

Priprava Mn3O4 katalizatora na nosaču od γ -Al2O3

Miloš, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:420422>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Miloš

PRIPRAVA Mn_3O_4 KATALIZATORA NA NOSAČU OD $\gamma-Al_2O_3$

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Miloš

PRIPRAVA Mn_3O_4 KATALIZATORA NA NOSAČU OD $\gamma-Al_2O_3$

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

prof. dr. sc. Gordana Matijašić

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, 2023.

Veliko hvala mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na predloženoj temi, odličnom mentorstvu, pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada!

Hvala dr. sc. Katarini Mužina na nesebičnoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog rada, a i tijekom pisanja samoga rada. Hvala na svim komentarima i savjetima te izrazito ugodnoj i prijateljskoj radnoj atmosferi!

Hvala i mojoj obitelji na neizmjerne podršci tijekom svih ovih godina studiranja jer bez vas ovo ni ne bi bilo moguće. Sve ste mi omogućili!

Hvala kolegici i prijateljici Vanesi Mihajlović na svakom smijehu, suzi, pomoći, zajedničko provedenim pauzama i učenjima dugo u noć, učinila si ove godine studiranja ljepšim!

I za kraj, hvala Ivanu (Matu) na svakoj skuhanjoj kavi (i ručku) tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na svojoj ljubavi, podršci, pomoći i smirivanju u stresnim situacijama. Sigurno nije bilo lako!

SAŽETAK

U ovom radu pripremljen je Mn_3O_4 katalizator na nosaču od $\gamma-Al_2O_3$ metodom sušenja s raspršivanjem (eng. *spray drying*) iz vodene otopine aluminijsva nitrata nonahidrata i manganova(II) nitrata tetrahidrata, uz limunsku kiselinu kao kompleksator i amonijevu lužinu kao pH modifikator. Tako dobiveni uzorci i termički obrađeni uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), pretražnom elektronskom mikroskopijom s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA-TGA) i fizisorpcijom N_2 . Katalitička aktivnost pripremljenih katalizatora ispitana je katalitičkom oksidacijom toluena.

XRD analiza pokazala je prisutnost amonijeva nitrata kod termički neobrađenih uzoraka koju je potvrdila i FTIR analiza. Kod termički obrađenih uzoraka potvrđena je prisutnost γ -, odnosno α -alumine ovisno o temperaturi termičke obrade. SEM-EDS analiza pokazala je da su dobiveni porozni uzorci s homogenom raspodjelom elemenata. Najveću katalitičku aktivnost pokazao je uzorak s najvećim udjelom mangana.

Ključne riječi: aluminijev oksid, manganov oksid, metoda sušenja s raspršivanjem

SUMMARY

In this paper, γ - Al_2O_3 supported Mn_3O_4 catalyst was prepared using the spray drying method. The samples were prepared from an aqueous solution of aluminum nitrate nonahydrate and manganese (II) nitrate tetrahydrate with citric acid as complexing agent and ammonium hydroxide as pH modifier. The samples thus obtained and thermally treated samples were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TGA) and by N_2 physisorption. The catalytic activity of the prepared catalysts was tested in catalytic oxidation of toluene.

XRD analysis showed the presence of ammonium nitrate in thermally untreated samples, which was also confirmed by FTIR analysis. In heat-treated samples, the presence of γ - or α -alumina was confirmed depending on the heat treatment temperature. SEM-EDS analysis showed that porous samples with a homogeneous distribution of elements were obtained. The sample with the highest amount of manganese showed the highest catalytic activity.

Key words: aluminum oxide, manganese oxide, spray drying method

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Aluminijev oksid | 2 |
| 2.1.1. Polimorfne modifikacije Al_2O_3 | 3 |
| 2.1.1.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 3 |
| 2.1.1.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 4 |
| 2.2. Manganovi oksidi..... | 6 |
| 2.2.1. Mn_3O_4 | 6 |
| 2.2.2. Mn_3O_4 na nosaču od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 8 |
| 2.3. Sušenje s raspršivanjem..... | 9 |
| 2.4. Hlapivi organski spojevi | 10 |
| 2.4.1. Tehnike za smanjenje emisija VOC-a u okoliš | 11 |
| 2.4.2. Katalitička oksidacija..... | 11 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 3.1. Priprema uzorka | 13 |
| 3.2. Metode karakterizacije | 14 |
| 3.2.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)..... | 14 |
| 3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR analiza) | 14 |
| 3.2.3. Diferencijalna toplinska i termogravimetrijska analiza (DTA/TGA)..... | 14 |
| 3.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (SEM/EDS)..... | 15 |
| 3.2.5. Fizisorpcija | 15 |
| 3.2.6. Katalitička oksidacija..... | 15 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 16 |
| 4.1. Uzorci nakon sinteze | 16 |
| 4.1.1. XRD | 16 |
| 4.1.2. FTIR | 17 |
| 4.1.3. SEM..... | 17 |
| 4.1.4. DTA-TGA..... | 18 |
| 4.2. Uzorci dobiveni zagrijavanjem s prekidima | 20 |
| 4.2.1. XRD | 20 |
| 4.2.2. FTIR | 22 |
| 4.3. Termički obrađeni uzorci | 24 |
| 4.3.1. XRD | 24 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 4.3.2. FTIR | 27 |
| 4.3.3. SEM/EDS | 29 |
| 4.3.4. Fizijsorpcija | 30 |
| 4.3.5. Katalitička oksidacija..... | 32 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 34 |
| LITERATURA | 35 |

1. UVOD

Metalni oksidi čine važnu skupinu materijala upravo zbog svoje raznovrsne primjene u industriji. Ta primjena često je povezana s aktivnom površinom koju posjeduju mnogi metalni oksidi zbog čega se koriste u procesima adsorpcije i katalizi. Među površinski aktivnim metalnim oksidima ističe se aluminijev(III) oksid koji se još naziva i alumina. Alumina, Al_2O_3 , jedan je od najpoznatijih i najčešće korištenih oksida. Dolazi u mnogim kristalnim fazama, od $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, poznatog pod nazivom korund, stabilne faze koja nastaje pri visokim temperaturama pa sve do metastabilnih faza koje nastaju pri nižim temperaturama kao što su γ -, θ -, η -, δ -, χ - i $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. [1, 2]

Aluminijev (III) oksid (oblik γ -) je jako dobar nosač katalizatora zbog svoje sposobnosti dispergiranja faze na nosaču koja je povezana s kiselo-baznim karakterom površine, velikom toplinskom stabilnosti i umjerenom cijenom. [1] U ovom radu koristit će se γ -alumina upravo zbog svoje velike specifične površine u odnosu na ostale polimorfne modifikacije Al_2O_3 .

Manganovi oksidi izrazito su katalitički aktivni spojevi, a uz to se smatraju i ekološki prihvatljivim te jeftinim katalizatorima. Njihova katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti mangana da mijenja oksidacijsko stanje što rezultira formiranjem strukturnih defekata te povećanjem mobilnosti i sposobnosti skladištenja kisika unutar kristalne rešetke manganova oksida. Postoje različiti oblici manganovih oksida, a njihova aktivnost raste redom $\text{MnO} \leq \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$. U ovom radu pripremljen je Mn_3O_4 koji se u prirodi nalazi kao mineral hausmanit. Mn_3O_4 , iako izrazito aktivan katalizator, ima jako malu aktivnu površinu. Kako bi se povećala aktivna površina, Mn_3O_4 se nanosi na nosač velike površine kao što je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [3, 4]

Cilj ovog rada je pripremiti Mn_3O_4 katalizator na nosaču od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ metodom sušenja s raspršivanjem te ispitati karakteristike dobivenih uzoraka, kao i uzoraka nakon termičke obrade.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aluminijev oksid

Aluminij je treći najčešći element u zemljinoj kori, ali postoji prvenstveno u obliku aluminosilikatnih minerala. Čisti, prirodni, bezvodni aluminijev oksid rijedak je mineral koji se naziva korund. Još rjeđi su njegovi oblici safir, koji je obično blago obojan zbog metalnih nečistoća (nikal i magnezij daju žutu boju, titan daje plavu boju) i rubin, koji sadrži mali postotak kroma koji daje crveni ton. Čisti monokristalni aluminijev oksid je bezbojan te propušta zračenje u širokom rasponu valnih duljina (4,5 μm do 250 nm). [5]

Aluminijev oksid jedan je od najjednostavnijih kovalentnih oksida, a veću pozornost dobio je jer se tanki filmovi Al_2O_3 koriste kao nosači za katalitičke nanočestice, mikroelektronske uređaje i zaštitne filmove jedinstvene kemijske postojanosti i mehaničke čvrstoće. Smatra se izrazito korisnim materijalom upravo zbog svoje tvrdoće, kemijske inertnosti, visokog tališta, otpornosti na trošenje i niske električne vodljivosti. Osnovna svojstva aluminijeva oksida, oblik korunda, prikazana su u Tablici 1. [6]

Aluminijev oksid (Al_2O_3), glavni je oksid aluminijske, dok suboksidi, Al_2O i AlO , postoje samo kao plinovite vrste pri visokim temperaturama i niskim parcijalnim tlakovima. Aluminijev oksid dobiven preradom boksita (koji se naziva glinica) čini osnovu vrlo širokog i važnog raspona keramičkih proizvoda i komponenti. Aluminijska keramika može zadržati do 90% svoje čvrstoće čak i na 1100 °C. Zbog svojih izvrsnih svojstava, aluminijska keramika široko se koristi u mnogim vatrostalnim materijalima, alatima za rezanje, za izradu velikog broja mehaničkih dijelova i ključnih komponenti u okolini kemijskog procesa, gdje su materijali izloženi agresivnom kemijskom mediju, vrlo visokim temperaturama i tlakovima. [5,7]

Tablica 1. Svojstva aluminijeva oksida [8]

| | |
|--------------------------|---|
| Kemijska formula | Al_2O_3 |
| Izgled | Bijeli prah |
| Molarna masa | 101,961 g/mol |
| Gustoća | 3,97 g/cm ³ |
| Vrelište | 2977 °C |
| Talište | 2030 °C |
| Indeks loma | 1,7598 |
| Topljivost u vodi | Netopljiv |

2.1.1. Polimorfne modifikacije Al₂O₃

Aluminijev oksid (alumina, Al₂O₃), osim u termodinamički stabilnom obliku α -Al₂O₃ (oblik korunda), postoji i u mnogim metastabilnim polimorfnim modifikacijama. Metastabilne strukture Al₂O₃ mogu se podijeliti u dvije skupine. U prvoj skupini anioni kisika oblikuju plošno centriranu kubičnu rešetku (fcc), dok u drugoj formiraju heksagonsku gusto pakiranu jediničnu ćeliju (hcp). Raspodjela kationa unutar svake podskupine rezultira različitim polimorfima. Strukture Al₂O₃ na temelju fcc rasporeda kisika uključuju γ , η (kubična), θ (monoklinska) i δ (tetragonska ili rompska) modifikacije, dok strukture Al₂O₃ na temelju hcp rasporeda kisika uključuju α (romboedarska), κ (rompska) i χ (heksagonska) modifikacije. [9]

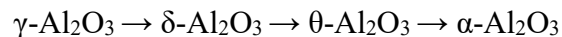
Ovisno o tome koji se način koristi kako bi se sintetizirao, aluminijev oksid može proći kroz nekoliko transformacija, od prijelaznih aluminijevih oksida do α -Al₂O₃. Slijed formiranih faza i temperature potrebne za svaku faznu transformaciju ovise ili o podrijetlu ili o granulometriji prekursora. Prisutnost nečistoća također može utjecati na temperaturu potrebnu za fazne transformacije. [10]

2.1.1.1. α -Al₂O₃

α -Al₂O₃ ili korund je dominantna i termički stabilna faza aluminijeva oksida. U kristalnoj strukturi α -Al₂O₃ atomi kisika oblikuju gustu heksagonsku slagalinu, dok kationi aluminija popunjavaju 2/3 oktaedarskih šupljina čime se održava neutralnost naboja. Kristal α -Al₂O₃ posjeduje romboedarsku simetriju i sadrži 10 atoma (4 Al atoma i 6 O atoma) u svojoj jediničnoj ćeliji. Visokokvalitetni nanokristali α -Al₂O₃ jedni su od najčešće korištenih supstrata za rast tankih filmova za mikroelektronske primjene. [11]

Korund ima jedinstvena mehanička, električna i optička svojstva stoga se koristi u mnogim područjima moderne industrije. Svojstva keramičkih materijala regulirana su njihovim mikrostrukturama, a za dobivanje izvrsnih mikrostrukture vrlo je bitan postupak rafiniranja α -Al₂O₃. [12]

Kako bi se došlo do termički stabilne faze, α -Al₂O₃, prvo mora nastati metastabilna faza, γ -Al₂O₃. Kada se γ -Al₂O₃ zagrije, prolazi kroz niz polimorfnih transformacija, od vrlo neuređene kubične gusto pakirane rešetke do uređenijeg kubičnog gusto pakiranog θ -Al₂O₃. Kada se zagrije na otprilike 1200°C, θ -Al₂O₃ prolazi kroz rekonstruktivnu transformaciju nukleacijom i rastom, pri čemu se atomi kisika preuređuju u heksagonsku gusto pakiranu strukturu te se formira termodinamički stabilan α -Al₂O₃. [12]



Međutim, slijed transformacija i polimorfne modifikacije koje se tijekom njih pojavljuju ovise o postupku dobivanja, sirovini, termičkoj obradi itd.

