećen je nešto manji udio korunda što je i očekivano, obzirom da dužim mljevenjem dolazi do većeg trošenja posude i kugli. Kod uzorka dobivenog mehanokemijskom sintezom u trajanju od 30 min nije prisutan korund, ali su dobivene velike veličine kristalita, što je vidljivo u tablici 1.

Iz tih razloga, daljnje sinteze provedene su u posudi od  $\text{ZrO}_2$  s istovrsnim kuglicama.

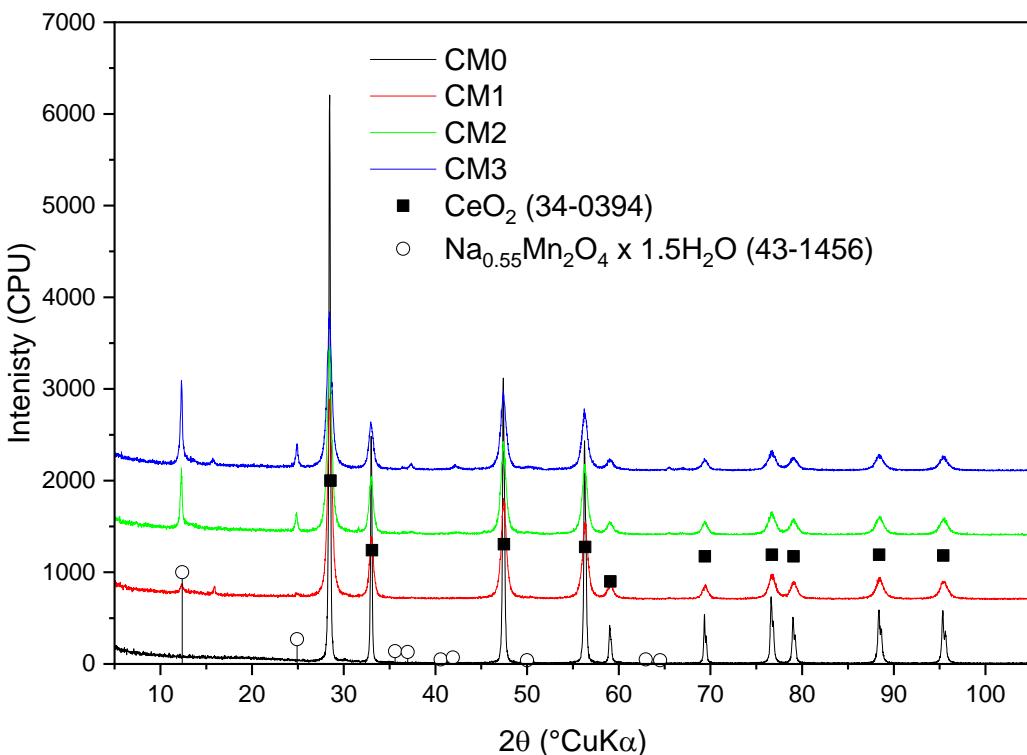


Slika 16.Difraktogrami uzoraka  $\text{CeO}_2$  i  $\text{CeO}_2$  dopiranog s 10 % Mn dobivenih mehanokemijskom sintezom, prije termičke obrade i ispiranja

Slika 16 prikazuje difraktograme nedopiranog uzorka kao i uzorka s 10% mangana, nakon sinteze, ali prije termičke obrade i ispiranja. Kod oba uzorka može se uočiti kako je mehanokemijska sinteza rezultirala stvaranjem cerijevog karbonata, odnosno prisutni su difrakcijski maksimumi  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$  (ICDD PDF No. 22-252) i  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$  (ICDD PDF No. 41-13).

U uzorcima je, uz spojeve cerija, prisutna i velika količina natrijevog klorida (ICDD PDF No. 5-628), što je i očekivano, budući da su uzorci snimljeni prije ispiranja.

Također, oba uzorka prikazana na slici 16 imaju maksimume neizreagiranog cerijevog(III) klorida (ICDD PDF No. 12-791).



Slika 17. Difraktogrami uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom, nakon žarenja i ispiranja

Slika 17 prikazuje difraktograme uzorka čistog cerijevog(IV) oksida i uzorka dopiranih s 10, 20 i 30% mangana, dobivenih mehanokemijskom sintezom u trajanju 60 min, nakon žarenja te ispiranja. Svi uzorci imaju difrakcijske maksimume karakteristične za  $\text{CeO}_2$  (ICDD PDF No. 34-0394), koji je dobiven termičkom obradom karbonata i klorida u peći pri  $500^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 sata.

