

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: **2024-07-17**



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 (CeO_2) s 10, 20 i 30% mangana pripremljeni 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 pripremljeni 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 CeO_2 . Obađeni uzorci podvrgnuti 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 CeO_2 , ali ne dovodi do značajnih promjena u morfologiji kao ni katalitičkoj aktivnosti 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 CeO₂ 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 CeO₂. 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 CeO₂ 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 ćelija (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 ₂ 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 CeO_2 uglavnom se pripisuje mogućnosti promjene oksidacijskog stanja između Ce^{3+} i Ce^{4+} , što omogućava pohranu i vezanje kisika te pospješuje mobilnost kisika u strukturi. [1] Smanjenje veličine čestica CeO_2 do nano razine značajno utječe na njegova svojstva, budući da nano- 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 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 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]

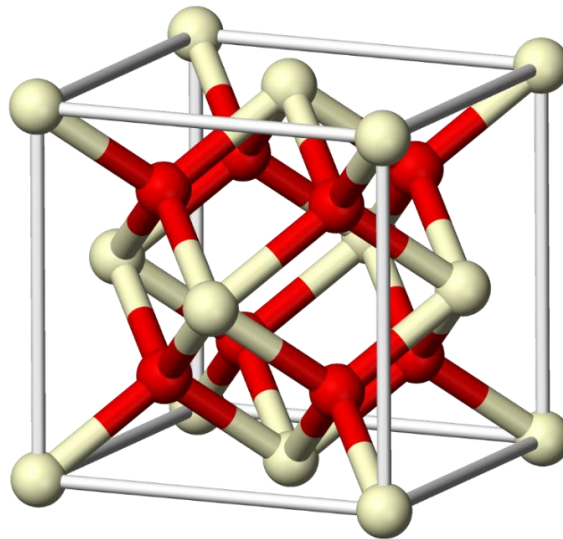
Stoga je u ovom radu cerijev(IV) oksid dopiran s manganom pripremljen mehanokemijskom sintezom te je proučavana katalitička aktivnost dobivenih uzoraka na temelju oksidacije toluena.

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_2 posebno su važne za mnoge od primjena zbog svoje male veličine, velike specifične površine i dobre termičke stabilnosti. [4]

CeO_2 ima kubičnu strukturu fluorita sa prostornom skupinom $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ i parametrom jedinične ćelije od 5,41 Å na sobnoj temperaturi. Struktura CeO_2 sastoji se od plošno centrirane kubične ćelije 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.



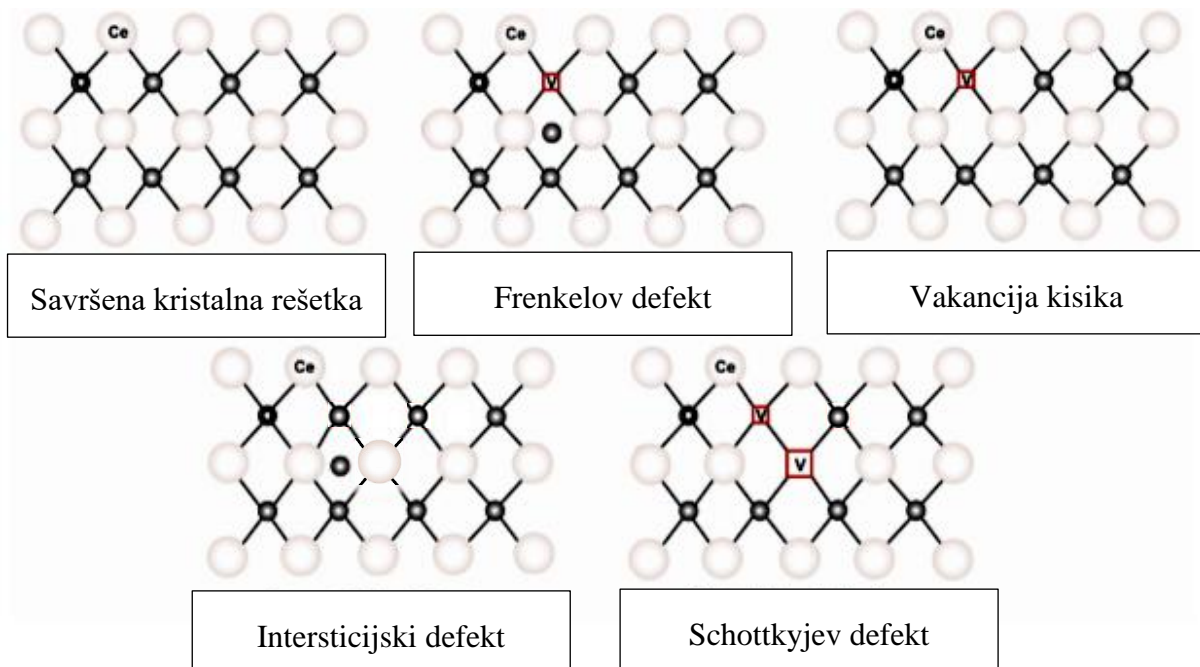
Slika 1. Plošno centrirana kubična ćelija (FCC) CeO_2 [5]

Važnost CeO_2 potječe iz njegove sposobnosti promjene oksidacijskog stanja između Ce^{4+} i Ce^{3+} bez narušavanja stabilne fluoritne strukture. Ta promjena, omogućava mu pohranu i vezanje kisika te pospješuje mobilnost kisika u strukturi. Drugim riječima, CeO_2 može pretrpjeti znatne stehiometrijske promjene kao odgovor na promjenu temperature, tlaka, električnog polja i prisutnosti dopanada. [6]

Prijenos kisika kroz rešetku CeO_2 rezultira stvaranjem točkastih defekata, koji mogu biti posljedica toplinskih poremećaja ili interakcije s okolnom atmosferom.

Prevladavajući defekt kod CeO_2 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_2 su nastanak vakancije kisika, intersticijski defekt te Schottkyjev defekt (slika 2). Zbog jedinstvenih svojstava prijenosa kisika i sposobnosti podnošenja velikih koncentracija defekata, CeO_2 je atraktivan materijal za procese koji zahtijevaju konstantu opskrbu kisikom u reduktivnom okruženju. [7]



Slika 2. Prikaz mogućih defekata kristalne rešetke CeO_2

2.1.1. Nanočestice cerijeva(IV) oksida

Smanjenjem veličine čestica, CeO_2 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.