Poznato je da morfologija i veličina čestica koje čine materijal utječu na njegova svojstva, a time i na njegove primjene. U tom smislu, ponašanje konačnog proizvoda može biti vrlo različito ovisno o veličini i obliku čestica sirovine. Općenito, idealni početni prašci za keramičku obradu trebaju biti čisti, gusti, fini, neaglomerirani, sa sferičnim oblikom čestica i kontroliranom raspodjelom veličine čestica. Takvi prašci od aluminijeva oksida mogu se gusto pakirati prije sinteriranja, što može dovesti do poboljšanih mehaničkih svojstava konačnih materijala. [13]

Tijekom transformacije $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nukleusi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se formiraju unutar ultrafine matrice $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ali brzo rastu i proizvode kristale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kao rezultat niske intrinzične gustoće nukleusa i smanjenja volumena koje prati faznu transformaciju, zbog manjeg specifičnog volumena $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kristali $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ povlače se iz matrice i tako formiraju mrežu poroznih kanala i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ "dendrita". Dobiveni grubi i jako agregirani prah aluminijevog oksida zahtijeva sinteriranje na temperaturi višoj od 1600 °C kako bi se dobila velika gustoća. [14]

Kao jedini stabilan polimorf, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima visoko talište, veliku toplinsku stabilnost, kemijsku inertnost i tvrdoću. Također, otporan je na kisele i lužnate tvari te ima dobru toplinsku vodljivost. Kao jedan od najvažnijih keramičkih materijala, koristi se kao komponenta strojeva, u mikroelektronici, izradi vatrostalnih materijala, visokotemperaturnih električnih izolatora, brtvenih prstenova, optici i laserima. [10, 15]

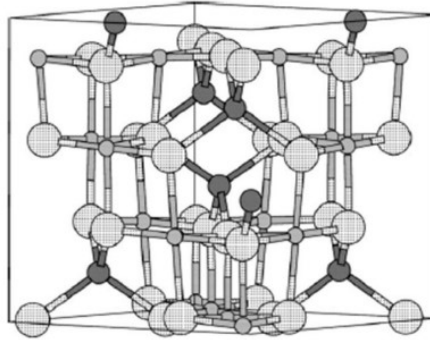
Zbog upotrebe α -aluminijevog oksida kao abraziva, u postupcima poliranja dostupan je veliki broj različitih raspona veličina čestica. Male čestice omogućuju da premazi formulirani s tim materijalima budu gotovo prozirni. Aluminijev oksid bio je jedan od prvih tvrdih punila koje se koristilo u premazima posuđa visoke otpornosti na ogrebotine. Također, koristi se i kao vatrostalni materijal zbog visoke točke taljenja, a budući da je prilično kemijski inertan i bijele boje, aluminijev oksid je omiljeno punilo za plastiku te je ponekad sastojak krema za sunčanje, a prisutan je i u kozmetici poput rumenila, ruževa za usne i lakova za nokte. Također, mnoge formulacije stakla u svojoj građi imaju aluminij i kisik. [16, 17]

2.1.1.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Prijelazne faze aluminijeva oksida privukle su veliku pozornost zbog svoje nanokristalne prirode i zbog toga što se mogu sintetizirati raznim tehnikama. Među različitim poznatim modifikacijama aluminijeva oksida, γ -aluminijev oksid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) je možda i najvažniji. [18]

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ može se dobiti dehidracijom bemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), aluminijevog oksihidroksida, i $\text{Al}(\text{OH})_3$ hidroksida, bajerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) i gibsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Sva tri spoja imaju slojevitú strukturu. Bajerit i gibsit imaju sendvič strukturu HO-Al-OH sa slojevima Al^{3+} kationa između slojeva OH^- aniona. Boemit se sastoji od dva sloja kationa Al^{3+} i aniona O^{2-} u sendviču između slojeva aniona OH^- . Čisti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ može se pripremiti iz bemita te iz bajerita i gibsita kada je tlak vodene pare dovoljno visok. U tom slučaju hidroksidi prvo dehidriraju u bemit, koji zatim dehidrira u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kada je tlak vodene pare nizak, nastat će $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ jer u tom slučaju dolazi do potpune dehidracije. [19]

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je porozni metalni oksid čija se struktura može vidjeti na *Slici 1*, a opisuje se kao iskrivljena spinelna struktura s kationskim vakancijama. Javlja se na temperaturama između 400 i 700 °C. Anioni kisika oblikuju plošno centriranu kubičnu rešetku, a aluminijevi kationi popunjavaju oktaedarske i tetraedarske intersticije. [11]



Slika 1. Jedinična ćelija spinelne strukture. Velike sfere su kisikovi anioni, male crne sfere su tetraedarski koordinirani kationi, male svijetle sfere su oktaedarski koordinirani kationi.

Velika korist ovog oksida proizlazi iz povoljne kombinacije njegovih površinskih svojstava, kao što su velika specifična površina, volumen pora i raspodjela veličine pora te njegovih kiselobaznih svojstava, koja su uglavnom povezana s kemijskim sastavom površine, mikrostrukturom i faznim sastavom. [18]

Nosači katalizatora se proizvode iz nekoliko razloga. Jedan od njih je taj da je korištenjem nosača plemenitih metala moguće smanjiti količinu plemenitog metala potrebnu za dobivanje istog katalitičkog učinka, budući da se metal fino dispergira po nosaču. Katalitička aktivnost i/ili selektivnost mogu se poboljšati kao rezultat interakcije s nosačem. [1]

U katalizi, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je najčešće korišten nosač katalizatora zbog svoje velike mehaničke čvrstoće i jer se može pripremiti na način da ima veliku aktivnu površinu, a i prilično je jeftin za proizvodnju. Koristi se kao nosač mnogim industrijskim katalizatorima, poput onih koji se koriste u hidrodesulfurizaciji i Ziegler-Natta polimerizacijama. [16, 19]

Osim toga, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se i sam koristi kao katalizator, jer njegova površina sadrži kisele i bazične skupine. Katalizira različite industrijski važne reakcije te se, u svojoj najvećoj primjeni, koristi kao katalizator u Claus procesu za pretvaranje otpadnih plinova sumporovodika u elementarni sumpor u rafinerijama. [16, 19]

Porozna keramika se zbog svojih specifičnosti kao što su visoka površina, visoka propusnost, visokotemperaturna stabilnost, mala težina i niska toplinska vodljivost, istražuje za različite primjene. Među oksidima koji se koriste za proizvodnju porozne keramike, γ -aluminijev oksid je od posebne važnosti. Porozni γ -aluminijev oksid ili keramika na bazi γ -aluminijeva oksida naširoko se koristi kao filteri za metalne taline i separacijske membrane. Visoko porozni oblici γ -aluminijeva oksida također su korišteni kao matrica za proizvodnju kompozita infiltracijom taline metala. [20]

2.2. Manganovi oksidi

Mangan (Mn) tvori vrlo složene spojeve s kisikom, osobito u prisutnosti drugih kationa, što otežava karakterizaciju katalizatora manganovog oksida na nosaču. Osim toga, nekoliko katalizatora manganovog oksida može biti prisutno u različitim kristalnim ili pseudo-kristalnim oblicima, a poznat je i određeni broj ne-stehiometrijskih spojeva mješovite valencije, što dodatno komplicira njihovu karakterizaciju. [21]

Manganovi oksidi pojavljuju se u više stehiometrijskih oblika poput MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, MnO₃ i Mn₂O₇. Najčešći manganov mineral je piroluzit (MnO₂), a upotrebljava se u baterijama sa suhim ćelijama, kao što su alkalne baterije i cink-ugljik baterije. [3]

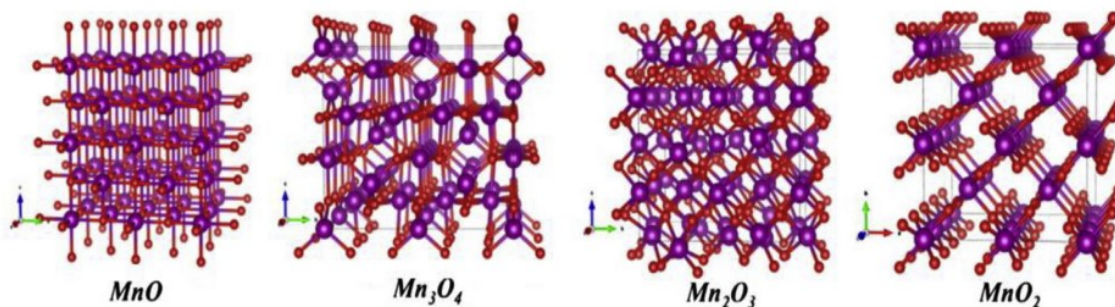
Manganovi oksidi postoje u različitim kristalnim fazama, primjerice: β-MnO₂, γ-MnO₂, α-Mn₂O₃, γ-Mn₂O₃, α-Mn₃O₄, Mn₅O₈. Što se morfologije tiče, mogu se pojaviti u jednodimenzionalnom obliku („tuneli“), dvodimenzionalnoj poroznoj strukturi („slojevi“), kao i trodimenzionalnim formacijama. Mogućnost mangana da mijenja oksidacijsko stanje rezultira formiranjem strukturnih defekata te povećanjem mobilnosti i skladištenja kisika unutar kristalne rešetke manganova oksida, što je važno za katalitičku primjenu. Labilno oksidacijsko stanje omogućava manganu da djeluje ili kao redukcijsko ili kao oksidacijsko sredstvo, a redoks sposobnosti izrazito su poboljšane u kombinaciji s drugim elementima. [4, 21]

Mangan ili manganov oksid mogu imati veću katalitičku aktivnost po jedinici površine od katalizatora koji sadrže plemenite metale. Uspjeh MnO_x katalizatora potaknuo je velika istraživanja posvećena razjašnjavanju uloge svakog elementa unutar katalizatora i prirode aktivnih mjesta. [21]

Manganovi oksidi, kao što su Mn₃O₄, Mn₂O₃ i MnO₂, pokazali su se izrazito učinkovitim katalizatorima tijekom oksidacije ugljikovodika te kao ekološki prihvatljivi i jeftini katalizatori za oksidaciju ugljikova monoksida. Proučavani su zbog svoje velike aktivnosti, stabilnosti, niske toksičnosti i jedinstvenih kemijskih i fizičkih svojstava, a Remesh i suradnici izvijestili su da reaktivnost oksida raste prema MnO ≤ MnO₂ < Mn₂O₃ < Mn₃O₄. [3, 4, 22]

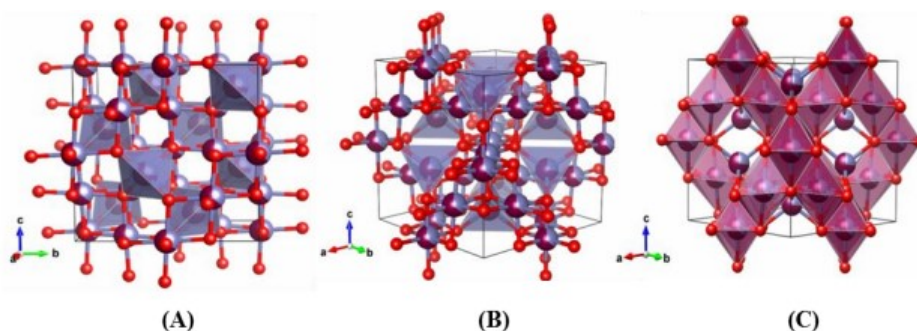
2.2.1. Mn₃O₄

Manganov oksid nalazi se u obliku različitih kristalnih struktura kao što je prikazano na *Slici 2*. Manganov (II, III) oksid je kemijski spoj s formulom Mn₃O₄ u kojem je mangan prisutan u dva oksidacijska stanja, +2 i +3. Mn₃O₄ se u prirodi nalazi kao mineral hausmanit, a nastaje kada se manganov oksid (MnO₂ ili Mn₂O₃) zagrijava iznad 1000 °C. Mn₃O₄ djeluje kao katalizator različitih reakcija, kao što su oksidacija CH₄, CO i katalitičko izgaranje organskih spojeva. [3]



Slika 2. Shematski prikaz kristalne strukture različitih manganovih oksida [3]

Mn₃O₄ je oksid spinelne strukture koji se sastoji od gusto pakiranih kisikovih aniona pri čemu trovalentni Mn³⁺ kationi zauzimaju oktaedarske šupljine, a divalentni Mn²⁺ kationi zauzimaju tetraedarske šupljine spinelne strukture. Prikaz tetraedarskih i oktaedarskih kationskih mjesta prikazan je na Slici 3. Struktura je iskrivljena zbog Jahn-Tellerovog efekta. [23] Različita svojstva Mn₃O₄ katalizatora opisana su u Tablici 2.



Slika 3. Prikaz tetraedarskog (A, B) i oktaedarskog (C) kationskog mjesta u strukturi spinela [24]

Tablica 2. Svojstva manganova oksida, Mn₃O₄. [3]

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Molarna masa | 228,82 g/mol |
| Talište | 1567 °C |
| Vrelište | 2847 °C |
| Gustoća | 4,86 g/cm ³ |
| Miris | Bez mirisa |
| Topljivost u vodi | Netopljiv |
| Kristalna struktura | Tetragonska |

Mn₃O₄ jedan je od najstabilnijih oksida mangana zbog čega ima široki raspon tehnoloških primjena kao što su katalizatori, ionska izmjena, molekulska adsorpcija, elektrokemijski materijali, pigmenti koji inhibiraju koroziju, baterije, varistori, transformacija sunčeve energije i elektronika. Također, Mn₃O₄ je aktivni katalizator za razne katalitičke reakcije kao što je razgradnja NO_x i oksidacija C₆H₆ i CO₂ te se može koristiti kao anoda za litijeve baterije jer je jeftin i ekološki prihvatljiv. [25]

Mn₃O₄ ima veliku površinu i različitu morfologiju. Drugim riječima, Mn₃O₄ može imati različite forme i oblike kao što su nano-šipke, nano-žice, tetragonski, poliedarski nano-kristali, sferični nano-kristali i nano-čestice. Svojstva Mn₃O₄ ovise o njegovoj strukturi i morfologiji, a za kontrolu tih svojstava izrazito je bitna metoda pripreme Mn₃O₄. Tradicionalna metoda pripreme Mn₃O₄ bila je metoda zagrijavanja manganovih oksida ili manganovih hidroksida, oksihidroksida, nitrata, sulfata i karbonata na oko 1000 °C. [25]

Konvencionalna priprema Mn₃O₄ kalcinacijom pri visokoj temperaturi dovodi do nedosljednosti u kvaliteti proizvoda i neekonomična je. Sol-gel metoda je skupa, dugotrajna i zagađuje okoliš. Također, Mn₃O₄ je pripremljen i mikrovalnim zračenjem. Posljednjih godina, zabilježeni su različiti pristupi precipitaciji koja se temelji na solvotermalnim i hidrotermalnim metodama. To omogućava sintezu na temperaturi koja je daleko niža od temperature kalcinacije, ali zahtijeva dugo vrijeme reakcije (48 do 72 h) pri povišenoj temperaturi i tlaku. [26]

Sve ove metode omogućuju dobivanje Mn₃O₄ na temperaturama znatno iznad 100 °C. Pretvorba gela u kristale daje konačne produkte na oko 100 °C. Ova se metoda razlikuje od tradicionalne sol-gel metode po tome što se ne koriste skupi alkoksidi te što nije potrebna viša temperatura. [26]

Čisti Mn₃O₄ bez nosača poznat je kao prikladan katalizator u nekoliko katalitičkih procesa, npr. selektivna redukcija nitrobenzena u nitrozobenzen i selektivna C-alkilacija (tj. alkilacija fenilnog prstena) fenola s metanolom. Nažalost, Mn₃O₄ je oksid s relativno malom površinom (50 m²/g). Učinkoviti pristup za stvaranje velike površine Mn₃O₄ je disperzija Mn₃O₄ na nosaču velike površine, npr. Al₂O₃. [27]

2.2.2. Mn₃O₄ na nosaču od γ -Al₂O₃

H. Einaga i suradnici istraživali su aktivnost različitih metalnih oksida na nosaču od aluminijske oksida za reakciju oksidacije benzena i cikloheksana ozonom. Dokazali su da manganov oksid pokazuje najveću katalitičku aktivnost u usporedbi s oksidima drugih testiranih metala (Fe, Co, Ni, Cu i Ag). [28]

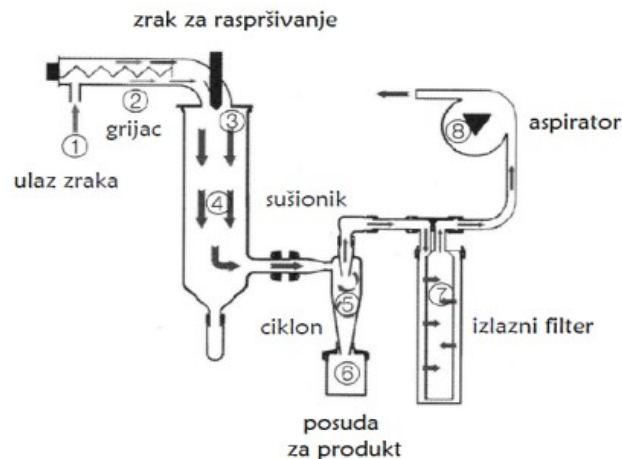
Manganovi oksidi na nosaču od aluminijske oksida pokazali su se kao izrazito aktivni katalizatori za reakciju redukcije NO sa NH₃ i to u području niskih temperatura. Stoga se mogu smatrati obećavajućim za primjenu u već postojećim elektranama u obliku dodatnih jedinica. Imaju povećanu mehaničku otpornost i povećanu otpornost na pregrijavanje u odnosu na čiste manganove okside te mogu biti jako dispergirani na površini γ -alumine. Dodatak mangana aluminijskom oksidu dovodi do povećanja gustoće i rasta čestica. [29, 30]

Neke od metoda za dobivanje Mn₃O₄ na nosaču od γ -Al₂O₃, koje su već opisane u mnogim radovima, su: metoda precipitacije, impregnacije, hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, itd.

