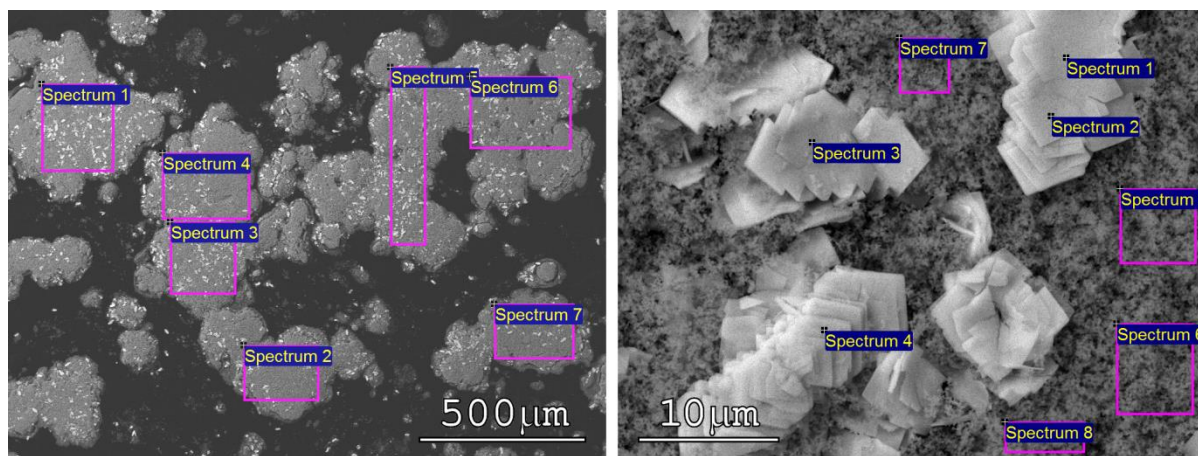


# Příprava a testování nových materiálů pro environmentální aplikace

## Pavel Janoš

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, Ústí nad Labem



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MŠMT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# Způsoby přípravy oxidů kovů

- Postupy „suchou cestou“

- ▣ Typicky srážení vhodného nerozpustného prekursoru (uhličitanu, šťavelanu) a jeho tepelný rozklad za vzniku oxidu

- Postupy „mokrou cestou“

- Typicky srážení hydroxidu kovu a jeho „spontánní“ transformace na oxid

Oba postupy lze provést ve velkém množství různých variant a kombinací

Zvláštní postupy: přímé spalování, elektrochemická depozice, naprašování aj.

# Postupy přípravy CeO<sub>2</sub> zavedené na FŽP UJEP

## • Postupy „suchou cestou“

### Uhličitanový postup:

- srážení roztokem uhličitanu (přímé/reverzní)
- homogenní hydrolýza (močovina)
- srážení směsí plynů (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>)

### Šťavelanový postup:

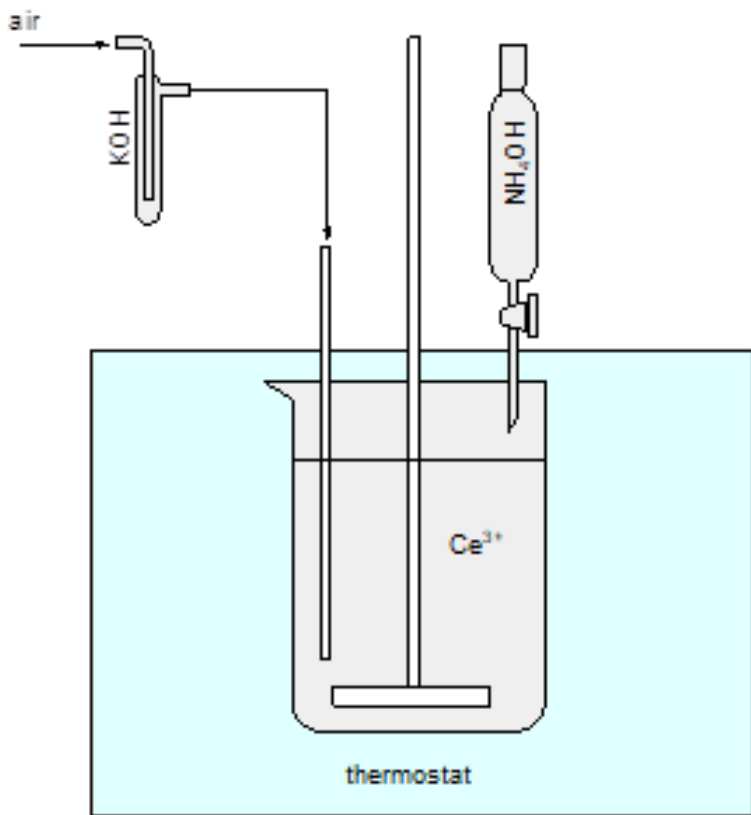
- srážení roztokem kyseliny šťavelové nebo šťavelanu (přímé/reverzní)
- homogenní hydrolýza