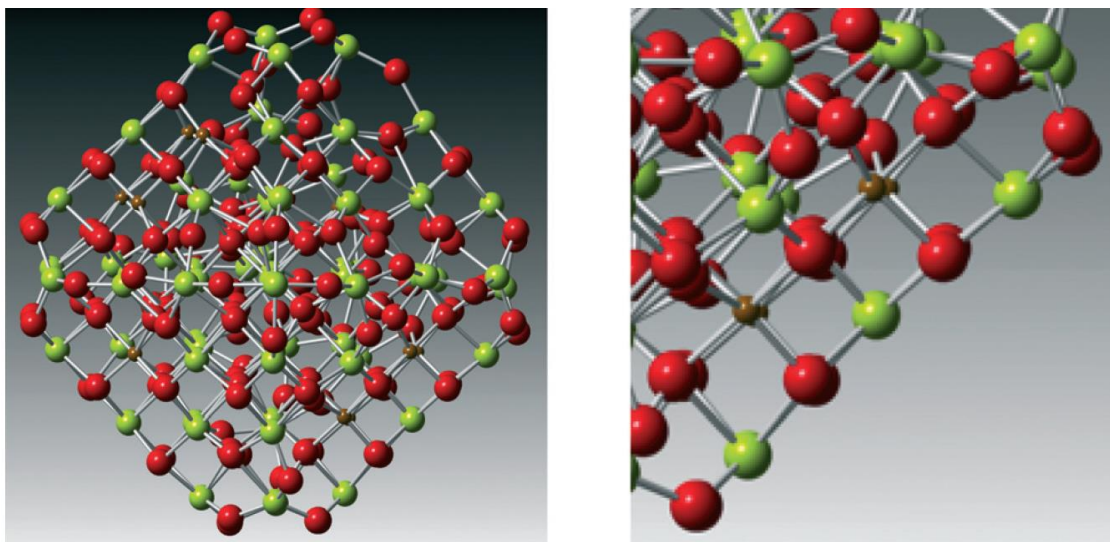
Nano- CeO_2 je izuzetno svestran, komercijalno vrijedan katalitički materijal, čija se redoks svojstva mogu podesiti odabirom odgovarajućeg načina pripreme, veličinom i oblikom čestica, razinom dopiranja, vrstom dopanata i kemijom površine. [2]

Stoga postoji niz metoda pogodan za pripremu nanočestica CeO_2 , 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_2 , 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_2 dopiranu s metalnim ionima

[2]

Iako je cerijev(IV) oksid vrlo atraktivan 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_2 dokazano pokazuje veći kapacitet skladištenja kisika i bolja katalitička svojstva od čistog CeO_2 . [10 -14]

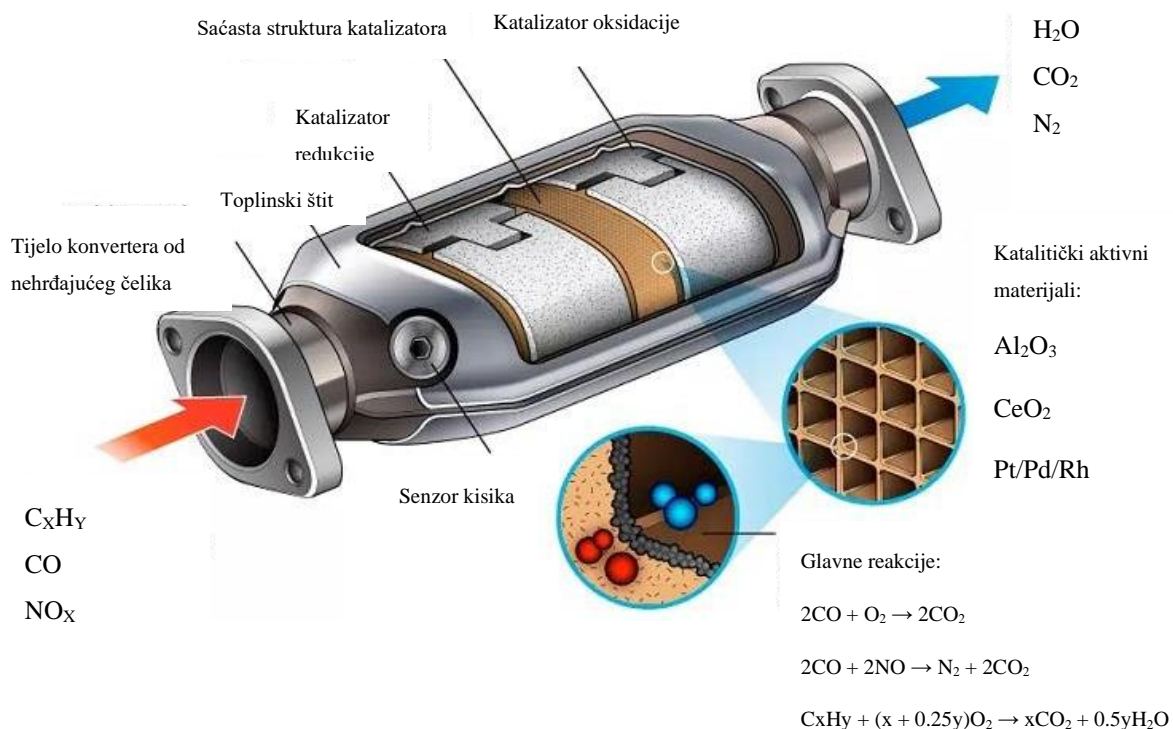
2.2. Katalitičke primjene

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 niskotemperaturnim 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_x).

Katalitički konverteri se uglavnom sastoje od monolitnog nosača sačaste strukture, kod kojih su unutarnje površine kanala prekrivene katalitičkim materijalom. Katalitički aktivan materijal obično se sastoji od termički stabilne podloge (najčešće dopirani Al_2O_3), aktivne faze od plemenitog metala (Pt/Pd/Rh) i promotora na osnovi CeO_2 (Slika 4.). [15]



Slika 4. Katalizator s trostrukim djelovanjem [16]

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 čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOFC)

Gorivna ćelija s čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOFC, eng. *Solid oxide fuel cell*) elektrokemijski je uređaj koji pretvara kemijsku energiju u električnu tijekom reakcije oksidacije. Gorivne ćelije s čvrstim 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 ćelijama 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 $250\text{ }^\circ\text{C}$ pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,3 kPa. [18]

VOC uključuje alkane, aromate, klorirane ugljikovodike, alkohole, aldehide, ketone, estere itd. Ispuštanje hlapljivih 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 vrijednost, uklanjanje VOC-a iz zraka može se postići metodama oporabe (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 hlapljivih 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. Mehanokemijska 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]