Na difraktogramima dopiranih uzoraka, uz difrakcijske maksimume  $\text{CeO}_2$ , prisutni su i dodatni maksimumi na  $\sim 12.3^\circ 2\theta$  i  $\sim 24.8^\circ 2\theta$ , koji su identificirani kao birnesit (ICDD PDF No. 43-1456). Može se primijetiti kako se porastom udjela mangana, povećava intenzitet difrakcijskih maksimuma birnesita, odnosno povećava se udio birnesita u uzorku. Birnesit je faza manganova oksida slojevite strukture koja između slojeva sadrži ione natrija i molekule vode, te nastaje uz cerijev(IV) oksid od ostatka mangana koji ne uđe u rešetku  $\text{CeO}_2$  tijekom sinteze.

Tablica 1. Izračunate veličine kristalita nakon termičke obrade te parametri jedinične celije.

<b>UZORAK</b>	<b><math>a_{500/2h}</math> (Å)</b>	<b><math>d_{500/2h}</math> (nm)</b>
<b>CeO<sub>2</sub> 30 min</b>	5.40765	42.5
<b>CeO<sub>2</sub> 60 min</b>	5.40502	32.7
<b>CeO<sub>2</sub> 120 min</b>	5.40256	24.7
<b>CM0</b>	5.40543	35.8
<b>CM1</b>	5.40476	22.7
<b>CM2</b>	5.40475	22.7
<b>CM3</b>	5.40122	18.9

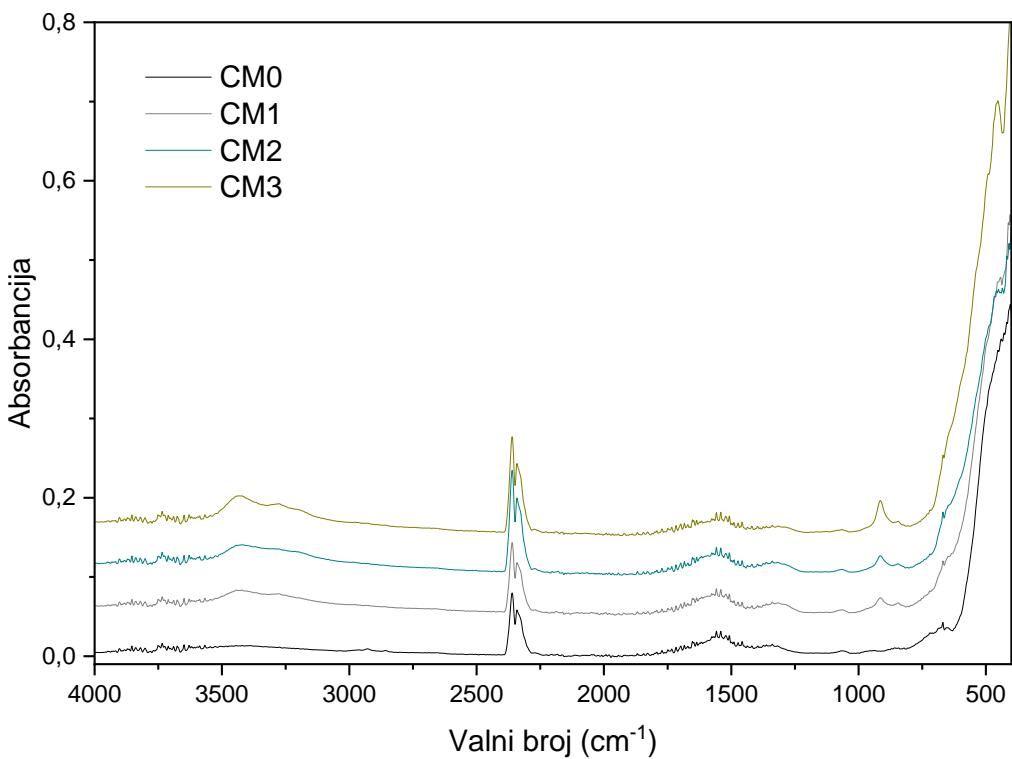
U tablici 1 prikazane su prosječne veličine kristalita,  $d$ , izračunate iz difrakcijskih maksimuma korištenjem Scherrerove jednadžbe te parametar jedinične celije,  $a$ , za kubičnu strukturu CeO<sub>2</sub> izračunati pomoću programa *Unitcell*.[43]

Prva tri retka u tablici prikazuju vrijednosti za uzorke cerijevog(IV) oksida dobivene mehanokemijskom sintezom u korundnoj posudi, u trajanju od 30, 60 i 120 min. Sintezom od 30 min dobivene su izrazito velike prosječne veličine kristalita. Sintezom u trajanju od 60 i 120 min dobivene su prihvatljive veličine kristalita, međutim u uzorcima su bile prisutne značajnije količine korunda, što je vidljivo na difraktogramu na slici 15.

Stoga je odlučeno da će se sinteze provoditi posudi od ZrO<sub>2</sub> sa ZrO<sub>2</sub> kuglicama. Kao optimalno vrijeme sinteze izabrano je 60 min, obzirom da se mljevenjem u trajanju od 60 min postigne zadovoljavajuća veličina kristalita bez kontaminacije uzorka.