Finocchio i suradnici pripremili su katalizator Mn₃O₄ na nosaču od γ -Al₂O₃ metodom precipitacije i koprecipitacije koje su postignute povećanjem pH vrijednosti na 9,5 pomoću amonijaka i starenjem otopine 24 h na temperaturi od 60 °C, dok su Wang i suradnici koristili metodu impregnacije. [27, 30]

2.3. Sušenje s raspršivanjem

Postupak sušenja s raspršivanjem provodi se u tri osnovne faze. Prva faza je atomizacija tekućeg punjenja u fine kapljice. U drugoj fazi kapljice spreja miješaju se sa zagrijanom strujom plina, a osušene čestice nastaju isparavanjem tekućine iz kapljica. Završna faza uključuje odvajanje osušenog praha od struje plina i sakupljanje tog praha u komoru. [31]



Slika 4. Prikaz procesa sušenja u sušioniku s raspršivanjem. [32]

Proces sušenja može se detaljnije opisati sljedećim koracima:

1. Atomizacija

Pojam atomizacije odnosi se na stvaranje praškaste ili tekuće suspenzije unutar plina. Kod sušenja raspršivanjem, disperzija se formira unutar plina za sušenje. To uzrokuje stvaranje vrlo velikih površina koje su izložene plinu za sušenje. Ova velika površina olakšava prijenos topline iz zagrijanog plina za sušenje u atomizirane čestice tekućine što rezultira isparavanjem otapala u sekundi. [33] Nakon što se tekućina atomizira, mora se dovesti u bliski kontakt sa zagrijanim plinom kako bi se isparavanje odvijalo jednako s površine svih kapljica.

2. Kontakt zrak-kapljica

Važna komponenta sušionika je komora. U njoj raspršena kapljica dolazi u kontakt s vrućim zrakom i započinje proces sušenja. Zrak se zagrijava pomoću grijača, koji se nalazi prije komore, na unaprijed definiranu temperaturu. Vrući zrak dovodi se u kontakt s kapljicama spreja putem distributera zraka istostrujnim, protustrujnim ili miješanim tokom. Vrijeme kontakta vrućeg zraka i kapljice je samo nekoliko sekundi. Nakon što se postigne sušenje, temperatura zraka pada. Vrući zrak isparava sadržaj vlage u kapljici te preostaje prah. [34]

3. Sušenje kapi

Prijenos topline provodi se iz zraka prema produktu i tako izaziva razliku u temperaturi. Prijenos vode provodi se u suprotnom smjeru zbog razlike tlaka pare. Konačno, kada sadržaj vode u kapljici dosegne kritičnu vrijednost, na površini kapljice se formira suha kora, a brzina sušenja opada s napredovanjem sušenja i postaje ovisna

o brzini difuzije vode kroz tu koru. Sušenje je završeno kada se temperatura čestica izjednači s temperaturom zraka. [34]

4. Separacija suhih čestica

Guste čestice se prikupljaju u podnožju komore za sušenje, dok one najfinije prolaze kroz ciklon kako bi se odvojile od vlažnog zraka. Osim ciklona, raspršivači za sušenje obično su opremljeni filtrima, koji se koriste za uklanjanje najfinijeg praha, a kemijski čistači uklanjaju preostali prah i sve hlapljive zagađivače. Dobiveni prah sastoji se od čestica koje nakon skupljanja nastaju iz sferičnih kapljica. [34]

Nekoliko je razloga zašto je metoda sušenja s raspršivanjem našla brojne primjene u raznim industrijama. Jedan od njih je taj što je to kontinuirani proces koji se može, i u nekim slučajevima se doista odvijao mjesecima bez prestanka. Također, fizička svojstva dobivenog proizvoda (kao što su veličina i oblik čestica ili sadržaj vlage) mogu se kontrolirati odabirom opreme i mijenjanjem procesnih varijabli. Osim toga, proces sušenja odvija se gotovo trenutno jer se glavni dio isparavanja odvija u vrlo kratkom vremenu od nekoliko milisekundi ili sekundi. Zbog toga je sušenje raspršivanjem prikladno za proizvode osjetljive na toplinu. Osim toga, proces je prikladan i za korozivne i abrazivne materijale jer je kontakt između mehaničkih dijelova i materijala minimalan u usporedbi s drugim procesima granulacije. [31]

Kao i svi drugi procesi granulacije, sušenje raspršivanjem također ima neka ograničenja. Na primjer, obično nije prikladan za proizvodnju granula sa srednjom veličinom čestica manjom od 200 µm. Također, ima lošu toplinsku učinkovitost pri nižim ulaznim temperaturama, a struja ispušnog zraka može biti izrazito vruća, što često zahtijeva sofisticiranu opremu za izmjenu topline. [31]

2.4 Hlapivi organski spojevi

Hlapivi organski spojevi (eng. *Volatile Organic Compounds, VOC*) čine široku skupinu organskih spojeva s vrelištem nižim od 0 °C pa sve do oko 400 °C. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) podijelila ih je u 4 skupine, prema temperaturi vrelišta, navedene u Tablici 3. [35, 36]

Tablica 3. Podjela hlapivih organskih spojeva (VOC)

| Kategorija | Raspon vrelišta |
|---|--------------------|
| VVOC – jako hlapivi organski spojevi | < 0 do 50-100 |
| VOC – hlapivi organski spojevi | 50-100 do 240-260 |
| SVOC – poluhlapivi organski spojevi | 240-260 do 380-400 |
| POM – organski spojevi povezani s određenom materijom | >380 |

Uobičajeni predmeti u kućanstvima, kao što su građevni materijali, boje, namještaj, proizvodi za čišćenje i kozmetika, potencijalni su izvori hlapivih organskih tvari. Dok unutarnji izvori dominiraju za većinu hlapivih organskih tvari, neki imaju značajne vanjske izvore. U primarne vanjske izvore VOC-a spadaju motorna vozila i industrijska proizvodnja. VOC-evi

prisutni u nafti, poput benzena, toluena, etil benzena i ksilena, imaju značajne vanjske izvore koji mogu doprinijeti njihovoj povećanoj koncentraciji u zatvorenim prostorima infiltriranjem u zgrade. [36]

Do izlaganja ljudi hlapivim organskim spojevima može doći udisanjem, gutanjem i u kontaktu s kožom. Neki od VOC-eva su mutageni, genotoksični, neurotoksični i kancerogeni. Studije su pokazale da izloženost VOC-evima povećava rizik od razvoja respiratornih bolesti, leukemije, urođenih mana, neurokognitivnih oštećenja i raka kod ljudi. Izloženost benzenu, toluenu, etilbenzenu i ksilenu utječe na središnji živčani sustav, kao i na imunološki i reproduktivni sustav kod ljudi. [37]

S ekološkog gledišta potrebno je ograničiti i kontrolirati emisije para hlapivih organskih spojeva jer one utječu na promjenu klime, rast i propadanje biljaka te zdravlje ljudi i životinja.

2.4.1 Tehnike za smanjenje emisija VOC-a u okoliš

Propisi o kontroli para organskih onečišćujućih tvari u zraku izdani su širom svijeta te je dostupno mnogo različitih tehnika za kontrolu emisije hlapivih organskih spojeva. Ove tehnike se u osnovi klasificiraju u dvije skupine:

- a) primarne (modifikacije procesa i opreme)
- b) sekundarne (metode naknadne obrade otpadnih plinova nastalih u procesu)

Dodatno se sekundarne metode dijele na metode oporabe (apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija i membranska separacija) i razgradnje (oksidacija (termička i katalitička) i biorazgradnja). [38]

Kemijska oksidacije jedna je od najuspješnijih tehnologija razgradnje hlapivih organskih spojeva, primjerice toluena, a provodi se ukoliko hlapivi organski spojevi nemaju ponovnu uporabnu vrijednost. S obzirom da se u sklopu ovog rada provodila katalitička oksidacija toluena, u nastavku će biti detaljnije opisana ta metoda.

2.4.2. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija smatra se obećavajućom tehnologijom za uklanjanje VOC-eva koja nudi visoku učinkovitost razgradnje pri nižim temperaturama i niske troškove. Glavni parametar ove tehnologije je vrsta korištenog katalizatora koja ovisi o sastavu i vrsti VOC-a te brzini protoka, prisutnosti inhibitora u struji plina i ograničenjima ulazne temperature. [39]

Sam katalizator mora sadržavati niz karakteristika: mora biti vrlo aktivan (zbog niske koncentracije VOC-a i velikih količina koje se tretiraju), mora izdržati predviđene uvjete rada, mora biti toplinski stabilan i omogućiti provedbu katalitičke oksidacije pri relativno niskim temperaturama. Najčešće korišteni katalizatori su plemeniti metali te oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala. [39]

Sustavi za katalitičku oksidaciju razlikuju se od termičke oksidacije jer se oslanjaju na katalitičku aktivnost, a ne ekstremnu toplinu kako bi oksidirali onečišćujuće tvari i uklonili ih iz ispušnih plinova. Upravo im oslanjanje na katalitičku aktivnost omogućuje rad na temperaturama do 150 °C. [40]

Katalitička oksidacija uklanja štetne hlapive organske spojeve iz gotovo svih ispušnih plinova propuštanjem protoka plina kroz sloj katalizatora unutar komore za izgaranje. Organski spojevi iz struje plina zajedno s kisikom dopijevaju na površinu katalizatora. Kada dođu do površine katalizatora, vežu se na aktivna mjesta na kojima dolazi do oksidacije. Nastali produkti se desorbiraju s aktivnih mjesta i odlaze natrag u struju plina. [40, 41]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzorka

Za pripremu Mn_3O_4 katalizatora na nosaču od $\gamma-Al_2O_3$, korištene su sljedeće kemikalije:

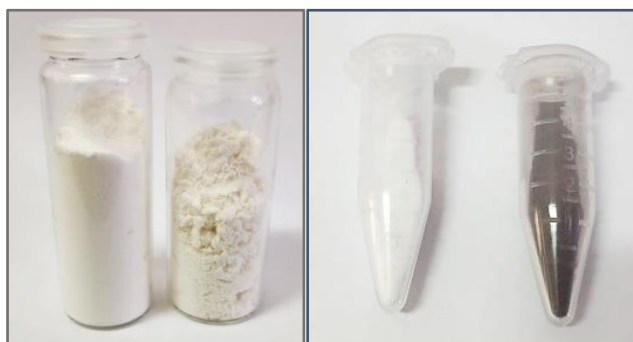
1. Aluminijev nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), Kemika, w=98.5%, M=375,13 $g\text{mol}^{-1}$
2. Manganov nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$), Fluka, w=97%, M(MNN)=251,01 $g\text{mol}^{-1}$
3. Limunska kiselina $C_6H_8O_7 \times H_2O$, Gram-mol, w=99.5%, M= 210,14 $g\text{mol}^{-1}$
4. Amonijeva lužina (NH_4OH), Kemika, 25%.

Otopina se priprema u velikoj čaši dodatkom aluminijeva i manganova nitrata, limunske kiseline i 1 L destilirane vode. Točne količine sastojaka s obzirom na dobivanje željenog omjera manganova i aluminijeva oksida dane su u Tablici 4. Tako pripremljena otopina u čaši stavlja se na magnetsku miješalicu. Proces kompleksiranja odvijao se 1 sat, a zatim se dodatkom amonijeve lužine otopina zaluživala do pH vrijednosti 7.

Tablica 4. Prikaz korištenih masa

| Mn_3O_4/Al_2O_3 | Oznaka uzorka | $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O)/g$ | $m(Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O)/g$ | $m(C_6H_8O_7 \times H_2O)/g$ |
|-------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 0 at. % | M@A0 | 38,08 | / | 21,12 |
| 2 at. % | M@A2 | 38,08 | 0,78 | 21,75 |
| 4 at. % | M@A4 | 38,08 | 1,55 | 22,39 |
| 8 at. % | M@A8 | 38,08 | 3,11 | 23,65 |

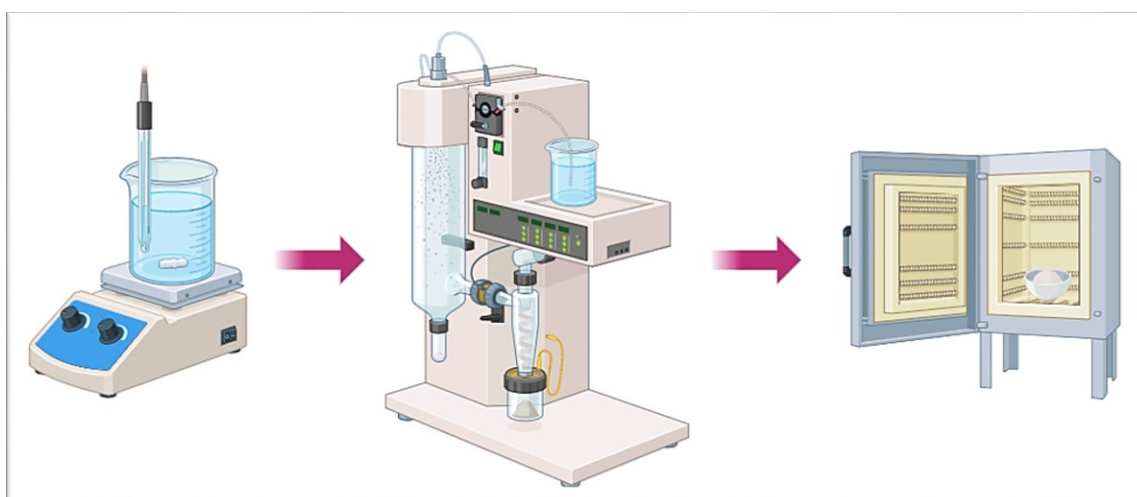
Otopinom prethodno opisanog sastava se nadalje provodio eksperiment u laboratorijskom sušioniku Buchi 290 uz vrijednosti ulaznih parametara koje su prikazane u Tablici 5. Dobiveni uzorci prikazani su na *Slici 5* te je provedena karakterizacija tako dobivenih uzoraka kao i uzoraka nakon termičke obrade u peći (*Slika 5*) pri 700, 800 i 900 °C u trajanju od 2 sata. Može se uočiti kako su uzorci prije termičke obrade bijeli sa žućkastim podtonom, dok nakon termičke obrade pri 800 °C u trajanju od 2 sata, uzorak bez mangana ostaje bijel, dok uzorci s manganom poprimaju smeđu boju, koja je tim tamnija što više mangana ima u uzorku. Shematski prikaz cijelog eksperimenta prikazan je na *Slici 6*.