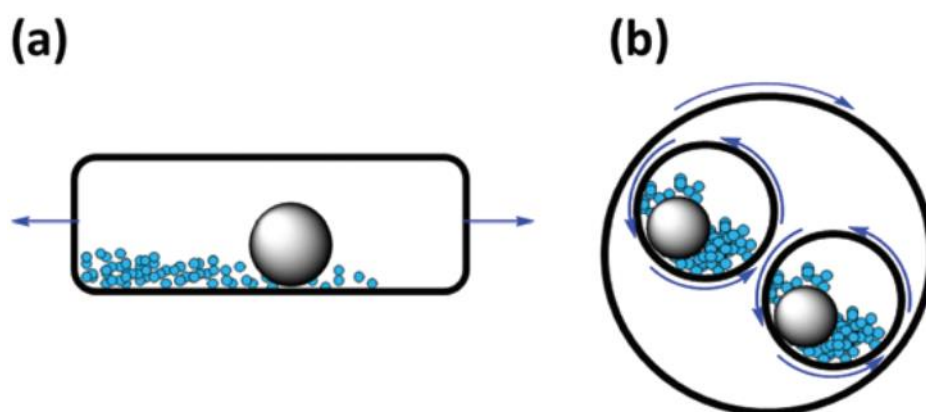
U prošlosti je mehanokemijska sinteza bila sporedni pristup kemijskoj sintezi, dok su primarne bile metode sinteze iz otopina. Međutim, zbog potrebe za čistim, zelenijim i održivijim metodama sinteze, bitno je drastično smanjiti ili potpuno ukloniti upotrebu otapala tijekom cijelog postupka sinteze počevši 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 pripremu 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 stavljaju nakon kugli kako bi se osiguralo bolje mljevenje. Ponekad se dodaju i sredstva za kontrolu procesa (razrjeđivači, površinski aktivne tvari), uglavnom kako bi se zaustavilo ili bar smanjilo stvaranje aglomerata i rast čestica. Zatim se posuda za mljevenje zatvori i učvrsti stezaljkama unutar mlina gdje se mljevenje provodi željeno vrijeme i uz odabrani broj okretaja mlina. Unatoč prividnoj jednostavnosti metode, mora se uzeti u obzir nekoliko čimbenika koji mogu značajno utjecati na rezultat postupka, kao što su vrsta mlina, odabir posude i kuglica odgovarajućeg materijala, broj i veličina kuglica te trajanje i intenzitet mljevenja. [23]

2.3.1. Vrsta mlina

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

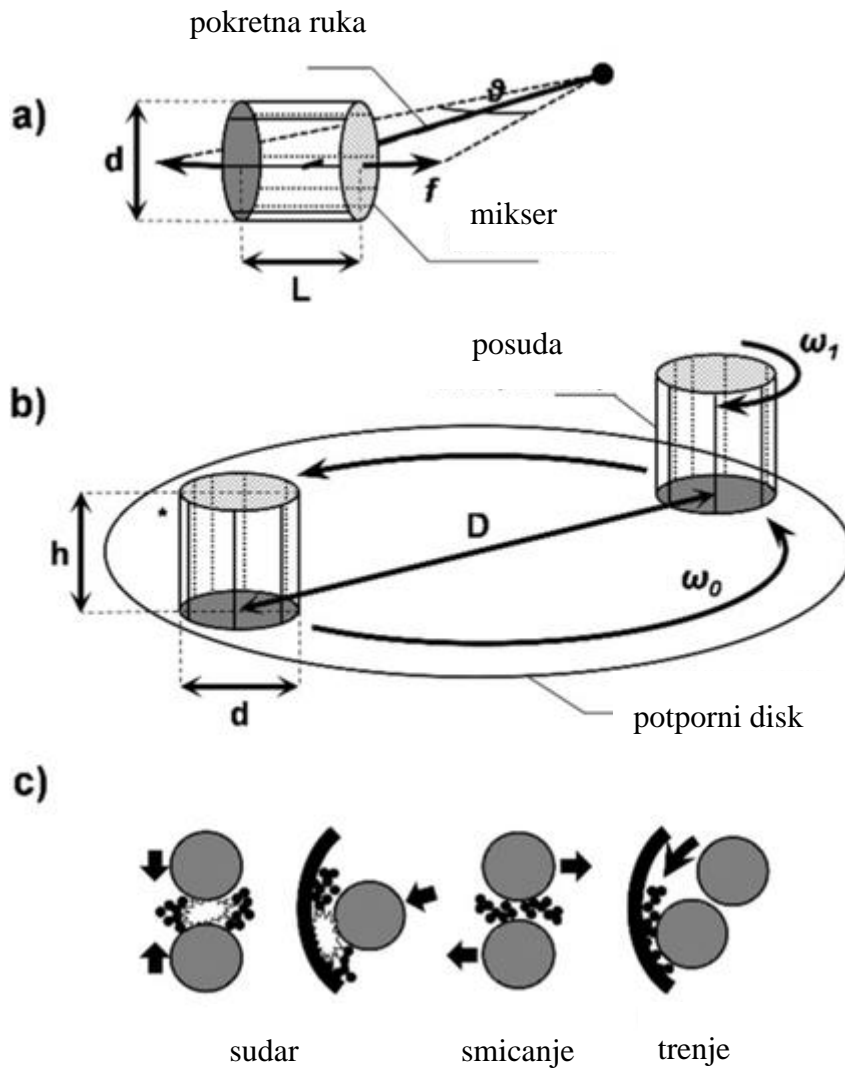


Slika 5. Shematski prikaz koji ilustrira način kretanja u

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

U vibracijskom mlinu posuda s uzorkom i kuglicama za mljevenje obično se ljuđa 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 okretaje 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 (vršeci trenje), a zatim udaraju u suprotnu stranu mlina. 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 odabranih 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 energetska 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) ahata [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 sudarima, 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 ZrO₂ kuglica promjera 10 mm. Cerijev klorid, manganov klorid i natrijev karbonat korišteni su kao prekursori za reakciju u kojoj se dobiva produkt cerijev karbonat (Ce₂(CO₃)₃), 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.

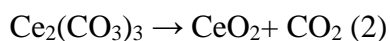
Korištene su kemikalije analitičke čistoće:

1. Cerijev(III) klorid (CeCl₃) p.a., Kemika, Hrvatska
2. Manganov(II) klorid (MnCl₂) p.a., Kemika, Hrvatska
3. Natrijev karbonat (Na₂CO₃) p.a., Kemika, Hrvatska
4. Natrijev klorid (NaCl) p.a., Kemika, Hrvatska

Čisti cerijev(IV) oksid dobiven je na sljedeći način: U ZrO₂ posudu stavljeno je 29 kuglica (51 g), zatim je izvagano 0,984 g CeCl₃, 0,636 g Na₂CO₃ i 6 g NaCl i dodano u posudu. Molarni omjeri prekursora i razrjeđivača bili su; n(CeCl₃) : n(Na₂CO₃) : 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 Ce₂(CO₃)₃ 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 rezultatni 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_2 odvaja se od otopljenog NaCl centrifugiranjem pri 3500 okretaja u minuti tijekom 5 minuta, nakon čega slijedi dekantiranje. Postupak ispiranja izveden je ukupno četiri puta. Na kraju, dobiveni CeO_2 prah sušio se u laboratorijskoj sušilici na 105°C tijekom 24 sata.