Vždy následuje kalcinace

## • Postupy „mokrou cestou“

- Srážení roztoku cerité soli roztokem NH<sub>4</sub>OH
- Homogenní hydrolýza (urotropin)

# Low-temperature aqueous phase synthesis of cerium oxide



7:57

8:04

8:04



8:07

8:13

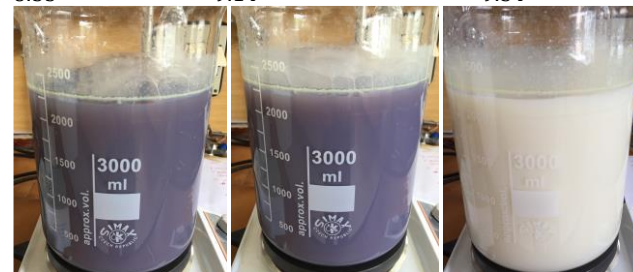
8:29



8:55

9:14

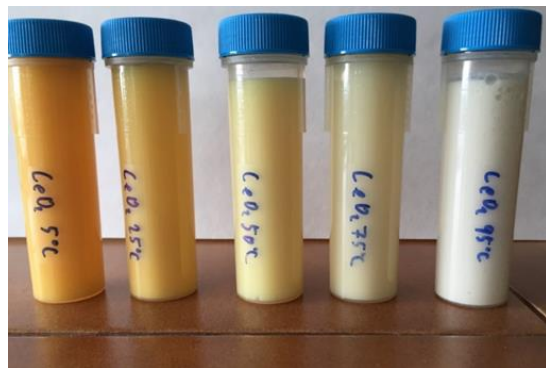
9:54



10:38

11:11

12:00



# Magneticky separovatelný sorbent

Kompozitní materiál obsahující (ferro)magnetickou složku a aktivní oxid ceričitý.

Způsoby přípravy oxidu ceričitého byly zmíněny výše

Magnetická složka („magnetit“):

- komerčně dostupný jako laboratorní chemikálie
- komerčně dostupný jako průmyslová chemikálie (pigment?)
- Připravený z dostupných zdrojů Fe (II) a Fe (III)

Na FŽP UJEP je zvládnutý postup přípravy „magnetitu“ s průmyslově dostupných surovin

Je třeba optimalizovat složení a způsob přípravy (např. teplotu kalcinace) v poměrně složitém systému – viz fázové přechody, oxidačně redukční procesy.

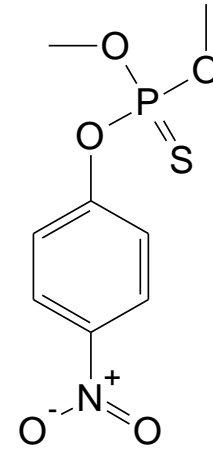
# Optimalizace složení sorbentu

## 3 serie experimentů

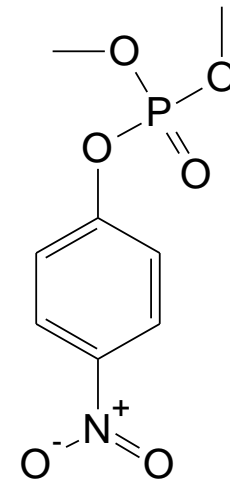
- „Mechanochemický postup“ sloužil k rychlému odhadu chování směsi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ : komerční magnetit byl smíchán se sráženým uhličitanem Ce a směs byla kalcinovaná při různých teplotách
- Magnetit byl připraven srážením z průmyslově dostupných surovin, redispergován v roztoku dusičnanu ceritého, srážením roztokem hydrogenuhličitanu amonného byl připraven uhličitan ceritý, kalcinací při různých teplotách byl připraven oxid ceričitý
- Magnetit připravený srážením z průmyslově dostupných surovin byl dispergován v roztoku dusičnanu ceritého, srážením roztokem  $\text{NH}_4\text{OH}$  byl připraven hydroxid ceritý a následně oxid ceričitý (postup je ve stádiu výzkumu)

# Testování účinnosti sorbentu

- Pomocí pesticidu parathion methyl v nevodném (aprotickém) prostředí (acetonitril, heptan) – postup vychází z vojenských norem