Veličine kristalita i parametri jedinične celije nedopiranog (CM0) i dopiranih (CM1, CM2, CM3) uzorka dobivenih mehanokemijskom sintezom u posudi od ZrO<sub>2</sub> prikazani su dalje u tablici 1.

Iz tablice 1 vidljivo je da su parametar jedinične čelije  $a$  i prosječna veličina kristalita  $d$  veći za nedopirani uzorak u odnosu na dopirane uzorke. U dopiranim uzorcima očekivano je smanjenje vrijednosti parametra, kao i prosječne veličine kristalita, s obzirom da je radijus cerijevih iona veći u odnosu na radijus manganovih iona. Doista, najizraženije smanjenje parametra čelije kao i veličine kristalita uočeno je za uzorak dopiran s 10% mangana. Dalnjim povećanjem udjela mangana, na 20% nije došlo do daljnog smanjenja veličine kristalita, ali je došlo do smanjenja parametra jedinične čelije. Povećanjem udjela mangana na 30% ponovno dolazi do izražajnijeg smanjenja prosječne veličine kristalita kao i parametra  $a$ .

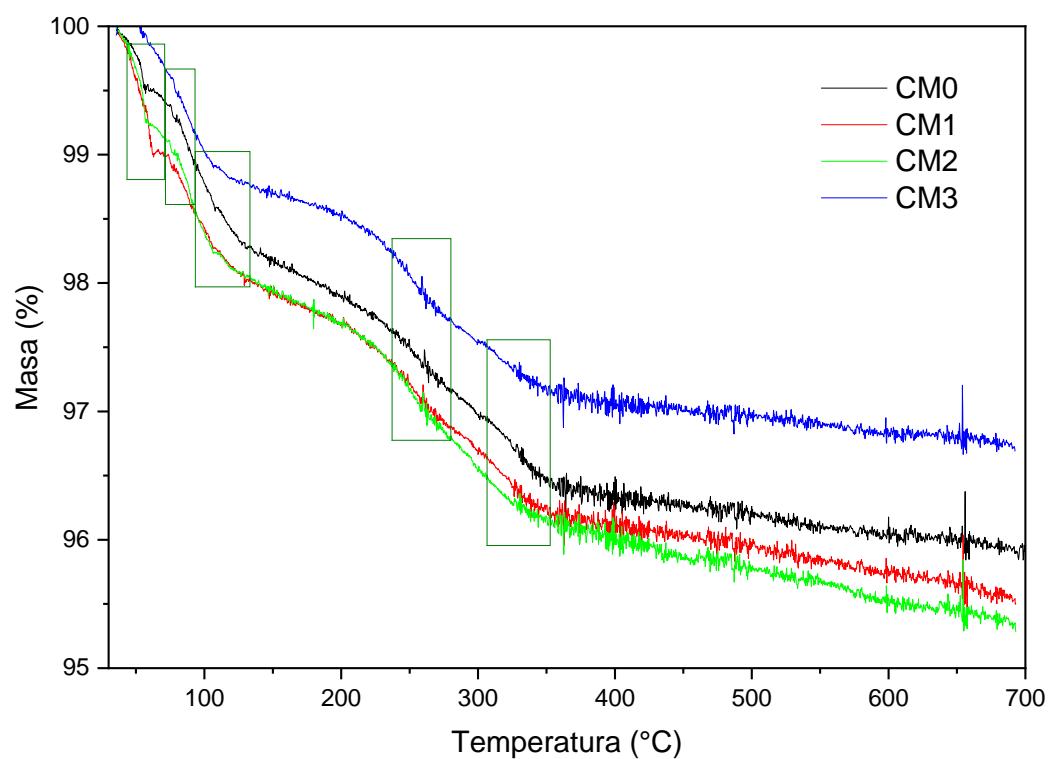