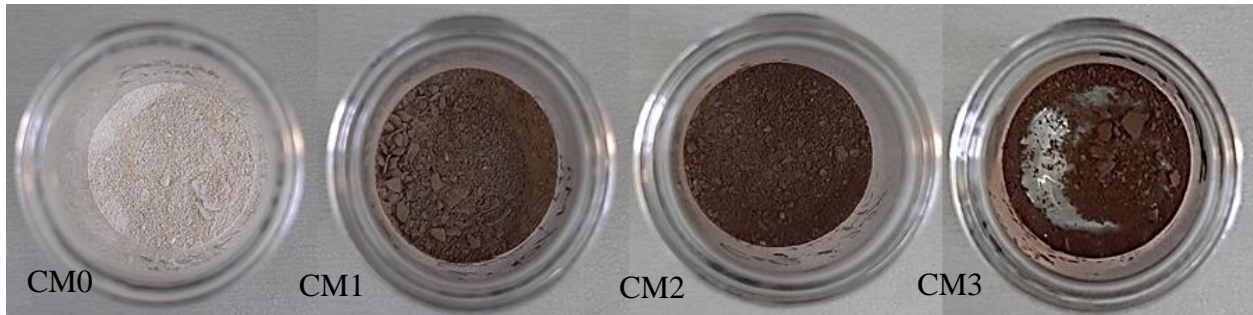
Slika 8. Shematski prikaz mehanokemijske sinteze nanočestica cerijeva(IV) oksida dopiranog manganom

Dopirani uzorci dobiveni su na isti način osim što je dio CeCl_3 zamijenjen s MnCl_2 , kako bi dio atoma cerija u kristalnoj rešetki cerijeva(IV) oksida bio zamijenjen s atomima mangana. Na taj način pripremljena je serija uzoraka opće formule $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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: 8×10^{-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 usitnjenog 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 difrakcije. 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 Shimadzu XRD 6000 b) Okomiti goniometar visoke preciznosti [28]

Kristalne faze u uzorcima identificirane su rendgenskom difrakcijom praha pomoću Shimadzu XRD 6000 difraktometra prikazanog na Slici 10 s bakrovom katodom s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem valne duljine $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Podaci su prikupljeni u koracima od 0.02° 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:

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

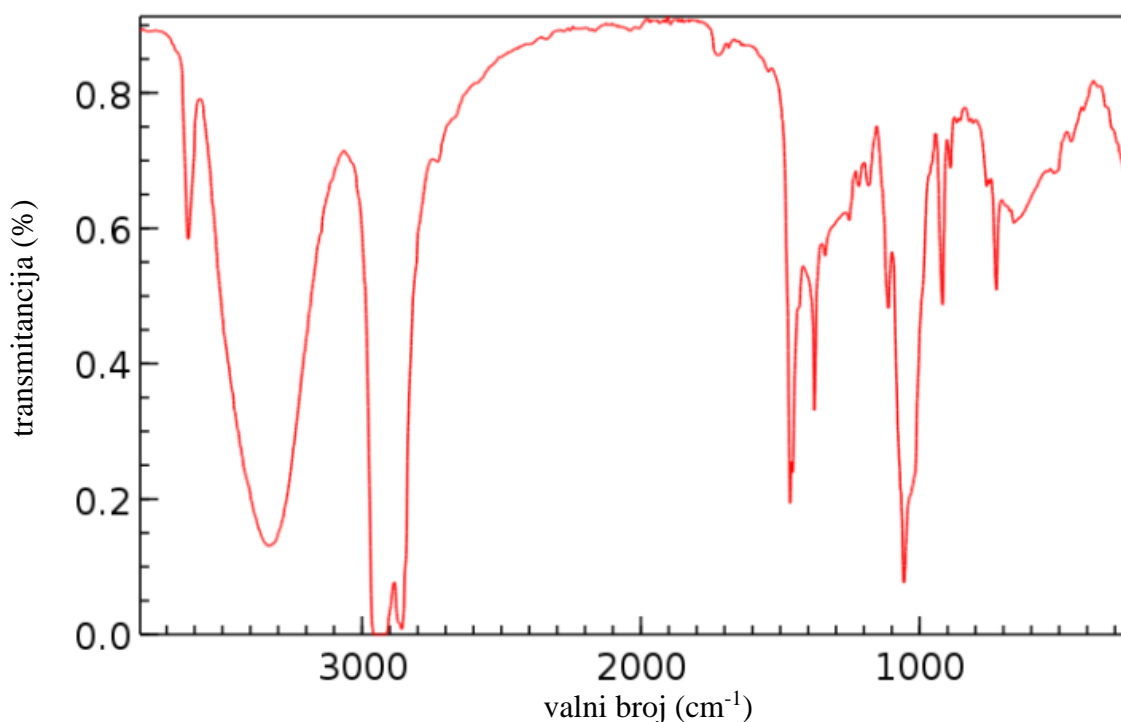
U gornjoj jednadžbi d predstavlja veličinu kristalita, k je Scherrerova konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu, a poprima vrijednost između 0.85 and 0.99, λ je valna duljina rendgenskog zračenja ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$), β je širina na pola visine difrakcijskog maksimuma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

Parametar jedinične ćelije, 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]

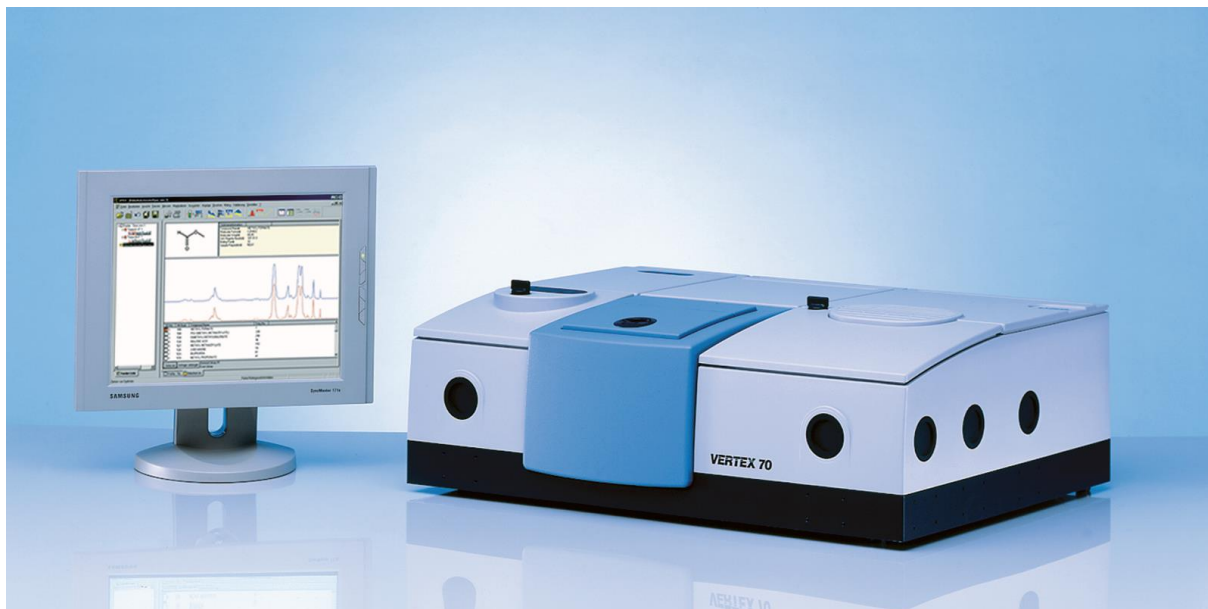
Apsorbiranjem infracrvenog zračenja pobuđuju se vibracije veza u molekuli, zbog čega je moguće odrediti vezu čiji se signal vibracije javlja. Svaka veza ima karakteristične vibracije, a one ovise o čvrstoćama i masama dijelova molekula koje vibriraju. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (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 apsorbciji bilježeni su u rasponu od 400 i 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1cm^{-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 naporiti 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 uzoraka 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. N₂ adsorpcijsko desorpcijske izoterme

Specifična površina materijala određuje se fizikalnom adsorpcijom plina (obično dušika, kriptonu 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, raspodjele veličina pora, volumena i površine pora, kao i poroznosti uz korištenje Barrett - Joyner - Halenda (BJH) modela.