Slika 5. Prikaz termički neobrađenih (lijevo) i termički obrađenih (800°C 2 h) uzoraka M@A0 i M@A4 (desno)

Tablica 5. Vrijednosti ulaznih parametara

| Parametar | Vrijednost |
|---------------------|------------|
| Koncentracija | 0,1 mol/L |
| Ulazna temperatura | 190 °C |
| Brzina raspršivanja | 160 mL/h |
| Protok zraka | 819 L/h |



Slika 6. Shematski prikaz provedenog eksperimenta [Created with BioRender.com]

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Provedena je karakterizacija na difraktometru Shimadzu XRD 6000. Tijekom mjerenja korištena je bakrena katoda, tj. primijenjeno je $\text{CuK}\alpha$ zračenje. Podaci su prikupljeni u rasponu kutova između 0 i $80^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 0,6 s.

3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR analiza)

Za infracrvenu spektroskopsku analizu sa Fourierovom transformacijom korišten je ATR Bruker Vertex 70 uređaj. Uzorci su pritisnuti na dijamantnu prizmu i analizirani u području $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ uz spektralnu rezoluciju od 2 cm^{-1} .

3.2.3. Diferencijalna toplinska i termogravimetrijska analiza (DTA/TGA)

Diferencijalna toplinska i termogravimetrijska analiza provedena je na uređaju NETZSCH STA 409. Oko 25 mg uzorka stavljeno je u korundnu posudicu i zagrijavano brzinom od $10^\circ \text{C min}^{-1}$ u protoku sintetičkog zraka od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i protoku dušika od $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

3.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (SEM/EDS)

Za analizu uzorka korišten je pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe s volframovom užarenom niti pri radnom naponu od 10 kV. Uzorci su pričvršćeni za aluminijske nosače uzoraka pomoću dvostrane ugljične vodljive trake te obloženi slojem zlata i paladija uz pomoć Quorum SC 7620 naparivača.

3.2.5. Fizisorpcija

N₂ adsorpcijsko-desorpcijske izoterme snimljene su na Micrometrics ASAP-2000 uređaju pri 77 K. Uzorci su prethodno otplinjavani pri 300 °C u dinamičkom vakuumu od 7 mPa. Barrett-Joyner-Halenda metoda korištena je za izračun veličine pora, dok je specifična površina određena Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom.

3.2.6. Katalitička oksidacija

Katalitička aktivnost pripremljenih katalizatora u procesu katalitičke oksidacije toluena mjerena je na plinskom kromatografu Shimadzu 2014. Korištena je jedna kombinacija protoka modelne komponente (toluen) i oksidansa (sintetski zrak, UTP čistoća Research) – 80 mL/min (toluen) i 12 mL/min (zrak). Uvjeti plinsko-kromatografske analize nalaze se u Tablici 6.

Tablica 6. Uvjeti plinsko-kromatografske analize

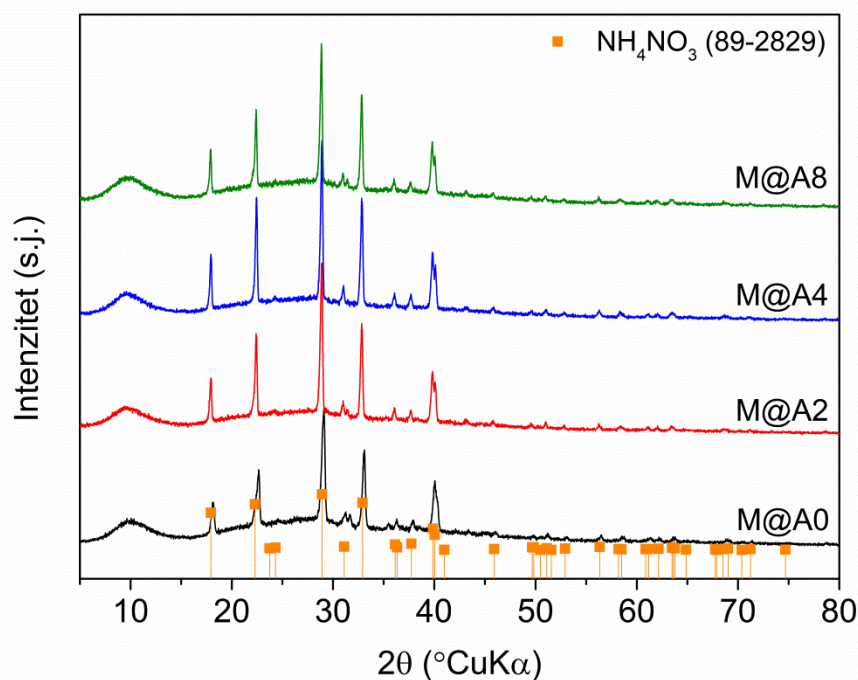
| | |
|---|---|
| Model GC-a | Shimadzu 2014 |
| Kolona | RTX-Wax |
| Duljina kolone / m | 30 |
| Unutarnji promjer kolone / mm | 0,53 |
| Stacionarna faza u koloni | <i>Crossbond Carbowax polyethylene glycol</i> |
| Debljina sloja stacionarne faze / μm | 1 |
| Volumen petlje za uzimanje uzorka / cm³ | 0,50 |
| Temperatura injektora / °C | 200 |
| Temperatura kolone / °C | 100 |
| Temperatura FID detektora / °C | 200 |
| Plin nosioc (mobilna faza) | N ₂ |

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Uzorci nakon sinteze

4.1.1. XRD

Nakon pripreme uzoraka na način opisan u eksperimentalnom dijelu, svaki uzorak analiziran je rendgenskom difrakcijskom analizom. Dobiveni difraktogrami za sva 4 uzorka nalaze se na *Slici 7*.

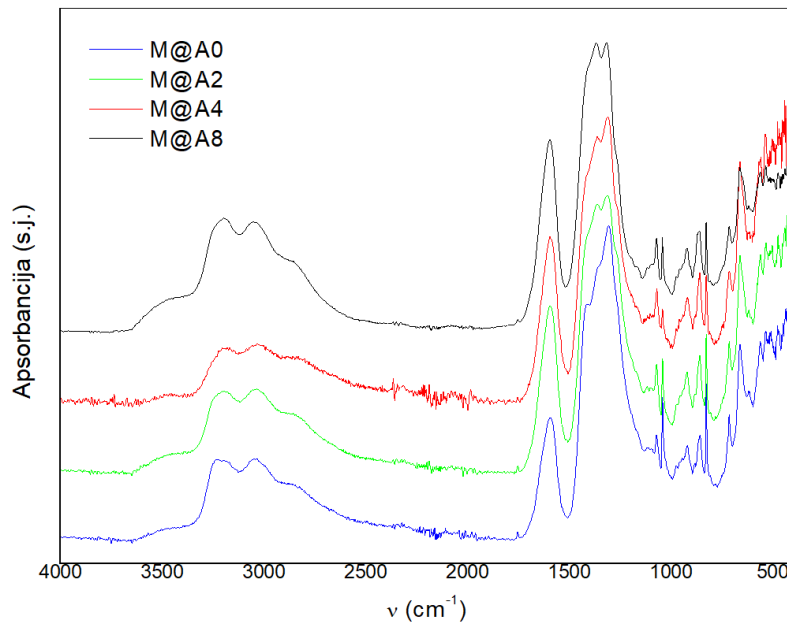


Slika 7. Difraktogrami pripremljenih uzoraka

Iz difraktograma je vidljivo da svi difrakcijski maksimumi odgovaraju amonijevom nitratu. Do kristalizacije amonijeva nitrata dolazi zbog korištenja nitratnih prekursora i dodavanja amonijaka radi podešavanja pH vrijednosti otopine. Blagi, široki, amorfni pik centriran oko $28^{\circ} 2\theta$ upućuje na prisutnost amorfne faze, dok široki pik oko $10^{\circ} 2\theta$ ukazuje na postojanje mezostrukture.

4.1.2. FTIR

FTIR analiza provedena je na termički neobrađenim uzorcima, a rezultati su prikazani na *Slici 8*.

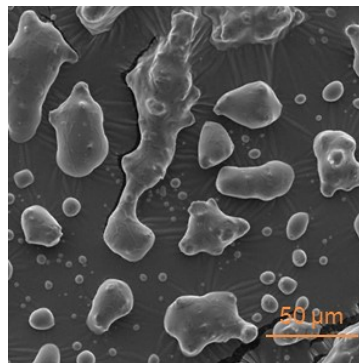


Slika 8. FTIR spektri pripremljenih uzoraka

Iz FTIR spektara neobrađenih uzoraka vidljivo je da su svi poprilično slični te sadrže nekoliko karakterističnih vrpca. Dvije vrpce na oko 3000 i 3250 cm^{-1} i vrpca oko 1600 cm^{-1} , kod sva 4 uzorka karakteristične su za O-H istezanja [42]. Vrpca na oko 1320 cm^{-1} koja je ponovno prisutna kod sva 4 uzorka, karakteristična je za nitate. Dio spektra pri najnižim valnim brojevima (400 – 1000 cm^{-1}) sadrži velik broj vrpca koje su karakteristične za Al-O i Mn-O istezanja i vibracije.

4.1.3. SEM

SEM analizom analizirana je morfologija termički neobrađenog uzorka. Rezultat SEM analize neobrađenog uzorka M@A0 pri povećanju od 1000 puta prikazan je na *Slici 9*.

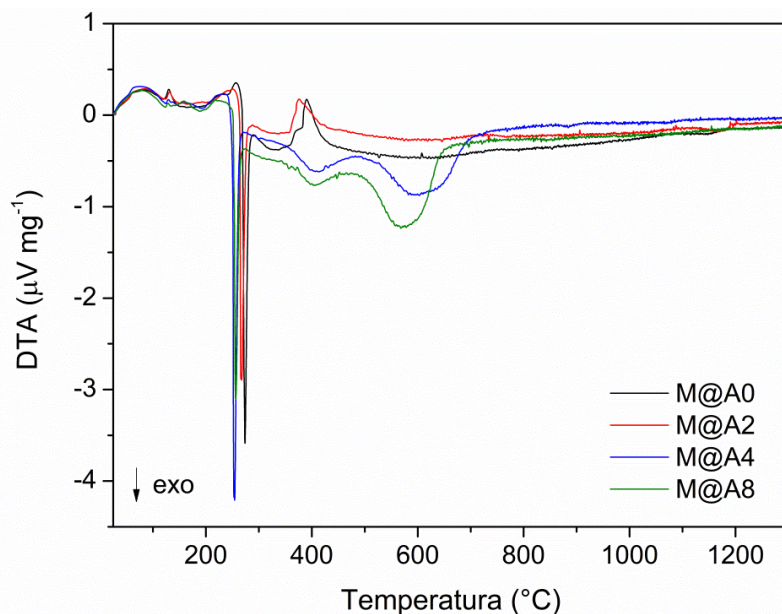


Slika 9. SEM mikrografija termički neobrađenog uzorka

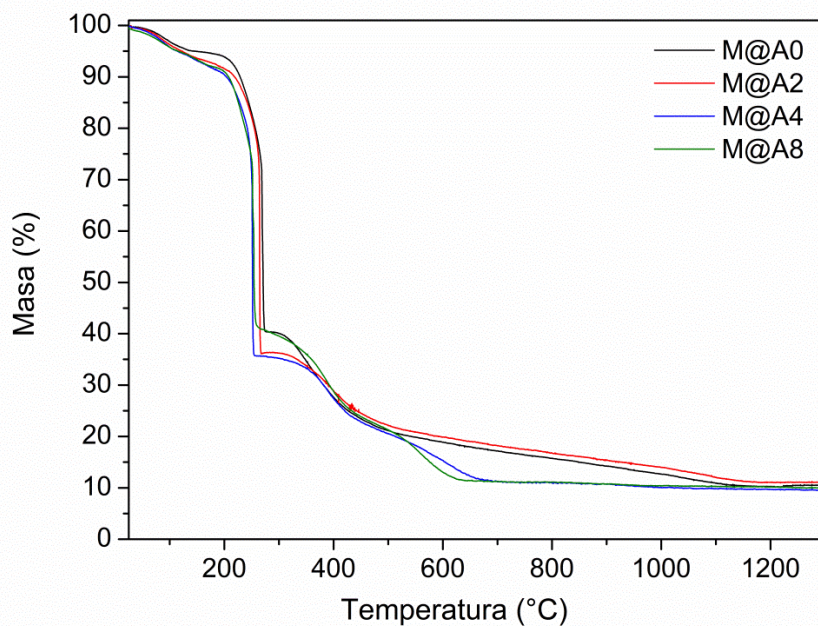
SEM mikrografije svih neobrađenih uzoraka izgledale su identično uzorku M@A0 te se mogu vidjeti kokoidne čestice aluminij citratnog kompleksa različitih veličina te aglomerati nepravilne rastegnute morfologije.

4.1.4. DTA-TGA

Provedena je simultana DTA-TGA analiza pripremljenih uzoraka te su dobiveni rezultati prikazani na *Slici 10* (DTA krivulja) i *Slici 11* (TGA krivulja).