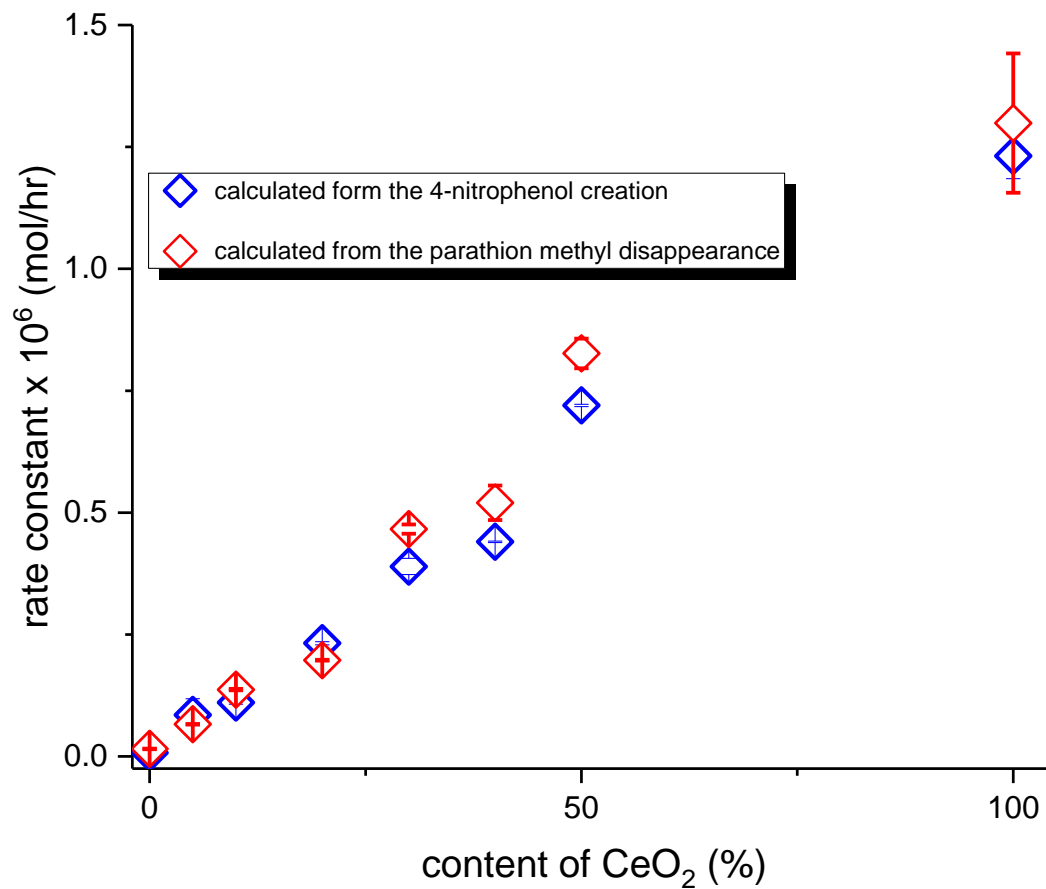


- Pomocí pesticidu paraoxon methyl ve vodném prostředí



# Vliv obsahu $\text{CeO}_2$ na aktivitu sorbentu

mechanochemický způsob přípravy, teplota kalcinace  $500^\circ\text{C}$





# Testování vlivu obsahu $\text{CeO}_2$ a teploty kalcinace

## Postup:

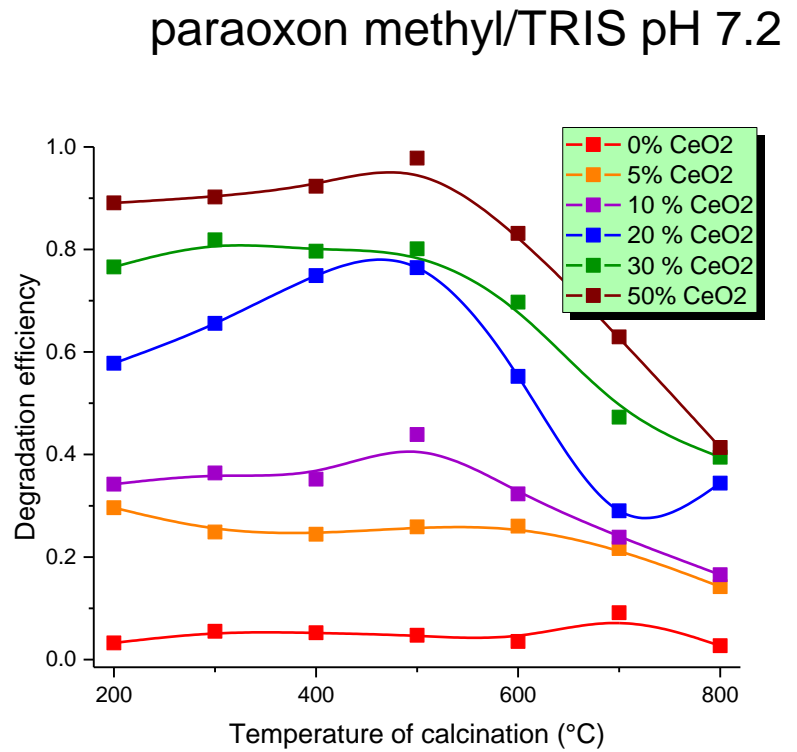
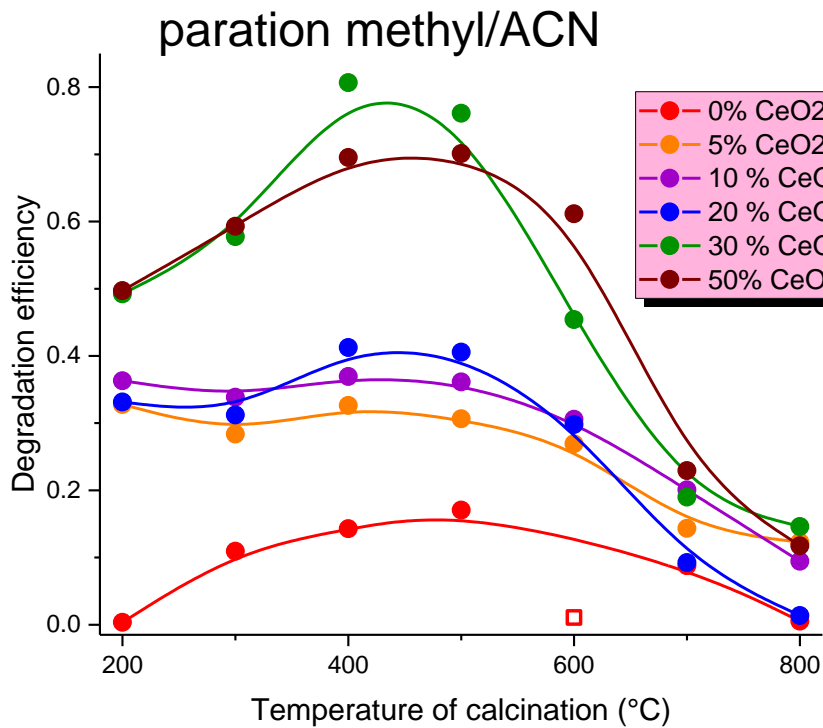
Magnetit připravený z komerčně dostupných surovin + roztok dusičnanu ceritého, srážení roztokem hydrogenuhličitanu amonného. Separace, sušení a kalcinace.