Površinska svojstva uzoraka ispitivana su određivanjem adsorpcijsko / desorpcijskih izoterma 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 konverzijske temperature, entalpije te promjene mase krutina i kapljevina, istovremenim mjerenjem 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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]

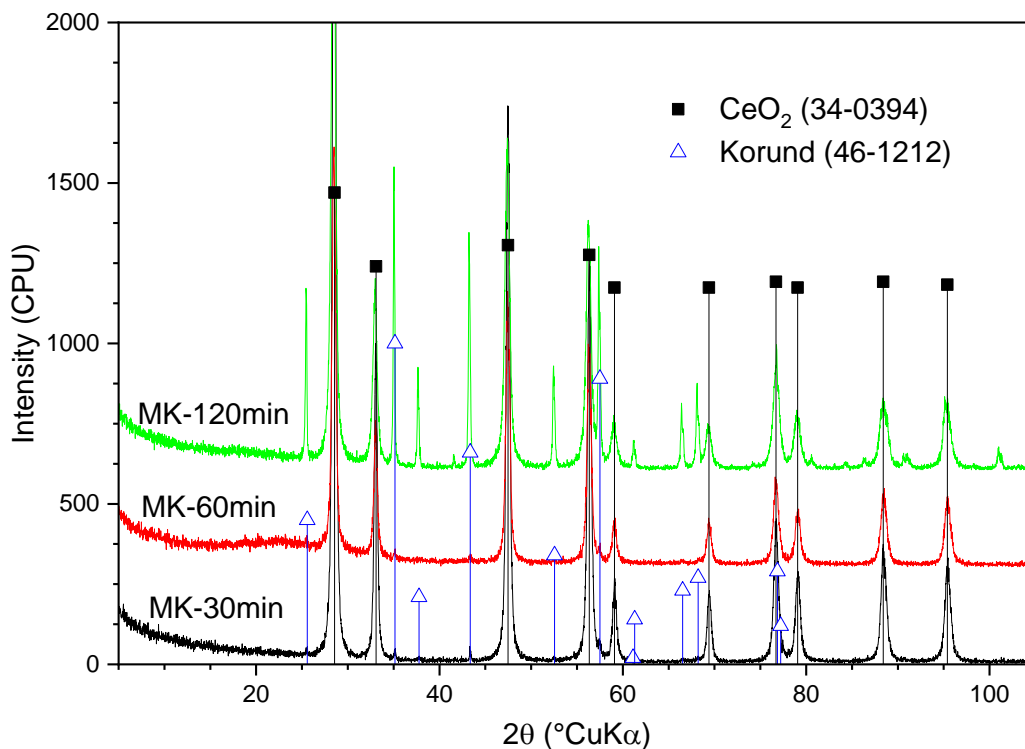
3.1.6. Ispitivanje katalitičke aktivnosti

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

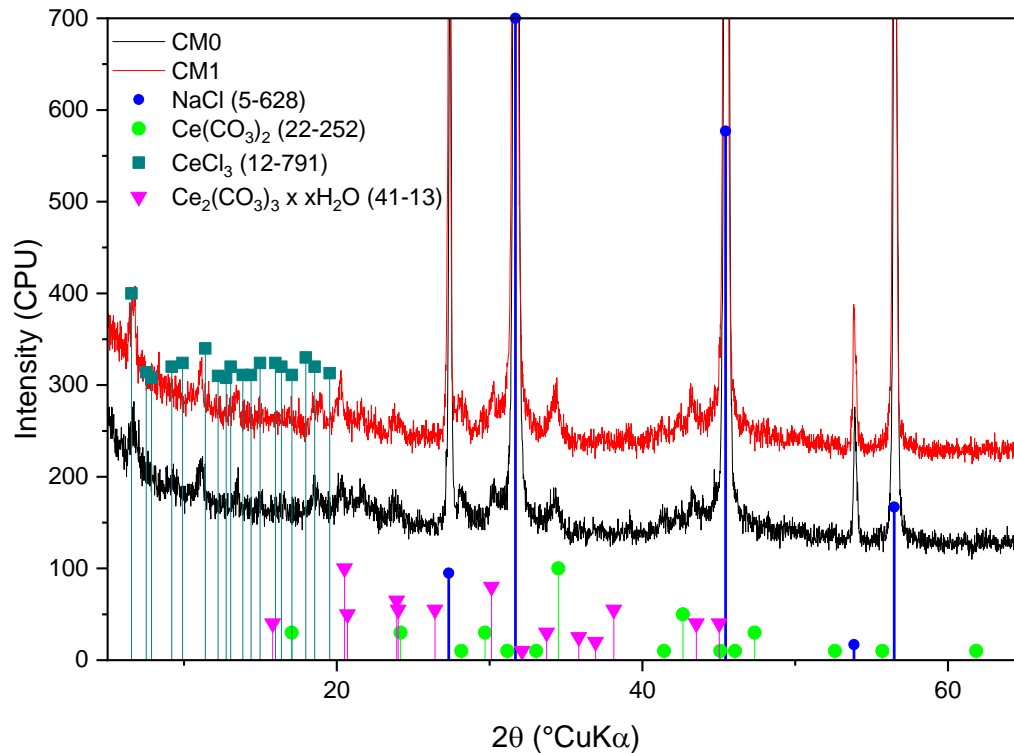


Slika 15. Difraktogrami uzoraka CeO₂ dobiveni mehanokemijskom sintezom u korundnoj posudi

Slika 15 prikazuje difraktograme uzoraka 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 CeO₂ (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 uzorke trošenjem korundne posude i kugli tijekom sinteze. U uzorku mljevenom 60 min primijećen 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 ZrO₂ s istovrsnim kuglicama.