Slika 18. FTIR spektri uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

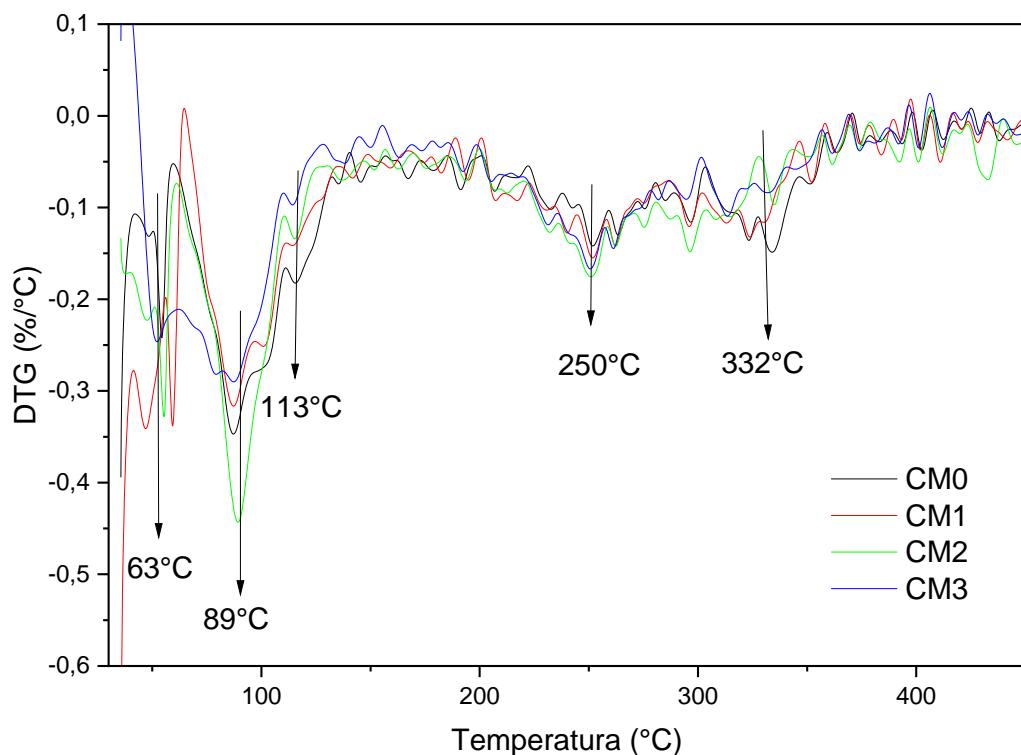
Na slici su prikazani FTIR spektri nedopiranog i dopiranih uzoraka dobivenim mehanokemijskom sintezom.

Vraca koja se javlja na oko  $1630\text{ cm}^{-1}$  pripada H-O-H savijanjima i ukazuje na prisutnost molekula vode u uzorku. Vraca koja se javlja između  $2358$  i  $2340\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se atmosferskom CO<sub>2</sub>. Vrpce ispod  $700\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati Ce—O—C savijanjima, dok se vraca na oko  $1380\text{ cm}^{-1}$  pripisuje Ce—O—Ce vibracijama karakteristične za fluoritnu kubičnu strukturu CeO<sub>2</sub>.

Vraca na  $850\text{ cm}^{-1}$  je vraca karakteristična za karbonate te je ona izraženija i uža kod dopiranih uzoraka. Može se zaključiti kako se dodatkom mangana povećava količina adsorbiranog karbonata na CeO<sub>2</sub>, što bi moglo indicirati veću specifičnu površinu dopiranih uzoraka.