Slika 10. DTA krivulja pripremljenih uzoraka



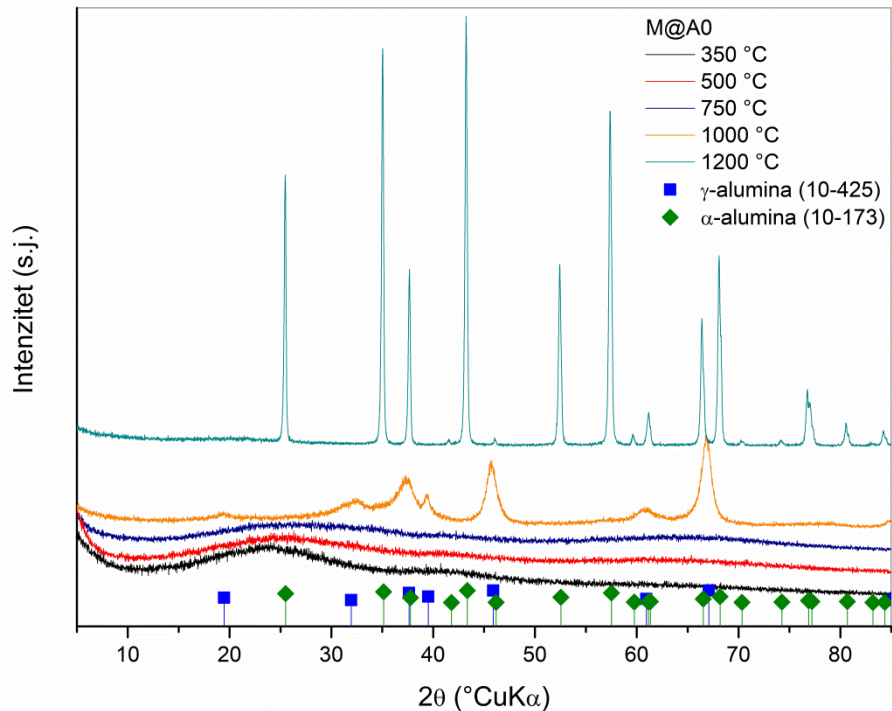
Slika 11. TGA krivulja pripremljenih uzoraka

Analizom DTA krivulje, prvo se primjećuje endotermni efekt u području sobne temperature do približno 170 °C. Taj endotermni efekt prati i odgovarajući gubitak mase (~5 %) u istom temperaturnom području, a uzrok je gubitak površinski adsorbirane vode te djelomično taljenje i razgradnja limunske kiseline. Zatim se javlja vrlo jaki egzotermni efekt na ~250 °C uz odgovarajući gubitak mase (~60 %) na TGA krivulji koji označava izgaranje nitratnih i citratnih iona u kojoj nitrati služe kao oksidans, a citratni ioni kao gorivo. [43] Tijekom tog procesa stvara se velika količina plinovitih produkata čijim izlaskom dolazi do velikog gubitka mase. Nakon toga, slijedi blaži egzotermni efekt vidljiv na sve 4 DTA krivulje, ali u različitim temperaturnim područjima. Ovdje dolazi do razlika u krivuljama te se uzorci po ponašanju grupiraju u dvije skupine: prvu skupinu čine uzorci M@A0 i M@A2, a drugu uzorci M@A4 i M@A8. Tako do egzotermnog efekta kod prva dva uzorka dolazi u području oko 290 – 400 °C, dok kod druga dva uzorka u području između 400 i 500 °C. I jedan i drugi egzotermni efekt prati odgovarajući gubitak mase (~15 i 20 %) koji je vidljiv na TGA krivulji, a odgovara izgaranju organskih i nitratnih ostataka. [44] Kod druga dva uzorka (M@A4 i M@A8) ponovno slijedi egzotermni efekt u temperaturnom području oko 550 – 650 °C koji je popraćen odgovarajućim gubitkom mase (~10 %). Taj egzotermni efekt se može protumačiti kao gubitak zaostale organske faze i oksidacija čađe. Kod uzoraka s manjim udjelom mangana nastanak korunda označava blagi, egzotermni efekt vidljiv na oko 1180 °C. Također, kod uzoraka s većim udjelom mangana proces gubitka mase gotov je do 700 °C, dok je kod uzorka bez i s najmanjim udjelom mangana gubitak mase blag i kontinuiran upravo do oko 1180 °C. U slučaju sva četiri uzorka ukupni gubitak mase iznosi oko 90 %.

4.2. Uzorci dobiveni zagrijavanjem s prekidima

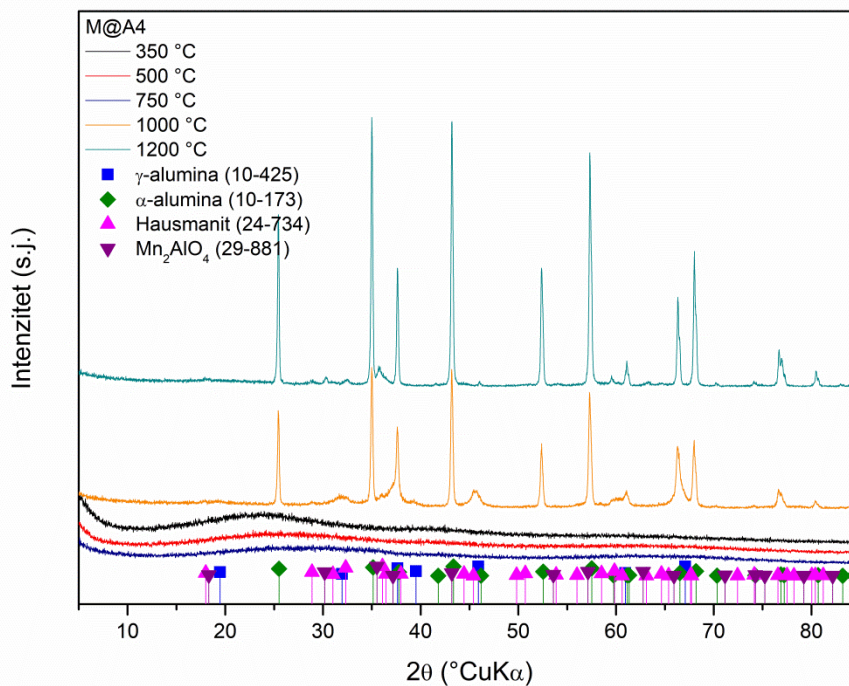
4.2.1. XRD

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je i na uzorcima koji su zagrijavani do 1200 °C s prekidima. Dobiveni difraktogrami za uzorak bez mangana (M@A0) prikazani su na *Slici 12*, dok su difraktogrami uzorka M@A4 prikazani na *Slici 13*.



Slika 12. Difraktogrami M@A0 uzorka zagrijavanog do 1200 °C s prekidima

Iz difraktograma M@A0 uzorka vidljivo je da su uzorci zagrijavani do 350, 500 i 750 °C amorfni, što znači da je došlo do reakcije između nitratnih i citratnih iona oko 300 °C na što upućuju rezultati DTA/TGA analize, ali temperatura još nije dovoljna za kristalizaciju polimorfa aluminijeva oksida. Iz difraktograma uzorka zagrijavanog do 1000 °C vidljivi su široki difrakcijski pikovi koji odgovaraju γ -aluminu, dok su iz difraktograma uzorka zagrijavanog do 1200 °C vidljivi oštri, intenzivni difrakcijski pikovi karakteristični za korund.

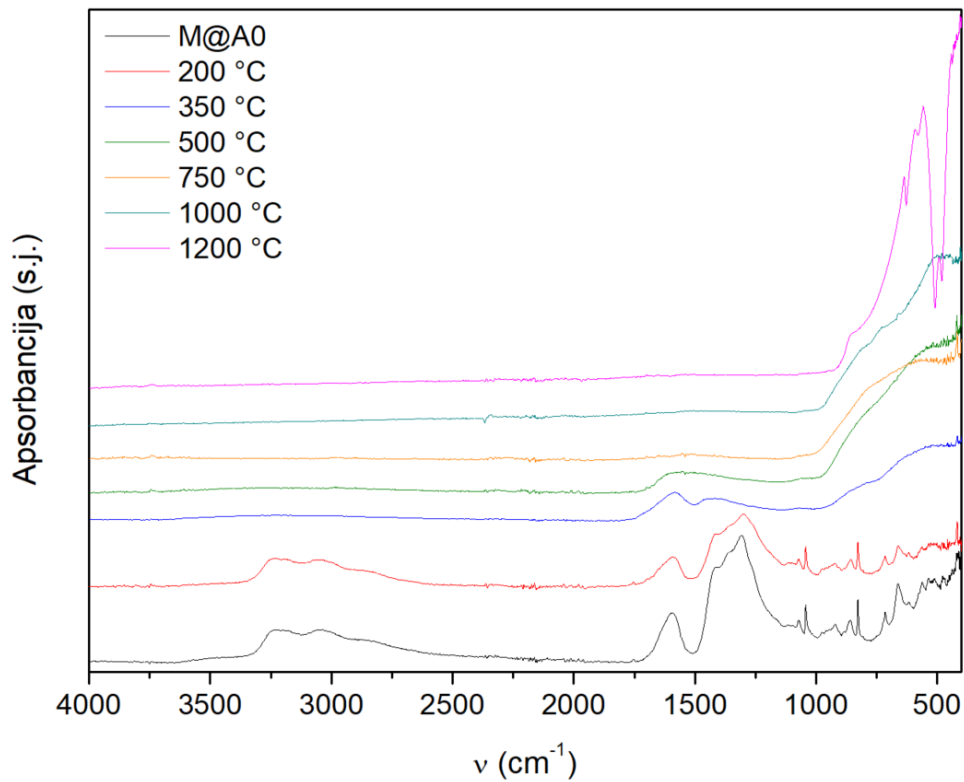


Slika 13. Difraktogrami M@A4 uzorka zagrijavanog do 1200 °C s prekidima

Difraktogrami uzorka M@A4 zagrijavanog do 350, 500 i 750 °C amorfni su kao i u slučaju uzorka M@A0. Iz difraktograma uzorka zagrijavanog do 1000 °C, uz blage i široke difrakcijske pikove karakteristične za γ -aluminu, već su vidljivi i oštri, intenzivni difrakcijski pikovi koji ukazuju na pojavu korunda. Pojava korunda već na 1000 °C moguća je zbog prisutnosti mangana u uzorku. Difraktogram uzorka zagrijavanog do 1200 °C uz intenzivne, oštre pikove karakteristične za korund i blage pikove γ -alumine, prikazuje i sitne difrakcijske pikove karakteristične za Mn_3O_4 te Mn_2AlO_4 .

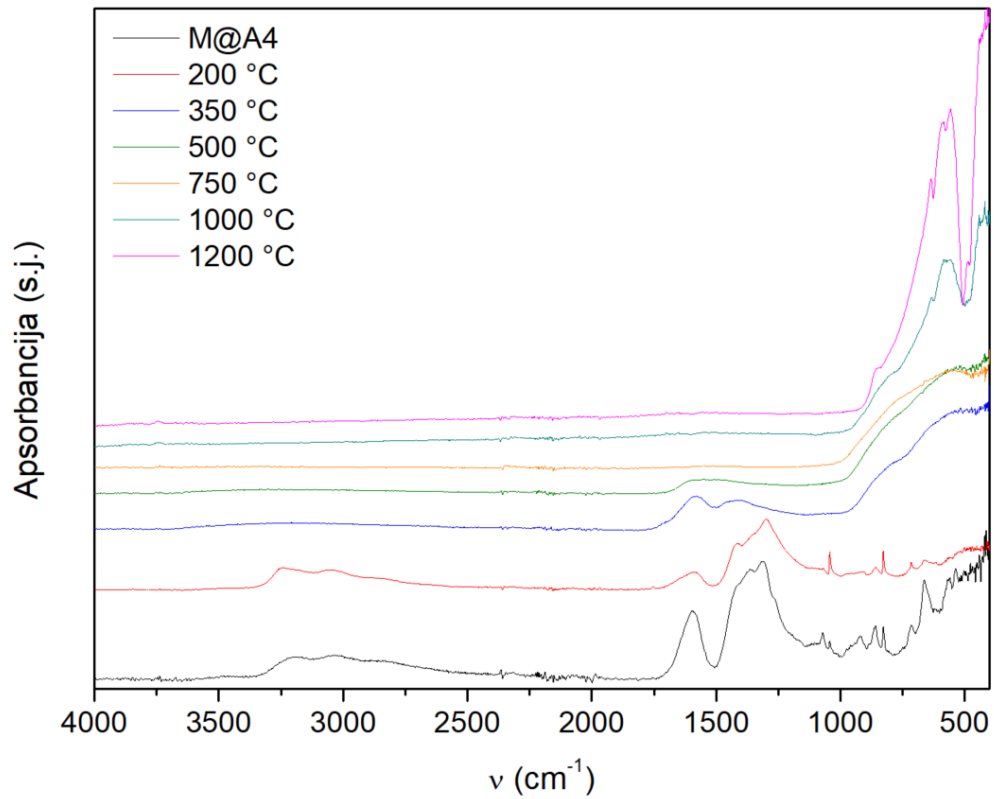
4.2.2. FTIR

FTIR spektri uzoraka zagrijavanih do 1200 °C s prekidima prikazani su na *Slici 14* (M@A0) i *Slici 15* (M@A4).



Slika 14. FTIR spektri termički obrađenog M@A0 uzorka s prekidima

Iz ovih spektara vidljivo je kako povećanjem temperature nestaju karakteristične O-H i nitratne vrpce jer dolazi do gubitka vode i izgaranja nitratnih iona. Iz spektra snimljenog nakon zagrijavanja na 1200 °C vidljive su dvije izražene vrpce ispod i iznad 500 cm⁻¹. Te vrpce, prema L. Favaro i suradnicima [46] odgovaraju nastanku korunda, tj. preciznije Al-O savijanjima AlO₆ (ispod 500 cm⁻¹), odnosno Al-O istežanjima (iznad 500 cm⁻¹).



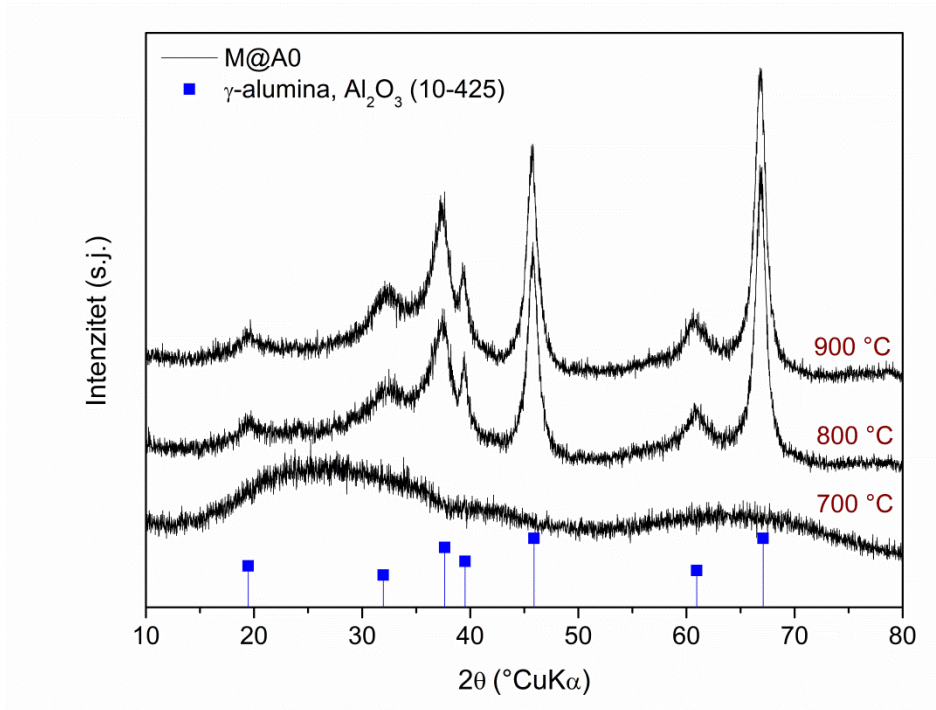
Slika 15. FTIR spektri termički obrađenog M@A4 uzorka s prekidima

Iz spektara na *Slici 15* vidljivo je da ponovno nestaju karakteristične vrpce za nitrata i O-H istežanja. U ovom slučaju vidimo da korund nastaje između 750 i 1000 °C s obzirom da njegove karakteristične vrpce vidimo već kod 1000 °C, a uzrok tome je prisutnost mangana u uzorku.