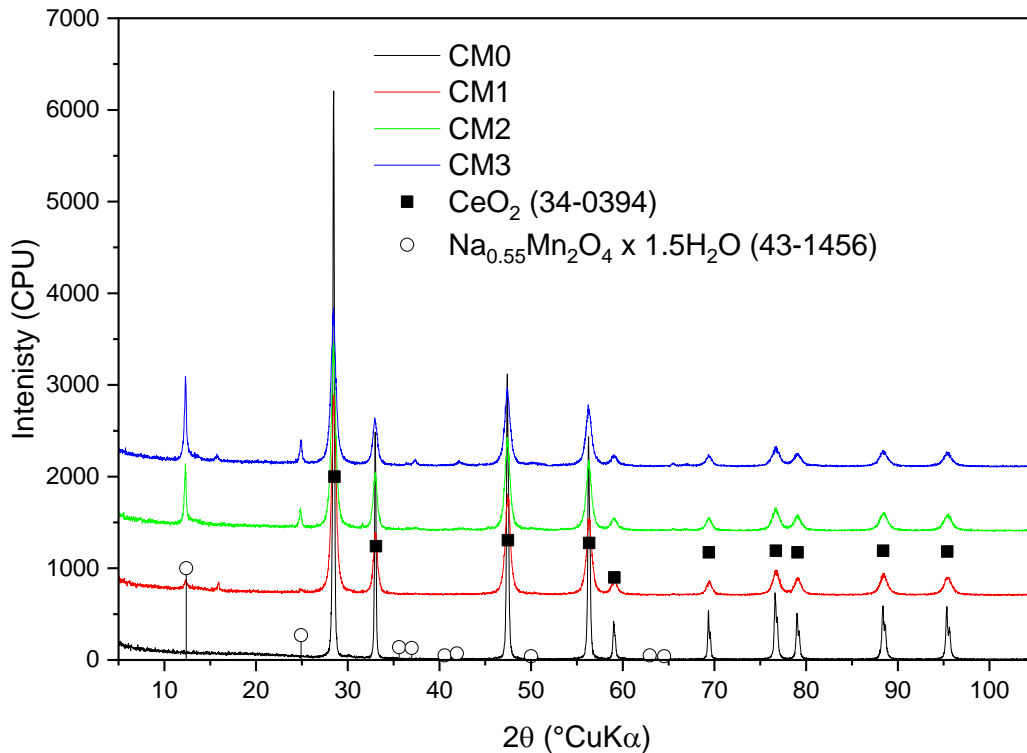


Slika 16. Difraktogrami uzorka CeO_2 i CeO_2 dopiranog s 10 % Mn dobivenih mehanokemijskom sintezom, prije termičke obrade i ispiranja

Slika 16 prikazuje difraktogramе 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 neizreagiranoг cerijevog(III) klorida (ICDD PDF No. 12-791).



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

Slika 17 prikazuje difraktogram 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 CeO_2 (ICDD PDF No. 34-0394), koji je dobiven termičkom obradom karbonata i klorida u peći pri 500°C u trajanju od 2 sata.

Na difraktogramima dopiranih uzoraka, uz difrakcijske maksimume 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 CeO_2 tijekom sinteze.

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

UZORAK	$a_{500/2h}$ (Å)	$d_{500/2h}$ (nm)
CeO₂ 30 min	5.40765	42.5
CeO₂ 60 min	5.40502	32.7
CeO₂ 120 min	5.40256	24.7
CM0	5.40543	35.8
CM1	5.40476	22.7
CM2	5.40475	22.7
CM3	5.40122	18.9

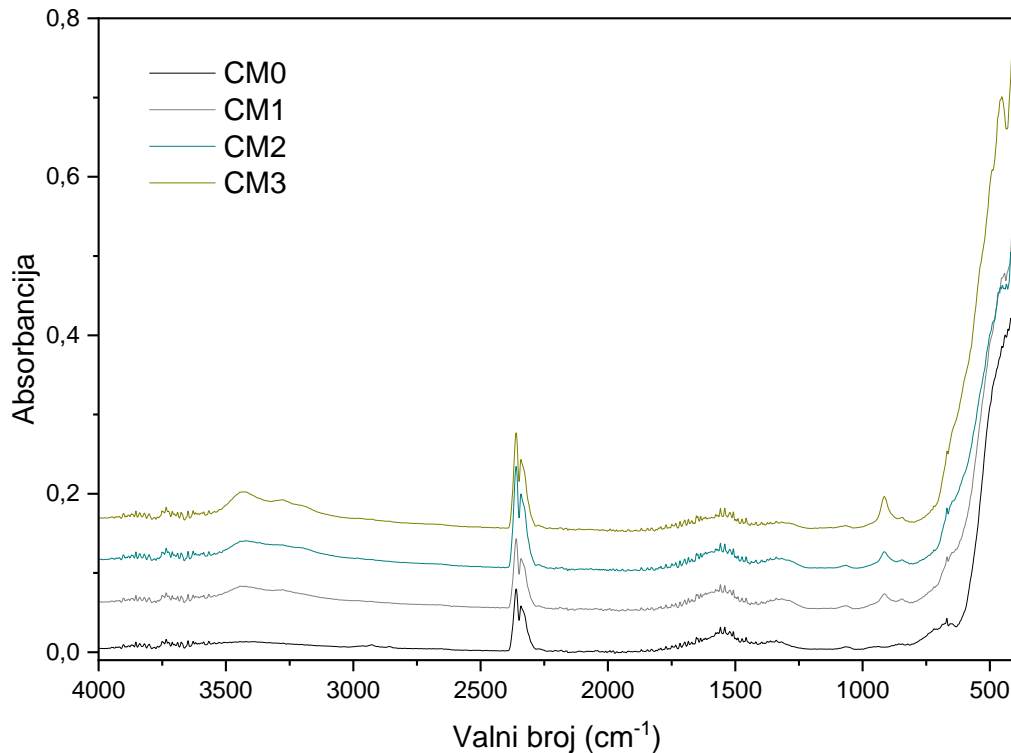
U tablici 1 prikazane su prosječne veličine kristalita, d , izračunate iz difrakcijskih maksimuma korištenjem Scherrerove jednadžbe te parametar jedinične ćelije, a , za kubičnu strukturu CeO₂ izračunati pomoću programa *Unitcell*. [43]

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 ZrO₂ sa ZrO₂ 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 ćelije nedopiranog (CM0) i dopiranih (CM1, CM2, CM3) uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom u posudi od ZrO₂ prikazani su dalje u tablici 1.

Iz tablice 1 vidljivo je da su parametar jedinične ćelije 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 ćelije kao i veličine kristalita uočeno je za uzorak dopiran s 10% mangana. Daljnjim povećanjem udjela mangana, na 20% nije došlo do daljnjeg smanjenja veličine kristalita, ali je došlo do smanjenja parametra jedinične ćelije. Povećanjem udjela mangana na 30% ponovno dolazi do izražajnijeg smanjenja prosječne veličine kristalita kao i parametra a .