Obsah  $\text{CeO}_2$ : 0 – 50%

Teplota kalcinace: 200 - 800 C

(celkem ca. 50 vzorků)

# Testování účinnosti sorbentu typu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$



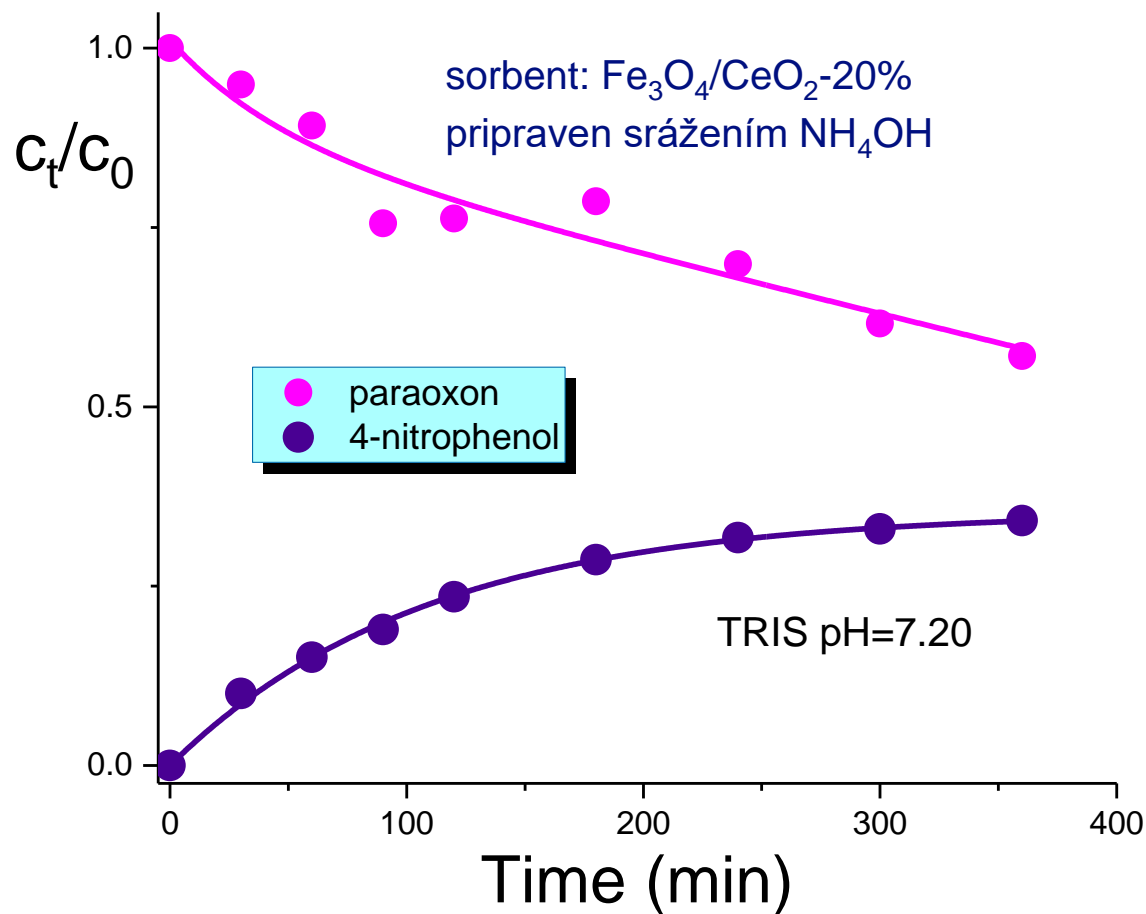
# Nízkoteplotní syntéza kompozitního sorbentu