4.3. Termički obrađeni uzorci

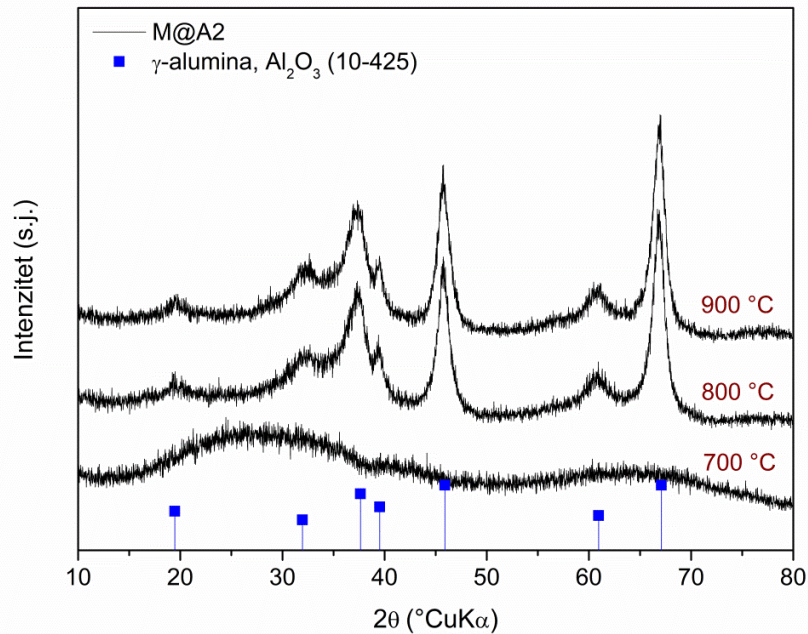
4.3.1. XRD

Nakon termičke obrade, uzorci su ponovno analizirani XRD analizom, a difraktogrami uzorka M@A0 prikazani su na *Slici 16*.



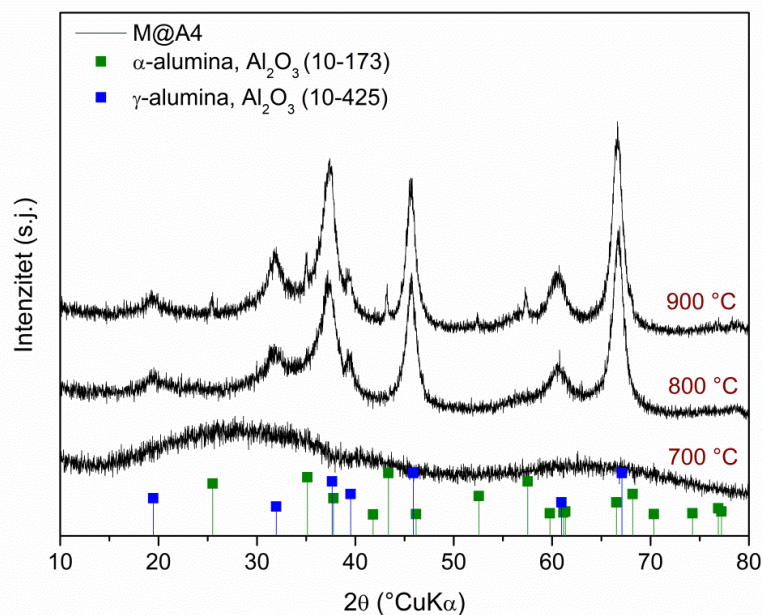
Slika 16. Difraktogrami termički obrađenog M@A0 uzorka na 700, 800 i 900 °C

Iz difraktograma snimljenog nakon termičke obrade na 700 °C, vidljivo je da su uklonjeni nitrati koji su uzrokovali difrakcijske maksimume na difraktogramu neobrađenih uzoraka, ali pri toj temperaturi još nije došlo do kristalizacije neke od polimorfnih modifikacija aluminijeva oksida te je dobiven amorfni uzorak. Zatim, po difrakcijskim pikovima uzorka termički obrađenog na 800 °C može se zaključiti da dolazi do kristalizacije, odnosno nastanka γ -Al₂O₃, koji je prisutan i kod uzorka termički obrađenog na 900 °C.



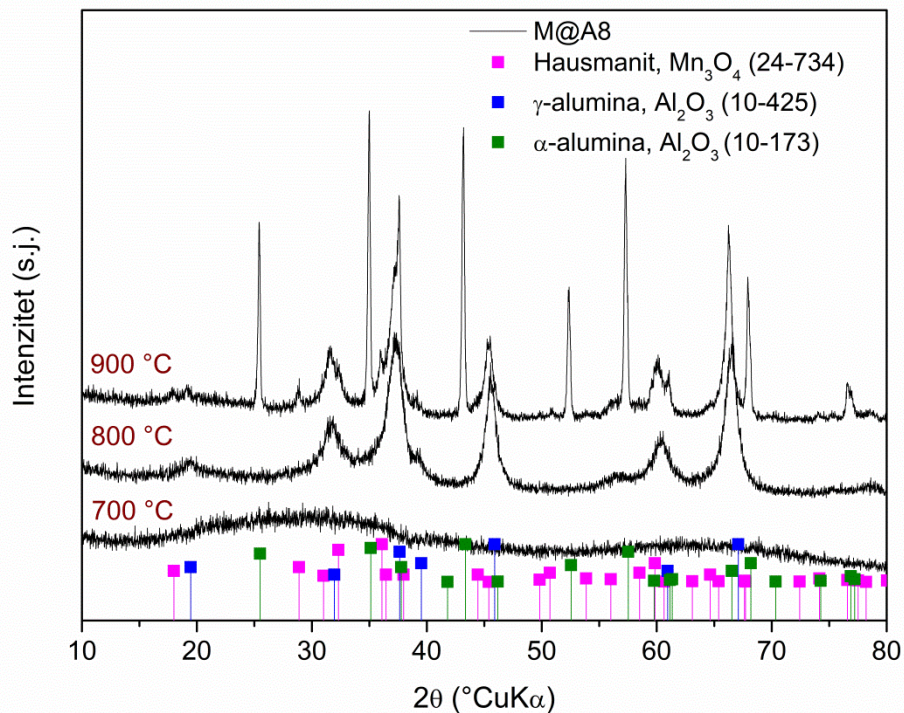
Slika 17. Difraktogrami termički obrađenog M@A2 uzorka na 700, 800 i 900 °C

Iz difraktograma termički obrađenog M@A2 uzorka, prikazanog na *Slici 17*, vidljivo je da se M@A2 uzorak ponaša gotovo identično kao i M@A0 uzorak. Termičkom obradom na 700 °C dobiva se rendgenski amorfni uzorak, dok su difraktogrami uzoraka termički obrađenih na 800 i 900 °C karakterizirani širokim difrakcijskim maksimumima γ -alumine. S druge strane, difraktogrami termički obrađenog M@A4 uzorka, vidljivi na *Slici 18*, razlikuju se od prethodnih.



Slika 18. Difraktogrami termički obrađenog M@A4 uzorka na 700, 800 i 900 °C

Ponovno se, termičkom obradom uzorka na 700 °C dobiva rendgenski amorfni uzorak te su, termičkom obradom na 800 °C, iz difraktograma vidljivi široki difrakcijski pikovi karakteristični za γ - Al_2O_3 . Ono što se razlikuje od prethodnih uzoraka je difraktogram snimljen nakon termičke obrade uzorka na 900 °C. Na njemu su, uz karakteristične široke difrakcijske pikove γ -alumina, vidljivi i oštri, ali ne toliko intenzivni difrakcijski pikovi karakteristični za korund, tj. α -aluminu. Ovi difrakcijski pikovi su neočekivani s obzirom da α - Al_2O_3 obično nastaje na otprilike 1200 °C, ali nastanak korunda potvrđuju i difraktogrami termički obrađenog M@A8 uzorka prikazani na Slici 19.

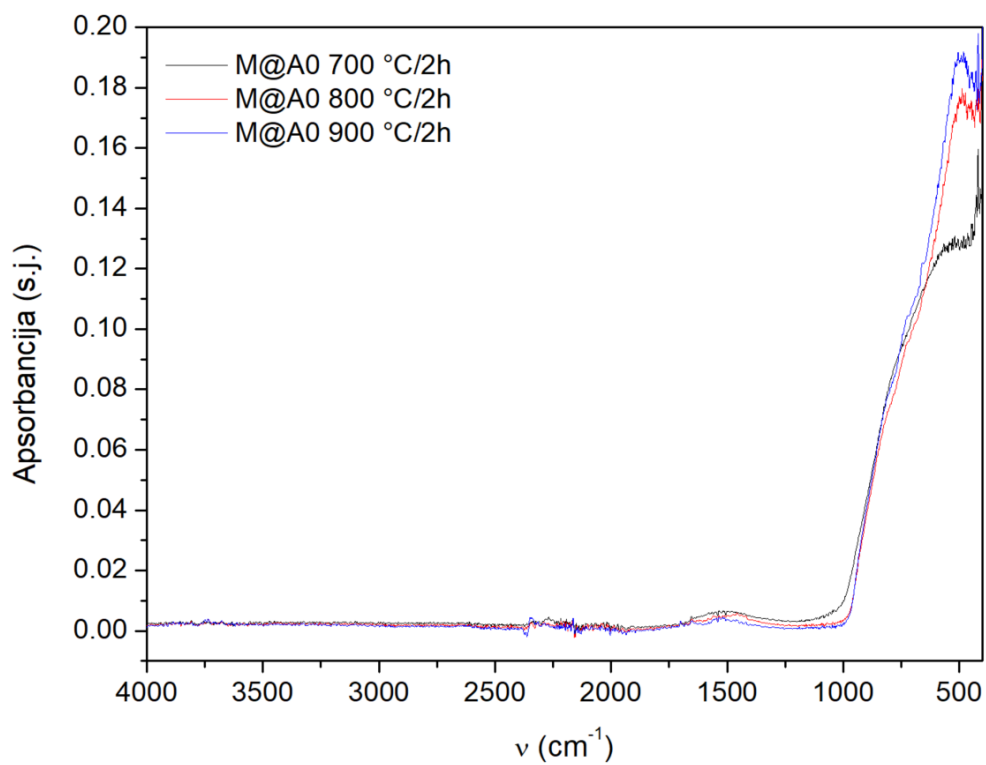


Slika 19. Difraktogrami termički obrađenog M@A8 uzorka na 700, 800 i 900 °C

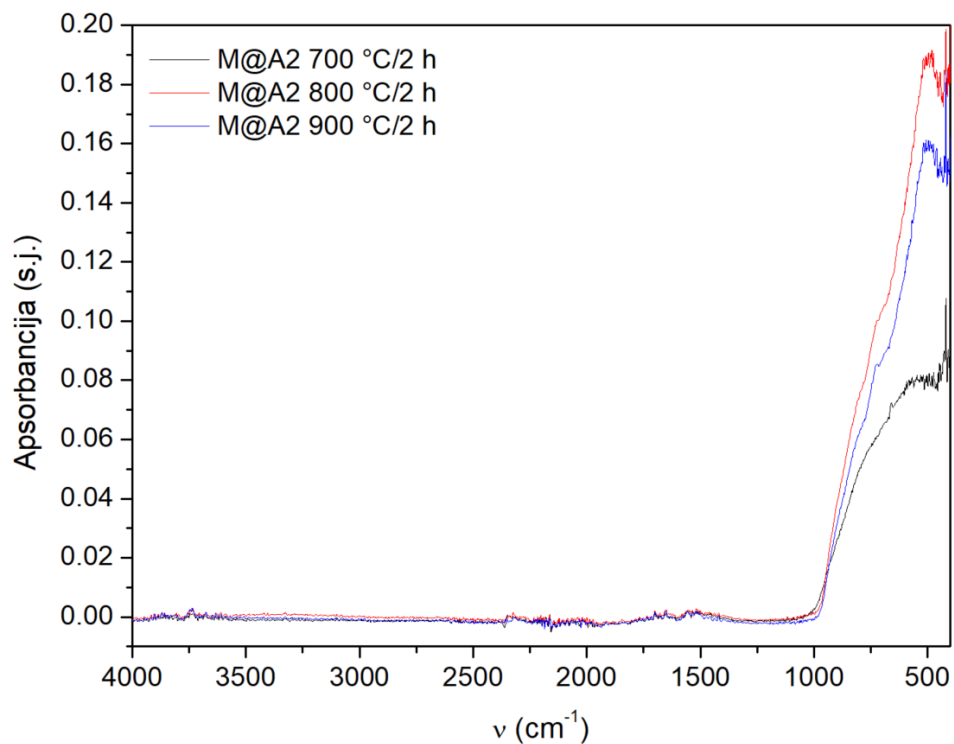
Difraktogrami M@A8 uzorka termički obrađenog na 700, odnosno 800 °C ponovno prikazuju rendgenski amorfni uzorak, odnosno difrakcijske pikove karakteristične za γ -aluminu. Iz difraktograma termički obrađenog uzorka na 900 °C i dalje su vidljivi široki difrakcijski pikovi γ -alumina, ali uz njih vidljivi su i vrlo oštri, intenzivni difrakcijski pikovi α -alumina. Oni dokazuju da je, između 800 i 900 °C došlo do transformacije u α - Al_2O_3 . Razlog transformacije pri tako niskim temperaturama je veća količina dodanog mangana u odnosu na prethodne uzorke. Lopez i suradnici [45] su u svom radu dokazali kako povećanjem udjela mangana dolazi do nastanka korunda na sve nižim temperaturama. Također, zbog veće količine mangana se na difraktogramu primjećuju i vrlo slabi difrakcijski maksimumi Mn_3O_4 .