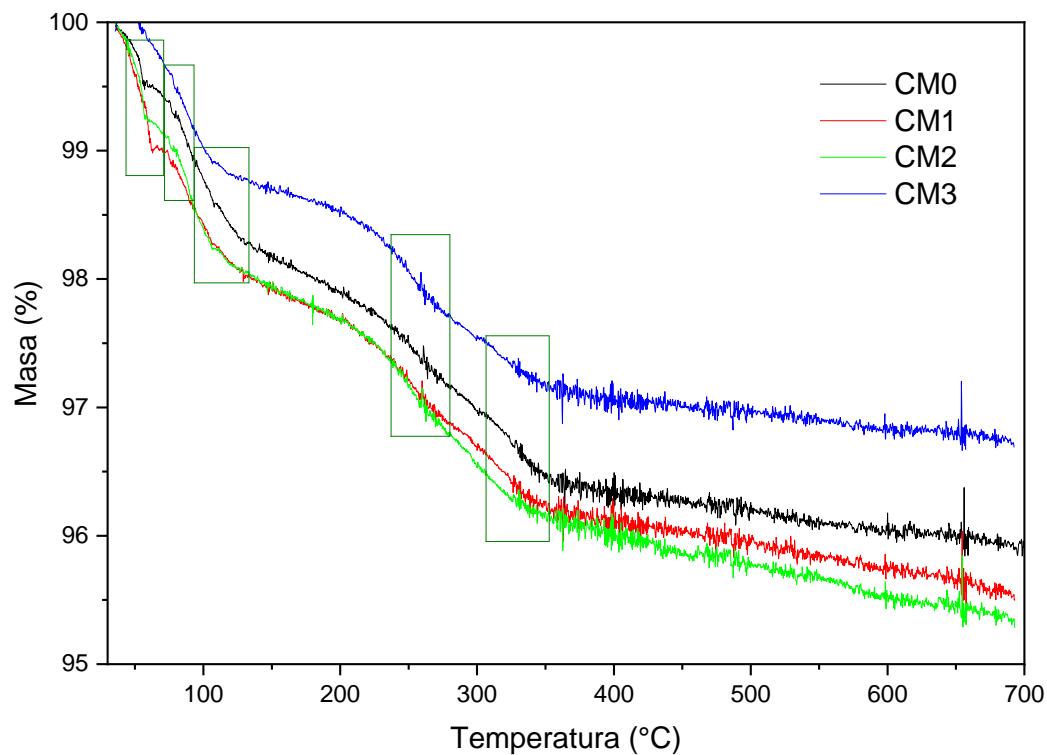


Slika 18. FTIR spektri uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

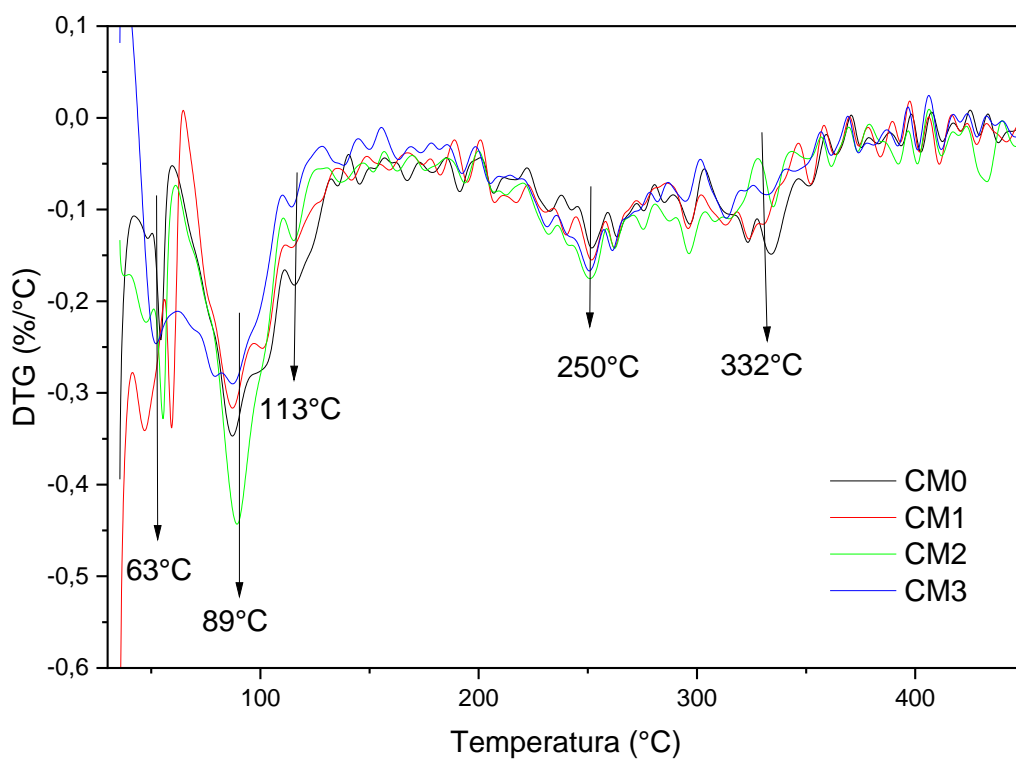
Na slici su prikazani FTIR spektri nedopiranog i dopiranih uzoraka dobivenim mehanokemijskom sintezom.

Vrpca koja se javlja na oko 1630 cm^{-1} pripada H-O-H savijanjima i ukazuje na prisutnost molekula vode u uzorku. Vrpca koja se javlja između 2358 i 2340 cm^{-1} pripisuje se atmosferskom CO_2 . Vrpce ispod 700 cm^{-1} mogu se pripisati Ce-O-C savijanjima, dok se vrpca na oko 1380 cm^{-1} pripisuje Ce-O-Ce vibracijama karakteristične za fluoritnu kubičnu strukturu CeO_2 .

Vrpca na 850 cm^{-1} je vrpca 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_2 , što bi moglo indicirati veću specifičnu površinu dopiranih uzoraka.