Slika 19 . TG krivulje uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

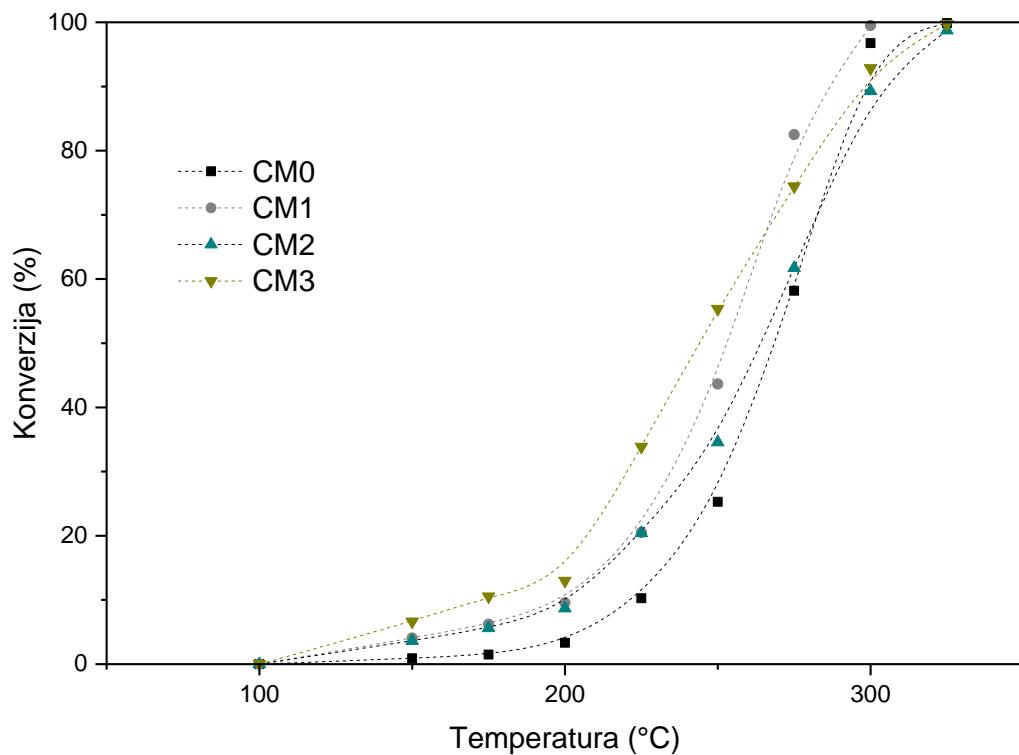


Slika 20. DTA krivulje uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

TG krivulje prašaka dobivenih mehanokemijskom sintezom prikazane su na slici 19. Uzorci su izgubili 4,1 (MS0), 4,5 (MS1), 4,7 (MS2) i 3,3 (MS3) postotaka početne mase. Obzirom da su termogravimetrijske analize rađene na uzorcima odmah nakon sinteze, bez ispiranja, u uzorcima su prisutne velike količine NaCl te su se zbog toga pratila ponašanja uzoraka samo do temperature od 700 °C. Prema TG krivuljama, gubitak mase mogao bi se grubo podijeliti u 5 zona gubitaka mase (Slika 19.), što je popraćeno odgovarajućim egzotermnim efektima na DTG krivulji (Slika 20.)

Prvi interval gubitka mase je od oko 40 °C do 70 °C i mogao bi se pripisati isparavanju adsorbirane vode. U tom intervalu uzorci su izgubili 0,43 (MS0), 0,83 (MS1), 0,72 (MS2), odnosno 0,2 % (MS3) mase. Interval od oko 70 do 95 °C, pripisuje se gubitku vode iz pora, a gubitci mase u tom koraku iznose 0,52 (MS0), 0,43 (MS1), 0,55 (MS2) i 0,54 % (MS3) mase. Za treći interval od 95 do oko 130 °C, pretpostavlja se da se radi o gubitku vode iz  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ , čija je prisutnost očevidna iz difraktograma uzorka prije termičke obrade i ispiranja (Slika 16.). Gubitci mase u ovom intervalu iznose 0,63 (MS0), 0,55 (MS1), 0,54 (MS2), odnosno 0,27 % (MS3) mase. Sljedeći gubitak u intervalu od oko 235 do 280 °C, popraćen egzotermnim pikom na 250 °C, mogao bi se pripisati raspadu  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  koji je preostao izlaskom vode iz hidrata. U tom intervalu uzorci su izgubili 0,48 (MS0), 0,44 (MS1), 0,34 (MS2), odnosno 0,37 % (MS3) mase. Peta zona gubitka mase od oko 305 do 350 °C, s pripadajućim pikom na DTA krivulji (~330 °C), mogao bi se također pripisati termičkom raspadu  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ , ali bezvodnom, čija je prisutnost u uzorku također razvidna iz difraktograma na slici 16 [41]. U ovom koraku gubitci mase iznose 0,51 (MS0), 0,44 (MS1), 0,34 (MS2), odnosno 0,38 % (MS3) mase. Za pretpostaviti je da unutar posljednja dva intervala dolazi i do desorpције  $\text{CO}_2$  dok je gubitak pri višim temperaturama vjerojatno posljedica dalnjih transformacija cerijeva karbonata i klorida u oksid.

Do raspada natrijeva klorida dolazi pri temperaturama iznad 700 °C, u intervalu koji nije prikazan na TG/DTA krivuljama.



Slika 21. Utjecaj temperature na konverziju toluena na uzorcima čistog i dopiranog CeO<sub>2</sub>.

Na slici 21. prikazani su rezultati mjerenja u kojima je ispitan utjecaj temperature na konverziju toluena na nedopiranom i dopiranim uzorcima CeO<sub>2</sub>. Može se uočiti da kod svih uzoraka konverzija toluena raste s porastom temperature do postizanja maksimalne konverzije.