## Postup:

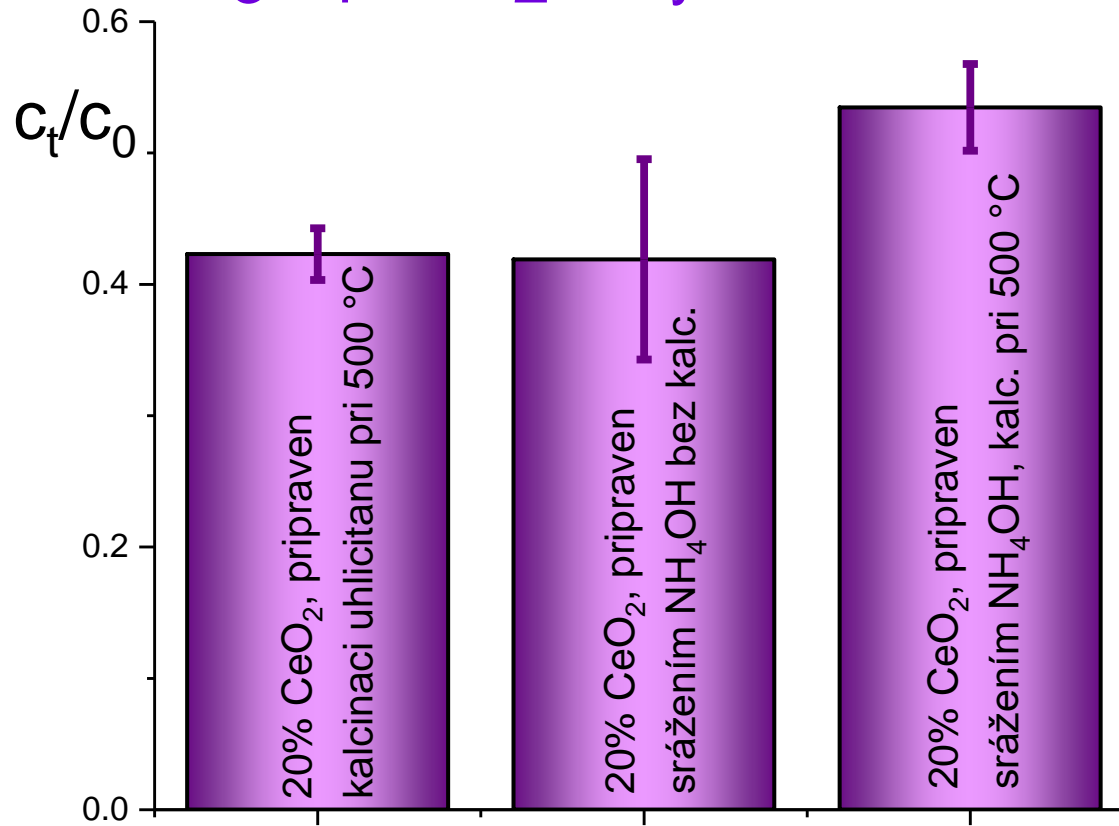
Magnetit připravený z komerčně dostupných surovin + roztok dusičnanu ceritého, srážení roztokem hydroxidu amonného, probublávání vzduchem. Separace, sušení při 60 – 110 C, případně lyofilizace. **Žádná kalcinace.**

Úvodní experimenty – fázové přeměny a oxidačně redukční přechody v tomto složitém systému nejsou dostatečně prostudovány, průběh reakce nelze sledovat vizuálně

# Rozklad paraoxonu pomocí sorbentu připraveného nízkoteplotní syntézou



# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> - dry vs. wet route



# Oxid ceričitý a vzácné zeminy

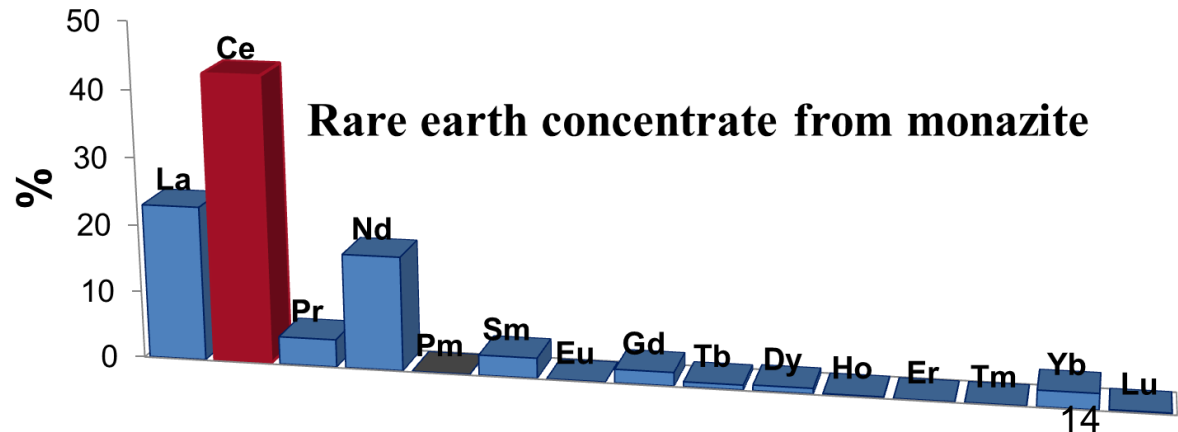
- La, Ce, Pr, Nd, ... Yb, Lu (lanthanides) + Y, Sc
- *f* – group elements
- more abundant than Au, Ag, Hg, Bi, Cd, ...
- equally abundant as Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, ...
- oxidation state Ln(III), exceptions Ce(IV), Eu(II)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H	He											B	C	N	O	F	Ne	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