Slika 19 . TG krivulje uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

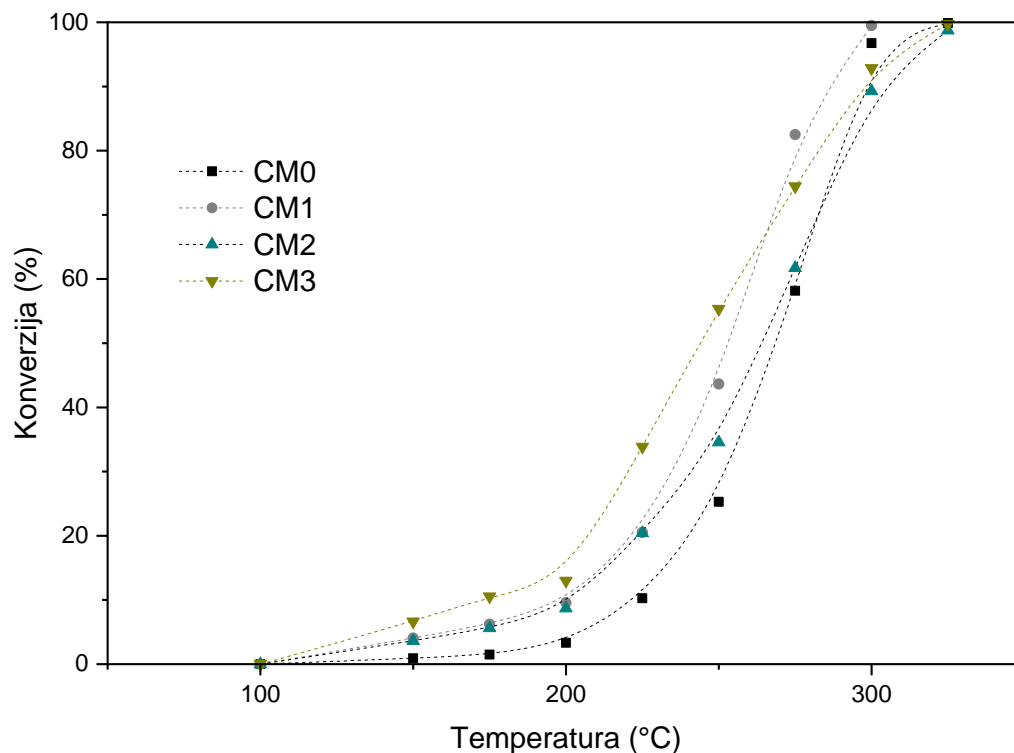


Slika 20. DTA krivulje uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

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 uzoraka 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 desorpcije CO_2 dok je gubitak pri višim temperaturama vjerojatno posljedica daljnjih 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 CeO₂.

Na slici 21. prikazani su rezultati mjerenja u kojima je ispitan utjecaj temperature na konverziju toluena na nedopiranom i dopiranim uzorcima CeO₂. Može se uočiti da kod svih uzoraka konverzija toluena raste s porastom temperature do postizanja maksimalne konverzije.

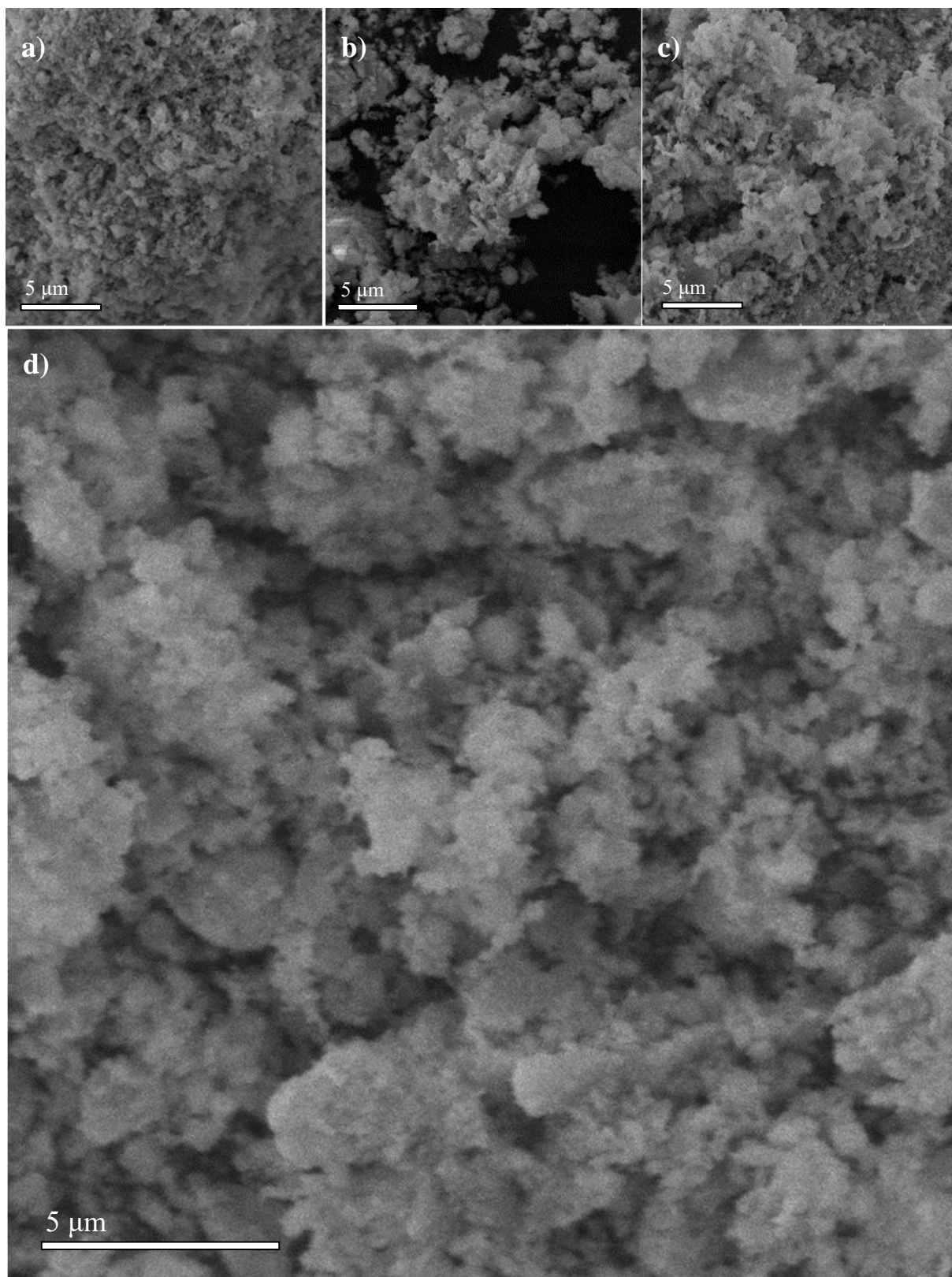
U tablici 2 prikazane su vrijednosti T₅₀ i T₉₅ za sve uzorke, koje se definiraju kao temperature pri kojima dolazi do 50, odnosno 95% konverzije toluena. [42]

Tablica 2. Vrijednosti T₅₀ i T₉₅ za sve uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom

UZORAK	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°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 CeO₂, 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 pripremljeni 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 CeO₂.

Uočeno je da ugradnja mangana uzrokuje smanjenje veličine kristalita CeO₂. 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 CeO₂, 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 CeO₂, s tim da se u dopiranim uzorcima naslućuje prisutnost listićave strukture birnesita.

6. Literatura

1. S. Scire, L. Palmisano, Cerium Oxide (CeO₂): 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ Microstructures: Synthesis, Characterizations, and Catalytic Properties. *Journal of Chemistry* (2015).
15. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-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/> (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 (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 (pristup: 17.05.2021)
31. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Odredjivanje_struktura_organikih_spojiva_nastavni_tekst.pdf (pristup: 17.05.2021)
32. [Microsoft Word - 3-4 Spektroskopske metode.doc \(unizg.hr\)](#) (pristup: 17.05.2021)
33. <https://www.quasi-s.com.sg/product/bruker-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 (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 data: the use of regression diagnostics; *Mineralogical Magazine* 61 (1997) 65-77.
44. 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.