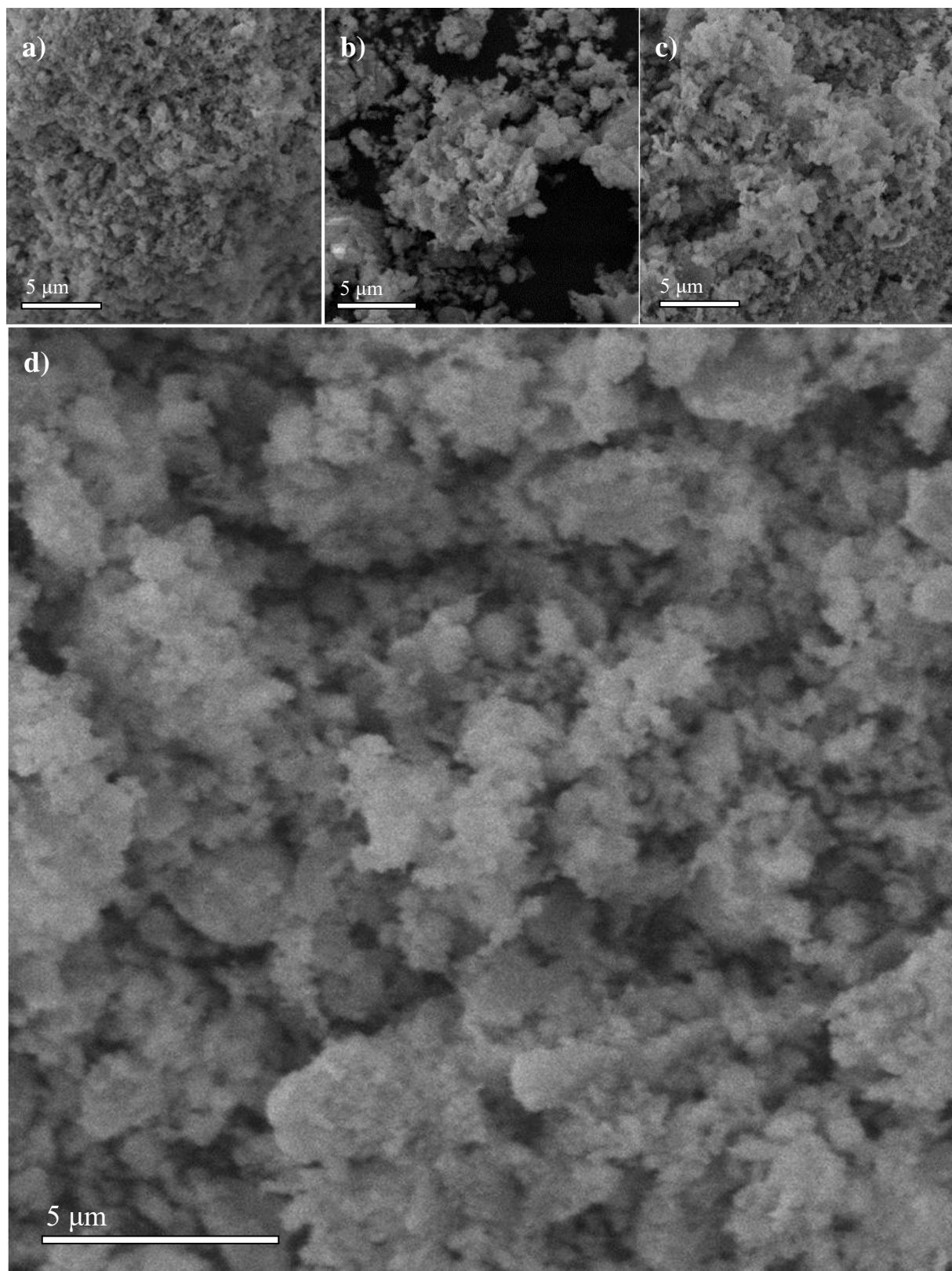
U tablici 2 prikazane su vrijednosti T<sub>50</sub> i T<sub>95</sub> za sve uzorke, koje se definiraju kao temperature pri kojima dolazi do 50, odnosno 95% konverzije toluena. [42]

Tablica 2. Vrijednosti T<sub>50</sub> i T<sub>95</sub> za sve uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom

UZORAK	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>95</sub> (°C)
CM0	269	306
CM1	253	294
CM2	264	316
CM3	243	311

Najniža temperatura za  $T_{50}$ , odnosno konverziju od 50% ima uzorak s najmanjom prosječnom veličinom kristalita (CM3) i to pri 243 °C, dok je ta vrijednost za uzorak s najvećom veličinom kristalita (CM0) 269 °C. Uzorci CM1 i CM2 pokazuju razliku u katalitičkoj aktivnosti, iako imaju jednaku prosječnu veličinu kristalita. Očekivalo se poboljšanje katalitičke aktivnosti sa smanjenjem prosječne veličine kristalita (Tablica 1.), te su ovakvi rezultati u skladu sa očekivanjima.

Kod 95% konverzije može se uočiti najbolja katalitička aktivnost, odnosno do konverzije dolazi pri najnižoj temperaturi ( $T_{95} = 294$  °C) kod uzorka CM1, a najviša  $T_{95}$  je kod CM2 ( $T_{95} = 316$  °C). Također kod konverzije od 95% uočava se smanjenje katalitičke aktivnosti uzorka CM2 i CM3 u odnosu na nedopirani uzorak CM0. Takav trend može se povezati sa gubitkom mase na TG krivulji, koji je u intervalu 305 do 350 °C, najizraženiji kod nedopiranog uzorka.



Slika 22. SEM mikrografije uzorka a) CM0, b) CM1, c) CM2 i d) CM3

Na slici 22 prikazane su mikrografije nedopiranog i dopiranih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom, snimljeni SEM-om pri povećanju od  $10000 \times$ . Uzorci imaju slične morfologije koje se sastoje od aglomeriranih čestica  $\text{CeO}_2$ , različitih oblika i veličina.

Može se uočiti da aglomerati u uzorku CM0 izgledaju najmanji dok se u ostalim uzorcima ti aglomerati ne vide toliko jasno. Dopirani uzorci ne prikazuju jasnu čestičnu morfologiju kao nedopirani uzorak već bi se mikrostruktura prije mogla opisati kao fraktalna te mjestimično čak i listićava što bi mogla biti posljedica prisutnosti birnesita.