4.3.2. FTIR

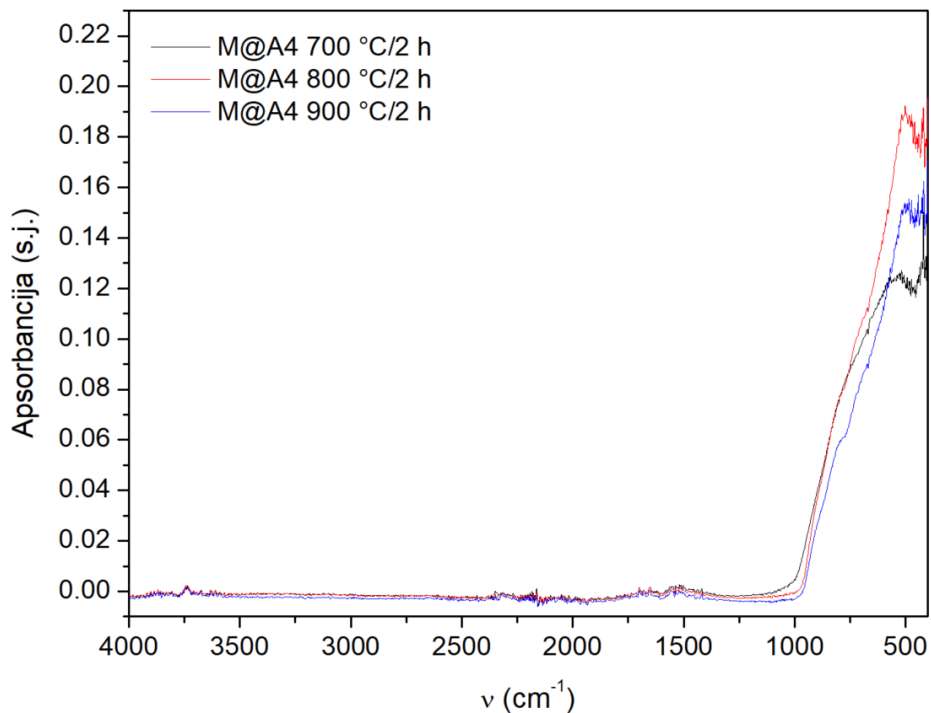
FTIR spektri termički obrađenih uzoraka prikazani su na *Slici 20-23*.



Slika 20. FTIR spektri termički obrađenog M@A0 uzorka pri 700, 800 i 900 °C tijekom 2 sata

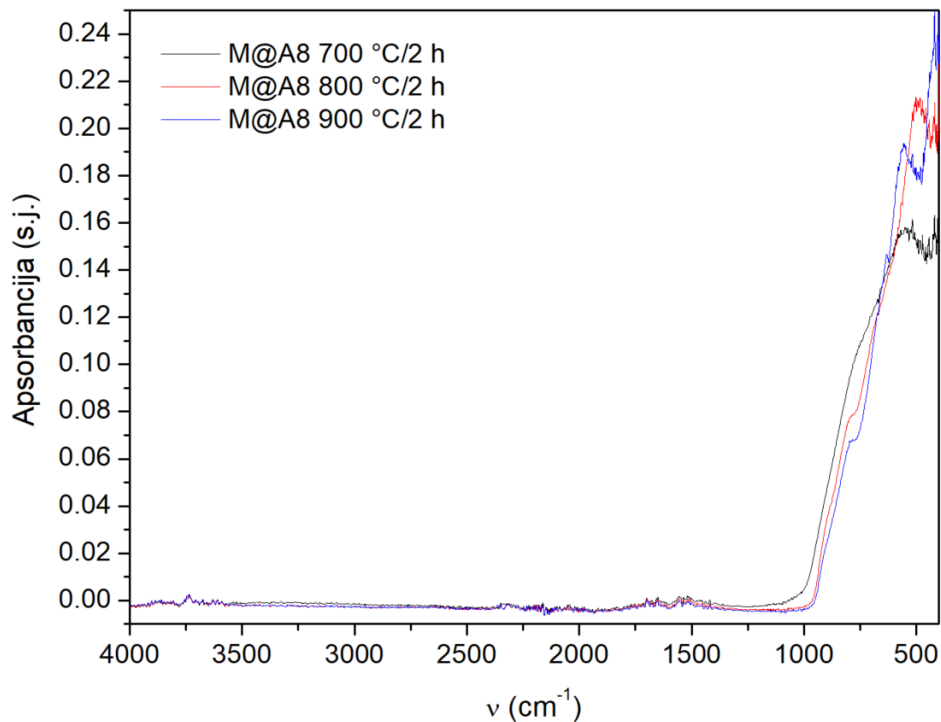


Slika 21. FTIR spektri termički obrađenog M@A2 uzorka pri 700, 800 i 900 °C tijekom 2 sata



Slika 22. FTIR spektri termički obrađenog M@A4 uzorka pri 700, 800 i 900 °C tijekom 2 sata

Iz spektara prikazanih na Slici 20-22 vidljivo je da su termičkom obradom na 700, 800 i 900 °C uklonjeni svi nitrati, citrati i organski ostaci s obzirom da njihove karakteristične vrpce više nisu vidljive. Ostaju samo karakterisrične metal-oksidne vrpce u području nižih valnih brojeva.

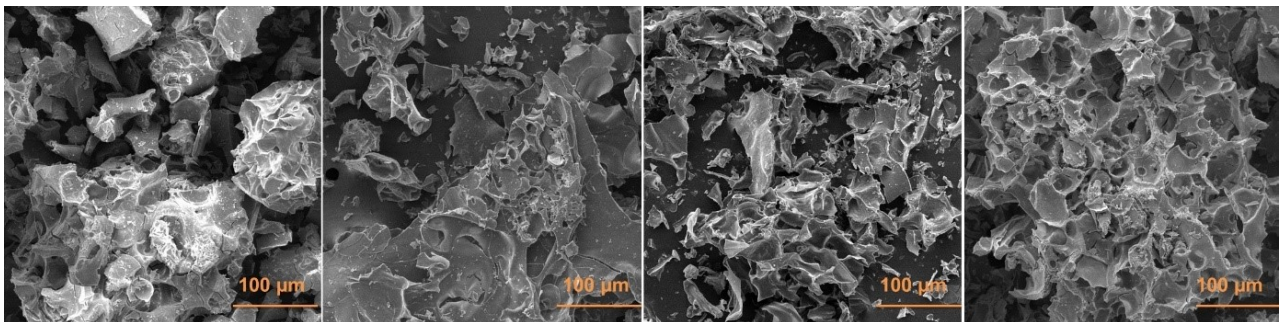


Slika 23. FTIR spektri termički obrađenog M@A8 uzorka pri 700, 800 i 900 °C tijekom 2 sata

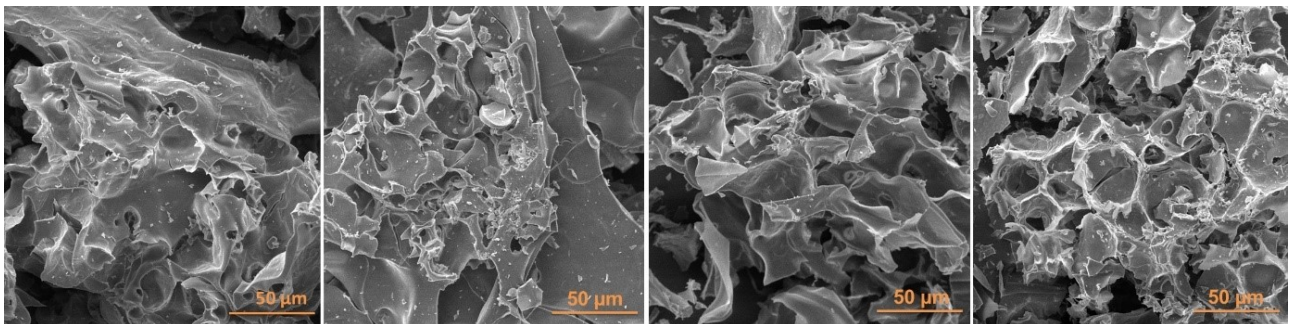
FTIR spektri za uzorak M@A8 izgledaju slično kao i prethodni spektri, samo je razlika u tome što se u ovom slučaju na spektru snimljenom nakon termičke obrade na 900 °C vidi karakteristična vrpca za korund na nešto manje od 500 cm^{-1} , o kojima govore i A. Boumaza i suradnici [47], što odgovara rezultatima rendgenske difrakcijske analize.

4.3.3. SEM/EDS

Nakon termičke obrade, ponovno je provedena SEM-EDS analiza, a rezultati pri povećanju od 500, odnosno 1000 puta prikazani su na *Slici 24*, odnosno *Slici 25*.

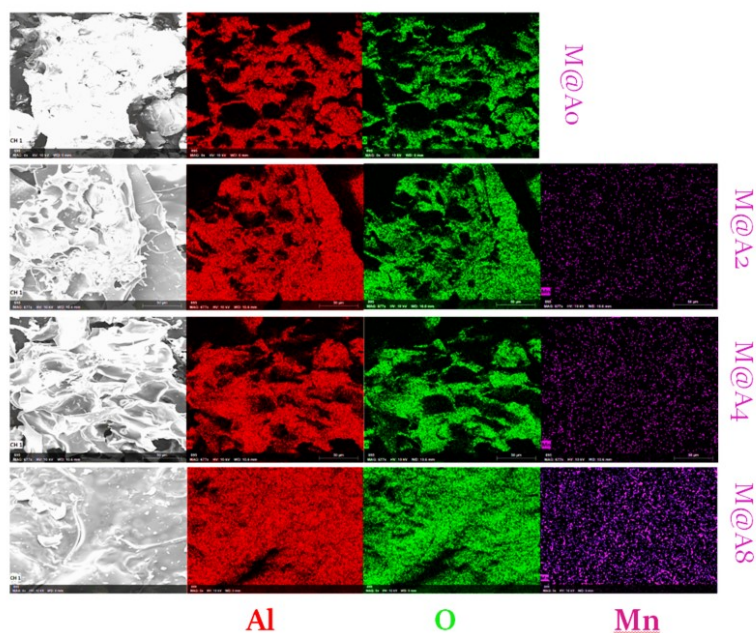


Slika 24. SEM mikrografije termički obrađenih uzoraka pri povećanju 500x, s lijeva na desno: M@A0, M@A2, M@A4, M@A8



Slika 25. SEM mikrografije termički obrađenih uzoraka pri povećanju 1000x, s lijeva na desno: M@A0, M@A2, M@A4, M@A8

SEM mikrografije termički obrađenih uzoraka žarenih na 800 °C u trajanju od dva sata prikazuju semi-poroznu morfologija kod svih uzoraka. Semi-porozna morfologija uzrokovana je spomenutim procesom izgaranja između nitratnih i citratnih iona, odnosno burnim izlaskom plinova iz uzoraka tijekom termičke obrade. Uz SEM analizu, paralelno je rađena i EDS analiza, a njeni rezultati prikazani su na *Slici 26*.

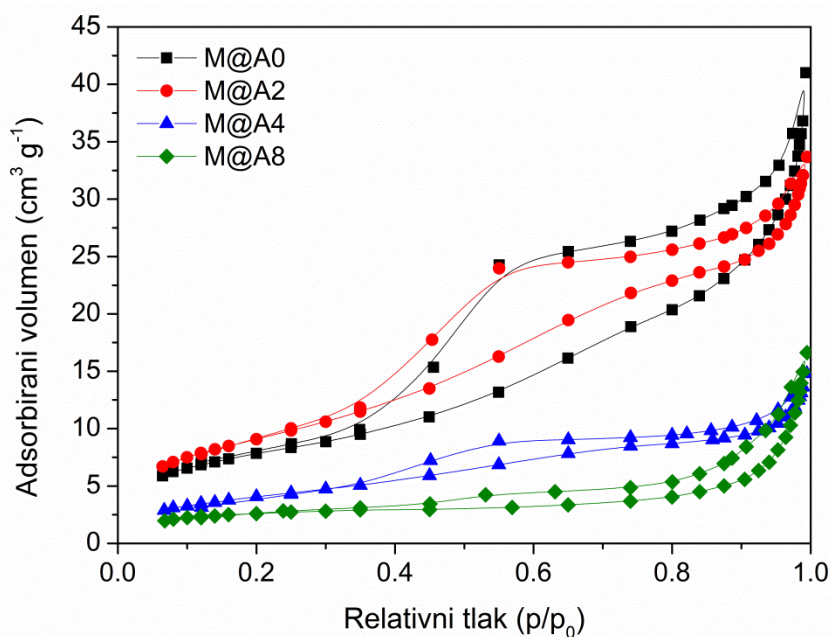


Slika 26. Rezultati EDS analize termički obrađenih uzoraka, od vrha prema dnu: M@A0, M@A2, M@A4, M@A8

EDS analiza potvrdila je prisustvo mangana u uzorcima M@A2, M@A4 i M@A8. Također, svi elementi su homogeno raspoređeni po površini, a „rupe“ odnosno tamni dijelovi na slikama raspodjele elemenata nastaju zbog konfiguracije uzorka.

4.3.4. Fizisorpcija

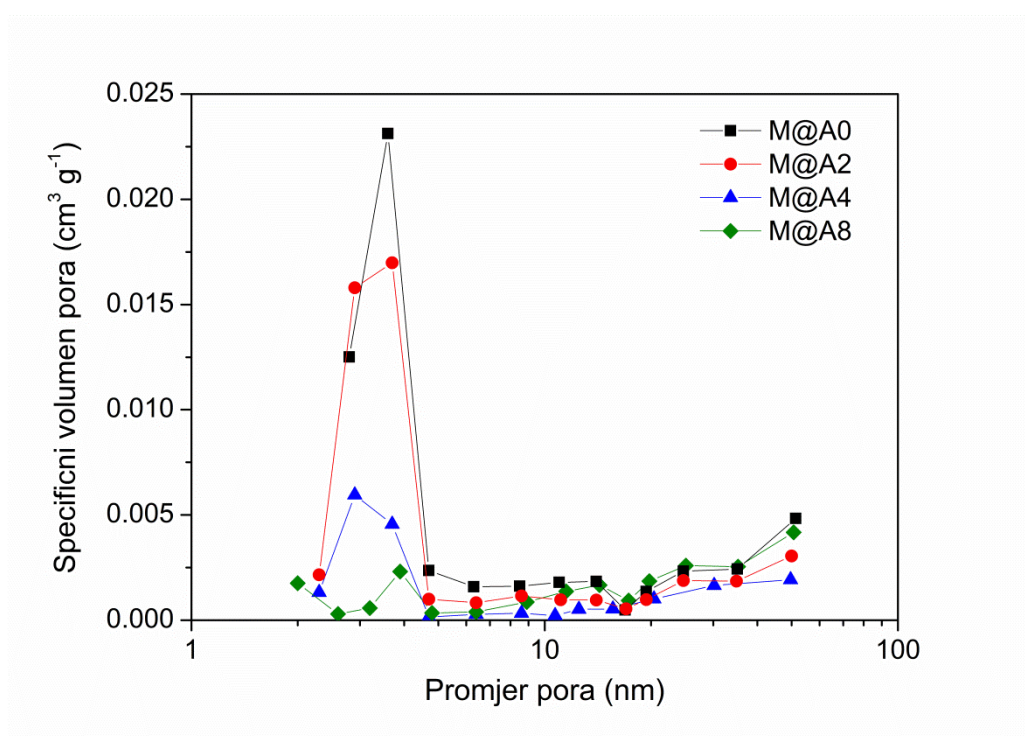
Termički obrađeni uzorci, pri 800 °C tijekom 2 h, podvrgnuti su fizisorpciji, a njihove dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme prikazane su na Slici 27.