Inner Transition Elements

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

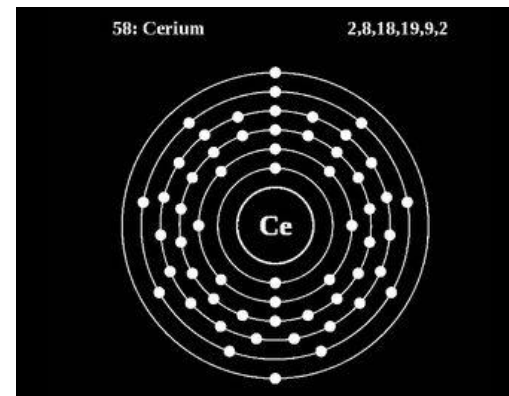
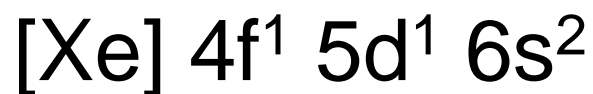
Lanthanides  
Actinides



# Cerium

discovered 1803

electronic structure



Inner *f* orbital shielded by outer valence orbitals, not participate in chemical bonding. Energy differences are very small.

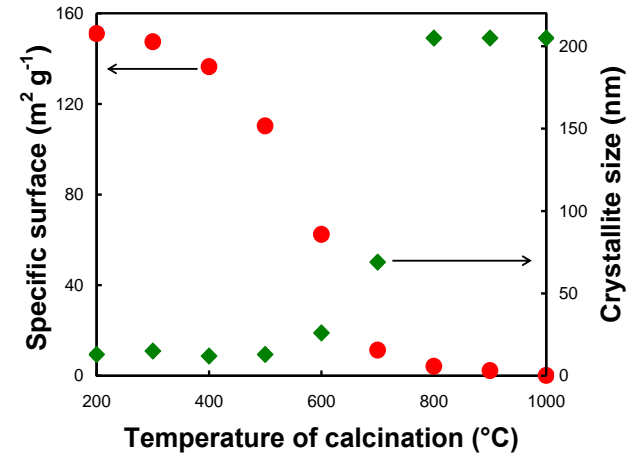
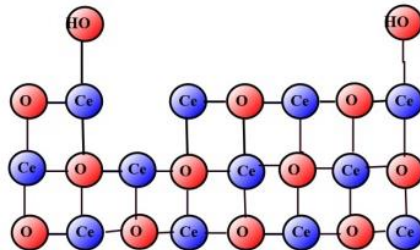
Easy switching between Ce(III) and Ce(IV) oxidation states.

Traditional applications: alloys, mischmetal, ferrocium (flint spark lighter)  
1853 – first application as pharmaceutical

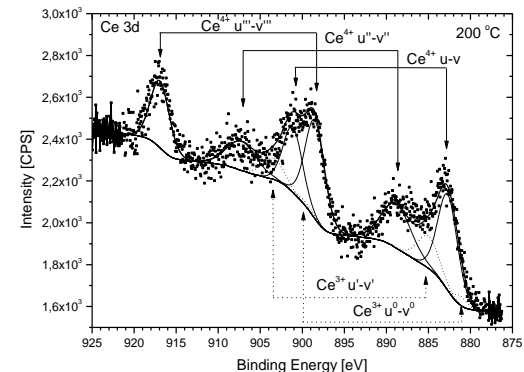
# Cerium oxide

## Main characteristics:

- morphology, particle size
- surface area
- crystallinity
- acidity/basicity
- functional groups
- (non)stoichiometry



## XPS analysis





# CeO<sub>2</sub> applications

## Conventional:

- catalysis (3-way cat.)
- solar cells
- oxygen storage
- glass clarifying
- glass polishing (CMP)

## Emerging:

- reactive sorbent
- cancer therapy
- neurodegenerative diseases therapy
- dephosphorylation (nanozyme)

Emerging applications of cerium oxide are related usually to its nanocrystalline forms - **nanoceria**