## 5. Zaključak

Uzorci čistog cerijevog (IV) oksida i dopiranog s 10, 20 i 30% mangana pripravljeni su mehanokemijskom sintezom i potom ispitivani različitim metodama karakterizacije.

Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da mehanokemijskom sintezom dopiranih uzoraka, odnosno njihovom naknadnom termičkom obradom na 500°C u trajanju od 2 sata, nastaje uz cerijev(IV) oksid te birnesit kao sekundarna kristalna faza u dopiranim uzorcima. Pojava difrakcijskih maksimuma birnesita ukazuje na to kako se dio mangana nije ugradio u kristalnu rešetku CeO<sub>2</sub>.

Uočeno je da ugradnja mangana uzrokuje smanjenje veličine kristalita CeO<sub>2</sub>. Iznimka se javlja kod povećanja udjela mangana na 20%, gdje nije došlo do smanjenja veličine kristalita u odnosu na 10% dopirani uzorak.

Iz gubitaka masa na TG krivuljama, može se zaključiti kako mehanokemijskom sintezom veći dio cerijeva(III) klorida prelazi u neki oblik cerijeva karbonata. Iz egzotremnih maksimuma na DTA krivuljama, možemo uočiti da kod dopiranih uzoraka dolazi do raspada karbonata u oksid pri nešto nižim temperaturama.

Katalitička aktivnost dobivenih uzoraka ispitana je na modelnom hlapljivom organskom spoju, toluenu. Rezultati pokazuju kako dopiranje manganom ne poboljšava značajno katalitičku aktivnost CeO<sub>2</sub>, odnosno postiže se 95% oksidacija toluena pri veoma sličnim temperaturama. Dopirani uzorci pokazali su se nešto boljim u usporedbi temperatura konverzije od 50%.

Također, nisu utvrđene niti značajnije razlike u morfologiji. Svi uzorci imaju slične morfologije koje se sastoje od aglomeriranih čestica CeO<sub>2</sub>, s tim da se u dopiranim uzorcima naslućuje prisutnost listićave strukture birnesita.

## 6. Literatura

1. S. Scire, L. Palmisano, Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, 2019. str.1-12
2. K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, B. Stadler, Exploring the properties and applications of nanoceria: Is there still plenty of room at the bottom? Environ. Sci. Nano. 1 (2014) 390–405.
3. C. Xu, S. De, A. M. Balu, M Ojeda, R. Luque, Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. Chemical Communications, 51(2015) 6698-6713.
4. T. Tsuzuki, P. McCormick, Synthesis of Ultrafine Ceria Powders by Mechanochemical Processing. Journal of the American Ceramic Society. 84 (2001) 1453 - 1458.
5. <https://imgbin.com/png/dgLtbsk2/cerium-iv-oxide-crystal-structure-crystal-system-png>  
(pristup: 19.03.2021)
6. A. Younis, D. Chu, S. Li, Cerium Oxide Nanostructures and Their Applications, InTech, (2016), 53–68
7. Z. Wu, S. H. Overbury, eds., Catalysis by materials with well-defined structures, Academic Press, 2015.
8. Y. X. Li, W. F. Chen, X. Z. Zhou, Z. Y. Gu, C. M. Chen, Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by mechanochemical processing and the inhibiting action of NaCl on particle agglomeration, Materials Letters, 59 (2005) 48-52.
9. Y. X. Li, X. Z. Zhou, Y. Wang, X. Z. You, Preparation of nano-sized CeO<sub>2</sub> by mechanochemical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide, Materials Letters, 58 (2004) 245-249.
10. A. Ansari, J. Labis, M. Alam, S. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Synthesis, Structural and Optical Properties of Mn-Doped Ceria Nanoparticles: A Promising Catalytic Material. Acta Metallurgica Sinica, English Letters, 29 (2016) 265-273.