Slika 27. Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme termički obrađenih uzoraka

Dobiveni rezultati pokazuju da sva četiri uzorka daju tip IV izoterme iz čega se može zaključiti da se radi o mezoporoznim materijalima tj. materijalima čije su pore veličine između 2 i 50 nm. S druge strane, uzorci se razlikuju po petljama histereze. Uzorci M@A0, M@A2 i M@A4 daju tip IV izoterme s H2 petljom histereze, dok uzorak M@A8 daje tip IV izotermu s H3 petljom histereze. H2 petlje obično se mogu pripisati učincima perkolacije u složenoj mreži pora ili učincima kavitacije u porama s uskim grlom i širokim dnom, dok se H3 petlja najčešće javlja kod agregata pločastih čestica. [48]

Nakon određivanja dušikovih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma, Barrett-Joyner-Halenda metodom izračunata je veličina pora, dok je specifična površina određena Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom te su rezultati prikazani u Tablici 7. Na *Slici 28* prikazana je raspodjela veličine pora termički obrađenih uzoraka.



Slika 28. Raspodjela veličine pora termički obrađenih uzoraka

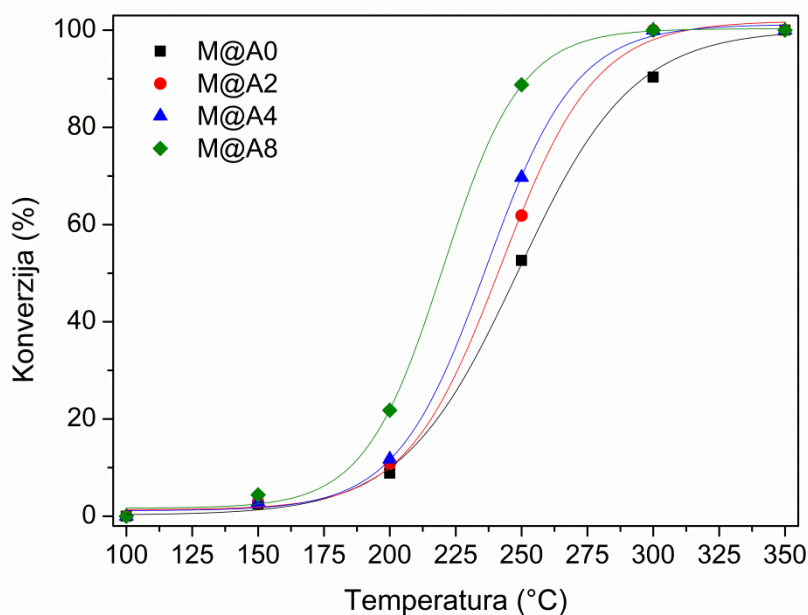
Tablica 7. Specifična površina, veličina i volumen pora termički obrađenih uzoraka

| | M@A0 | M@A2 | M@A4 | M@A8 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Specifična površina, m ² g ⁻¹ | 28,8 | 33,6 | 15,4 | 9,6 |
| Prosječni promjer pora, nm | 7,5 | 5,7 | 5,1 | 8,5 |
| Kumulativni adsorpcijski volumen pora, cm ³ g ⁻³ | 0,0585 | 0,0518 | 0,0222 | 0,0219 |

Iz rezultata je vidljivo da se povećanjem udjela mangana u uzorku, smanjuje specifična površina i volumen pora. Uzorak bez mangana ima specifičnu površinu od 28,8 m²/g, dok uzorak s najvećim udjelom mangana ima specifičnu površinu od 9,6 m²/g. Povećanjem količine mangana u uzorku, ranije dolazi do nastanka α -alumina, kao što su već potvrdili Lopez i sur. [45] i to već pri temperaturi između 800 i 900 °C u odnosu na uzorak bez mangana gdje α -alumina nastaje pri otprilike 1200 °C. S obzirom da su testirani termički obrađeni uzorci pri 800 °C tijekom dva sata, kod uzorka s najvećim udjelom mangana moguće je da je već je došlo do transformacije u neporoznu α -aluminu, iako se to ne može potvrditi rendgenskom difrakcijom. To može biti razlog smanjenja specifične površine povećanjem udjela mangana u uzorku.

4.3.5. Katalitička oksidacija

Katalitička aktivnost pripremljenog katalizatora ispitana je u procesu katalitičke oksidacije toluena. Na *Slici 29* prikazan je grafički prikaz utjecaja temperature na oksidaciju toluena iz kojeg su određene vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} , a označavaju temperature pri kojima dolazi do konverzije toluena od 10, 50 i 90 %. Dobiveni rezultati prikazani su u *Tablici 8*.



Slika 29. Graf utjecaja temperature na oksidaciju toluena

Tablica 8. Rezultati ovisnosti konverzije o temperaturi

| | T_{10} / °C | T_{50} / °C | T_{90} / °C |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| M@A0 | 200 | 248 | 296 |
| M@A2 | 200 | 241 | 278 |
| M@A4 | 197 | 236 | 272 |
| M@A8 | 185 | 219 | 252 |

Iz rezultata je vidljivo da najveću katalitičku aktivnost pokazuje M@A8 uzorak, tj. uzorak s najvećim udjelom mangana. Uzorak s najvećim udjelom mangana postigao je 90 %-tnu konverziju pri temperaturi od 252 °C, dok je uzorak bez mangana taj isti postotak konverzije postigao pri temperaturi od 296 °C. S obzirom da se specifična površina i volumen pora smanjuje dodatkom mangana zbog mogućeg ranijeg nastanka α -alumine, moglo se očekivati kako najveću katalitičku aktivnost neće imati uzorak s najvećim udjelom mangana. No, katalitička aktivnost ipak je rasla redom $M@A0 < M@A2 < M@A4 < M@A8$. Iz toga se može zaključiti da je udio mangana presudan čimbenik za katalitičku aktivnost.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu Mn_3O_4 katalizator na nosaču od $\gamma-Al_2O_3$ uspješno je pripremljen metodom sušenja s raspršivanjem iza koje je uslijedila termička obrada uzoraka na 800 °C tijekom 2 sata. Termički neobrađeni i termički obrađeni uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA), kombinacijom pretražne elektronske mikroskopije s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS) te fizisorpcijom. Dok je katalitička aktivnost ispitana u procesu katalitičke oksidacije toluena.

XRD analiza pokazala je prisutnost nitrata kod termički neobrađenih uzoraka, dok je kod termički obrađenih uzoraka dokazana prisutnost γ -alumine kod svih uzoraka termički obrađenih na 800 i 900 °C. Uz γ -aluminu, kod uzoraka s većim udjelom mangana (M@A4 i M@A8) dokazana je i prisutnost α -alumine pri 900 °C, dok je za uzorak s najvećim udjelom mangana pri 900 °C dokazan i Mn_3O_4 .

DTA/TGA analizom te XRD i FTIR analizom uzoraka dobivenih zagrijavanjem s prekidima pokazano je kako dodatak mangana utječe na termičku evoluciju uzoraka.

SEM-EDS analiza pokazala je da su dobiveni uzorci porozni te da su svi elementi homogeno raspoređeni u uzorku.

Barrett-Joyner-Halenda metodom izračunata je veličina pora, dok je specifična površina određena Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom, a rezultati su pokazali da se specifična površina i volumen pora smanjuju povećanjem količine mangana u uzorku. Razlog tome je vjerojatno djelomični nastanak α -alumine pri nižim temperaturama od očekivanih.

Pripremljeni katalizatori termički obrađeni pri 800 °C 2 h testirani su u procesu katalitičke oksidacije toluena te je dokazano kako najveću katalitičku aktivnost pokazuje uzorak s najvećom količinom mangana.

LITERATURA

- [1] G. Busca, Structural, Surface and Catalytic Properties of Aluminas, *Advances in Catalysis* 57 (2014) 319-404.
- [2] R. Ruiz, R. Lopez, Synthesis of α -Al₂O₃ Nanopowders at Low Temperature from Alumina Formate by Combustion Process, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 6 (2016) 1000305.
- [3] S. Dey, V.V. Praveen Kumar, The performance of highly active manganese oxide catalysts for ambient conditions carbon monoxide oxidation, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 3 (2020) 100012.
- [4] M. Duplančić, V. Gomzi, A. Pintar, S. Kurajica, V. Tomašić, Experimental and theoretical (ReaxFF) study of manganese-based catalysts for low-temperature toluene oxidation, *Ceramics International* 47 (2021) 3108-3121.
- [5] F.L. Riley, Aluminum Oxide, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Elsevier 1991., p. 10-13.
- [6] S.K. Lee, S.B. Lee, S.Y. Park, Y.S. Yi, C. Won, Structure of Amorphous Aluminum Oxide, *Physical Review Letters* 103 (2009) 9-28.
- [7] L. Ćurković, M. Fudurić Jelača, S. Kurajica, Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science* 50 (2008) 872-878.
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9989226> (pristup: 08.08.2023.)
- [9] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal American Ceramic Society* 81 [8] (1998) 1995-2012.
- [10] M. T. Ravanchi, M. R. Fard, S. F. Rayeeni, F. Yaripour, Effect of Calcination Conditions on Crystalline Structure and Pore Size Distribution for a Mesoporous Alumina, *Chemical Engineering Communications* 202 (2015) 493-499.
- [11] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, A. K. Srivastava, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis, *Nanoscale* 7 (2015) 13313-13344.
- [12] E. Yalamac, A. Trapani, S. Akkurt, Sintering and microstructural investigation of gamma-alpha alumina powders, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 17 (2014) 2-7.
- [13] H. Liu, G. Ning, Z. Gan, Y. Lin, A simple procedure to prepare spherical α -alumina powders, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 785-788.
- [14] J. Guang Li, X. Sun, Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, *Acta Materialia* 48 (2000) 3103-3112.
- [15] <https://www.chemicalbook.com/article/aluminium-oxide-properties-and-applications.htm> (pristup: 30.06.2023.)

- [16] <https://www.chemicalbook.com/Article/The-applications-of-Aluminum-oxide.htm>
(pristup: 30.06.2023.)
- [17] L. W. McKeen, Pigments, Fillers and Extenders, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition) 2016, 83-106.
- [18] M. Trueba, S. P. Trasatti, γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, European Journal of Inorganic Chemistry (2005) 3393-3403.
- [19] R. Prins, On the structure of γ -Al₂O₃, Journal of Catalysis 392 (2020) 336-346.
- [20] J. Cao, C.R. Rambo, H. Sieber, Preparation of Porous Al₂O₃-Ceramics by Biotemplating of Wood, Journal of Porous Materials 11 (2004) 163-172.
- [21] S. Dey, N.S. Mehta, Selection of Manganese oxide catalysts for catalytic oxidation of Carbon monoxide at ambient conditions, Recourses, Environment and Sustainability 1 (2020) 100003.
- [22] S.C. Kim, W.G. Shim, Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 98 (2010) 180-185.
- [23] O. Yu. Gorbenko, I.E. Graboy, V.A. Amelichev, A.A. Bosak, A.R. Kaul, B. Guttler, V.L. Svetchinkov, H.W. Zandbergen, The structure and properties of Mn₃O₄ thin films grown by MOCVD, Solid State Communications 124 (2002) 15-20.
- [24] M. Bijelić, Sinteza i strukturne značajke spinelnih nanomaterijala tipa AMn₂O₄ (A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu) (Doktorski rad), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- [25] N. M. Deraz, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, Preparation and Characterization of Bulk and Alumina Supported Hausmannite Nanoparticles, Asian Journal of Chemistry 26 (7) (2014) 2120-2124.
- [26] A. Baykal, Y. Koseoglu, M. Sanel, Low temperature synthesis and characterization of Mn₃O₄ nanoparticles, Central European Journal of Chemistry 5 (1) (2007) 169-176.
- [27] W. Wang, Y. Yang, J. Zhang, Preparation and characterization of alumina supported trimanganese tetroxide catalysts, Applied Catalysis A: General 131 (1995) 189-206.
- [28] H. Einaga, S. Futamura, Comparative study on the catalytic activities of alumina-supported metal oxides for oxidation of benzene and cyclohexane with ozone, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 81 (1) (2004) 121-128.
- [29] W.S. Kijlstra, D. S. Brands, H. I. Smit, E. Poels, A. Bliet, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃, Journal of catalysis 171 (1997) 208-218.
- [30] E. Finocchio, G. Busca, Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃, Catalysis Today 70 (2001) 213-225.
- [31] M. Celik, S.C. Wendell, Spray Drying and Pharmaceutical Applications in: Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology, Taylor and Francis Group (2005) 98, 99.
- [32] Operational Manual, Mini Spray Dryer B-290, BÜCHI Labortechnik, 2020.

- [33] K. Cal, K. Sollohub, Spray Drying Technique. I: Hardware and Process Parameters, Journal of Pharmaceutical Science 99 (2010) 575-586.
- [34] N. Phisut, Spray drying technique of fruit juice powder: some factors influencing the properties of product, International Food Research Journal 19(4) (2012) 1297-1306.
- [35] P. Wolkoff, Volatile Organic Compounds – Sources, Measurements, Emissions and The Impact on Indoor Air Quality, Official Journal of the International Society of Indoor Air Quality and Climate, Munksgaard, 1995.
- [36] K. Rumchev, H. Brown, J. Spickett, Volatile Organic Compounds: Do they present a risk to our health?, Reviews on environmental health 22 (1) (2007) 39-55.
- [37] A.J. Li, V.K. Pal, K. Kannan, A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds, Environmental Chemistry and Ecotoxicology 3 (2021) 91-116.
- [38] F.I. Khan, A.Kr. Goshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 13 (2000) 527-545.
- [39] V. Santos, Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, Faculty of Engineering, Portugal, 2010.
- [40] <https://www.topsoe.com/processes/voc-removal> (pristup: 16.08.2023.)
- [41] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs), Atmospheric Environment 140 (2016) 117-134.
- [42] A.S. Jbara, Z. Othaman, A.A. Ati, M.A. Saeed, Characterization of γ -Al₂O₃ nanopowders synthesized by Co-precipitation method, Materials Chemistry and Physics 188 (2017) 24-29.
- [43] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, J. Guo, Alumina precursors produced by gel combustion, Ceramics International, 33 (2007) 361-363.
- [44] Z. Haijun et al., The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl₂O₄ ultrafine powder by citrate sol-gel process, Materials Research Bulletin 39 (2004) 839-850.
- [45] E. Lopez-Navarrete, M. Ocana, Aerosol-derived Mn-doped Al₂O₃ pink pigments prepared in the absence of fluxes, Dyes and Pigments 61 (2004) 279-286.
- [46] L. Favaro et al. Experimental and *ab initio* infrared study of χ -, κ - and α -aluminas formed from gibbsite, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 901-908.
- [47] M. Farahmandjou, S. Motaghi, Sol-gel of Ce-doped α - Al₂O₃: Study of crystal and optoelectronic properties, Optics Communications 441 (2019) 1-7.
- [48] M. Thommes, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069.