# Cer jako konvenční sorbent/koagulant

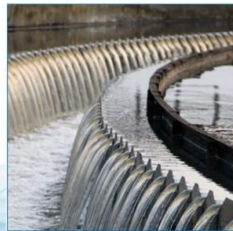
**Molycorp**

**sorb<sup>x</sup>**  
100

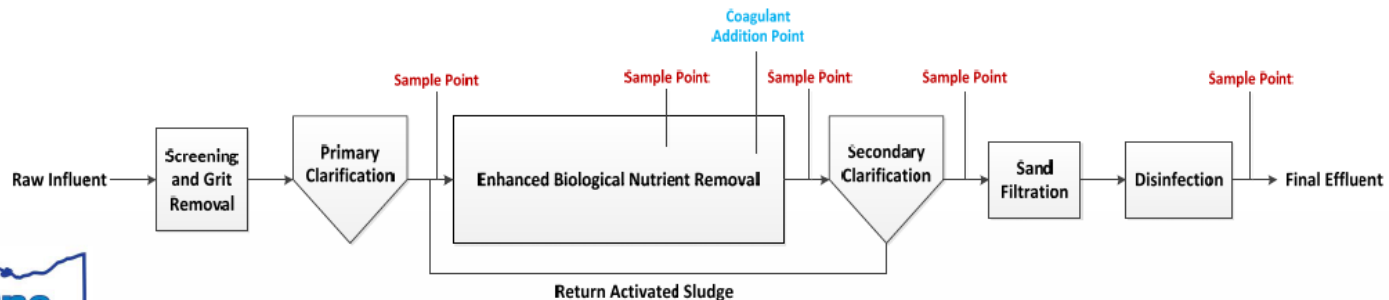
**New and Innovative Rare Earth Technology for Low-Level Phosphorus Removal**

Ohio One Water 2014

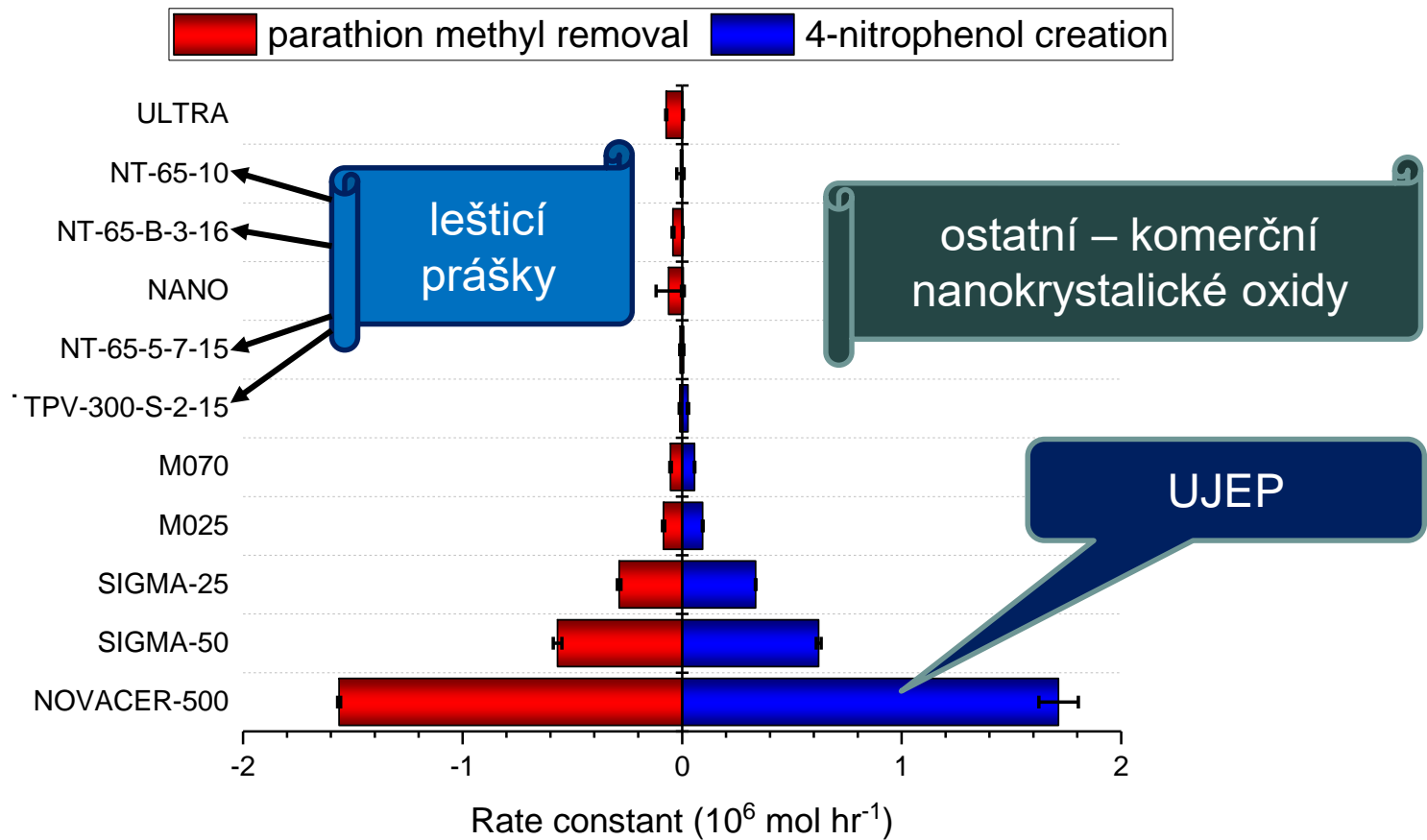
27 August 2014  
Joseph Lupo  
Molycorp, Inc.