11. C. Riley, A. Riva, S. Zhou, Q. Wan, E. Peterson, K. Artyushkova, Kateryna M. Farahani, H. Friedrich, S. Lin, H. Guo, L. Burkemper, N. V. Atudorei, A. Datye, Synthesis of Nickel-Doped Ceria Catalysts for Selective Acetylene Hydrogenation. *ChemCatChem*. 11 (2019).
12. S. Li, N. Wang, Y. Yue, G. Wang, Z. Zu, Y. Zhang, Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination, *Chem. Sci.* 6 (2015) 2041-6520.
13. H. J. Kim, D. J. Shin, H. J. Dongjae, G. Myeong, H. Lee, J. W. Han, Design of an Ultrastable and Highly Active Ceria Catalyst for CO Oxidation by Rare-Earth- and Transition-Metal Co-Doping, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 14877–14886.
14. L. Liu, J. Shi, X. Zhang, J. Liu, Flower-Like Mn-Doped CeO<sub>2</sub> Microstructures: Synthesis, Characterizations, and Catalytic Properties. *Journal of Chemistry* (2015).
15. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical reviews*. 116 (2016) 5987–6041.
16. <https://www.openpr.com/news/2262660/automotive-catalytic-converters-market-excessive-growth#prid-2262660> (pristup: 17.04.2021)
17. N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman, D. Kumar, S. Upadhyay, O. Parkash, A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 781 (2019) 984-1005.
18. S. Song, S. Zhang, X. Zhang, P. Verma, M. Wen, “Advances in catalytic oxidation of VOCs over Pd supported catalysts: recent trends and challenges”, *Frontiers in Materials*, 7 (2020) 342.
19. J. F. Lamonier, Catalytic Removal of Volatile Organic Compounds. *Catalysts*. 6 (2016) 7.
20. Q. Wang, K. L. Yeung, M. A. Bañares, Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review, *Catalysis Today*, 356 (2020) 141-154.
21. D. Tan, F. García, Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. *Chem Soc Rev.* 48 (2019) 2274-2292.

22. W. Jones, M. D. Eddleston, Introductory lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.* 170 (2014) 9-34.
23. A. P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials [published online ahead of print]. *Chemistry* (2021)
24. [https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary\\_mills/details/product/pulverisette-54-classic-line/accessories/](https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary_mills/details/product/pulverisette-54-classic-line/accessories/) (pristup:15.03.2021)
25. K. Tamura, T. Tanaka, Rate of Ball Milling and Vibration Milling on the Basis of the Comminution Law. Probability Theorem, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9 (1970) 165-173.
26. <https://www.labwrench.com/equipment/7650/shimadzu-xrd-6000> (pristup:16.05.2021)
27. [https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena\\_oprema#Katalog%20opreme%20Fakulteta%20kemijskog%20in%C5%BEenjerstva%20i%20tehnologije](https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema#Katalog%20opreme%20Fakulteta%20kemijskog%20in%C5%BEenjerstva%20i%20tehnologije) (pristup:16.05.2021)
28. <https://www.labwrench.com/equipment/7650/shimadzu-xrd-6000> (pristup:16.05.2021)
29. <http://www.rsc.org/suppdata/ce/c3/c3ce40801a/c3ce40801a.pdf> (pristup: 17.05.2021)
30. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Nastavni\\_tekst\\_Molekulska\\_spektroskopija.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf) (pristup: 17.05.2021)
31. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Odredjivanje\\_struktura\\_organских\\_spojeva\\_nastavni\\_tekst.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Odredjivanje_struktura_organских_spojeva_nastavni_tekst.pdf) (pristup: 17.05.2021)
32. [Microsoft Word - 3-4 Spektroskopske metode.doc \(unizg.hr\)](Microsoft Word - 3-4 Spektroskopske metode.doc (unizg.hr)) (pristup: 17.05.2021)
33. <https://www.quasi-s.com.sg/product/buker-vertex-70-series-ft-ir-spectrometer/> (pristup:17.05.2021)
34. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (pristup:17.05.2021)
35. <https://www.labwrench.com/equipment/12244/tescan-vega3-sb> (pristup: 17.05.2021)

36.<https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-and-porosimetry/bet-specific-surface-area> (pristup: 17.05.2021)

37.[https://www.chemiebiologie.unisiegen.de/ac/be/lehre/ss11/uebungensolidstate/summary\\_of\\_tg\\_and\\_dta.pdf](https://www.chemiebiologie.unisiegen.de/ac/be/lehre/ss11/uebungensolidstate/summary_of_tg_and_dta.pdf) (pristup: 26.06.2021)

38.<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/hyphenated-techniques-evolved-gas-analysis/sta-409-cd-qms-4035-skimmer/> (pristup: 26.06.2021)

39.<https://www.ssi.shimadzu.com/products/gas-chromatography/gc-2014.html>  
(pristup: 26.06.2021)

40. S. Xue, W. Wu, X. Bian, Y. Dehydration, hydrolysis and oxidation of cerium chloride heptahydrate in air atmosphere. *Journal of Rare Earths*, 35 (2017) 1156–1163.

41. C. Padeste, N. W. Cant, D. L. Trimm, Thermal decomposition of pure and rhodium impregnated cerium(III) carbonate hydrate in different atmospheres, *Catalysis letters* 24 (1994) 95–105.

42. G. Picasso, M. Gutiérrez, M. P. Pina, J. Herguido, Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors, *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 119-130.

43. T.J. Holland, S.A.T. Redfern; Unit cell refinement from powder diffraction dana: the use of regression diafnostics; *Mineralogical Magazine* 61 (1997) 65-77.

44.[https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick\\_analysis\\_of\\_ir\\_spectra/](https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/)  
(pristup: 04.07.2021)

45. Khan, Faisal I., Ghoshal, A. Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (2000) 527 – 545.