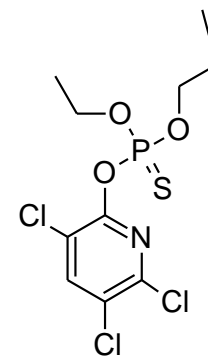
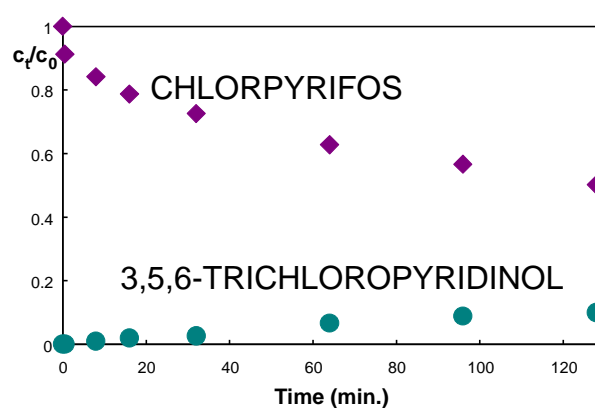
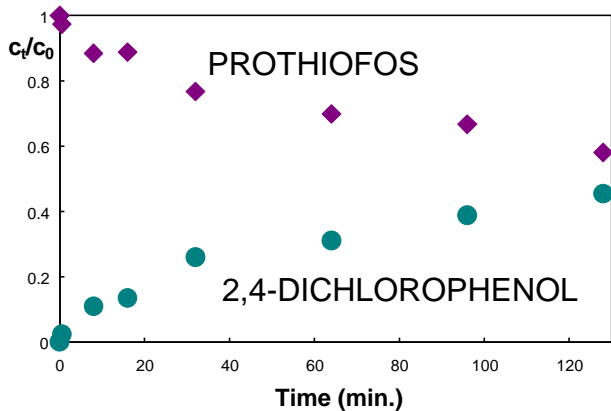
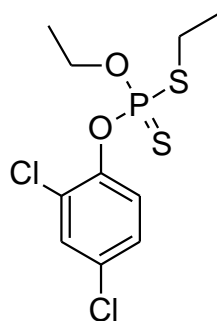
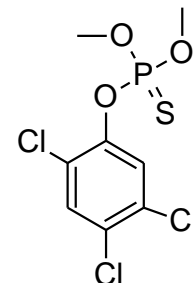
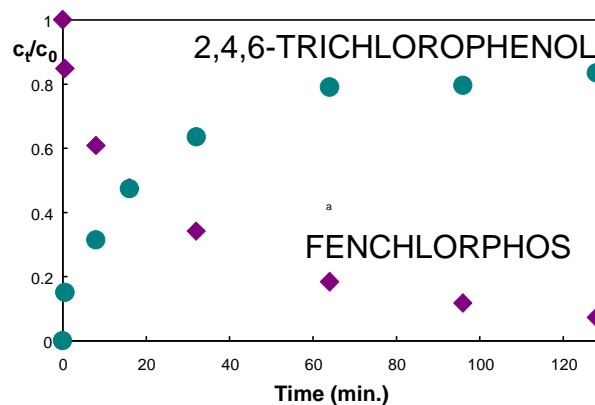
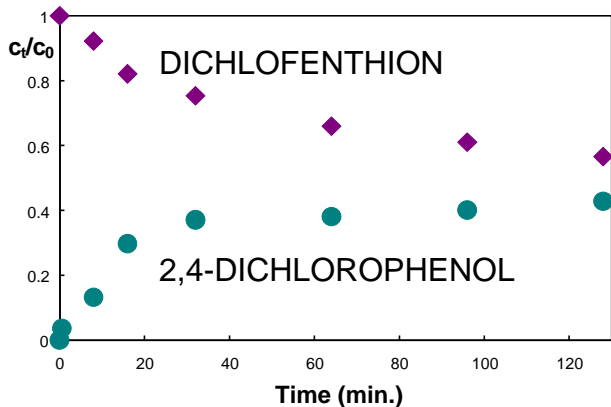
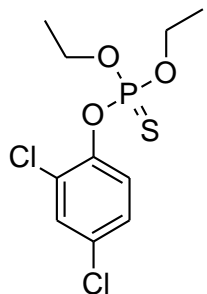
Potenciálně použitelné zejména pro odstraňování fosforu a arsenu



# Porovnání degradační účinnosti některých komerčních vzorků oxidu ceričitého

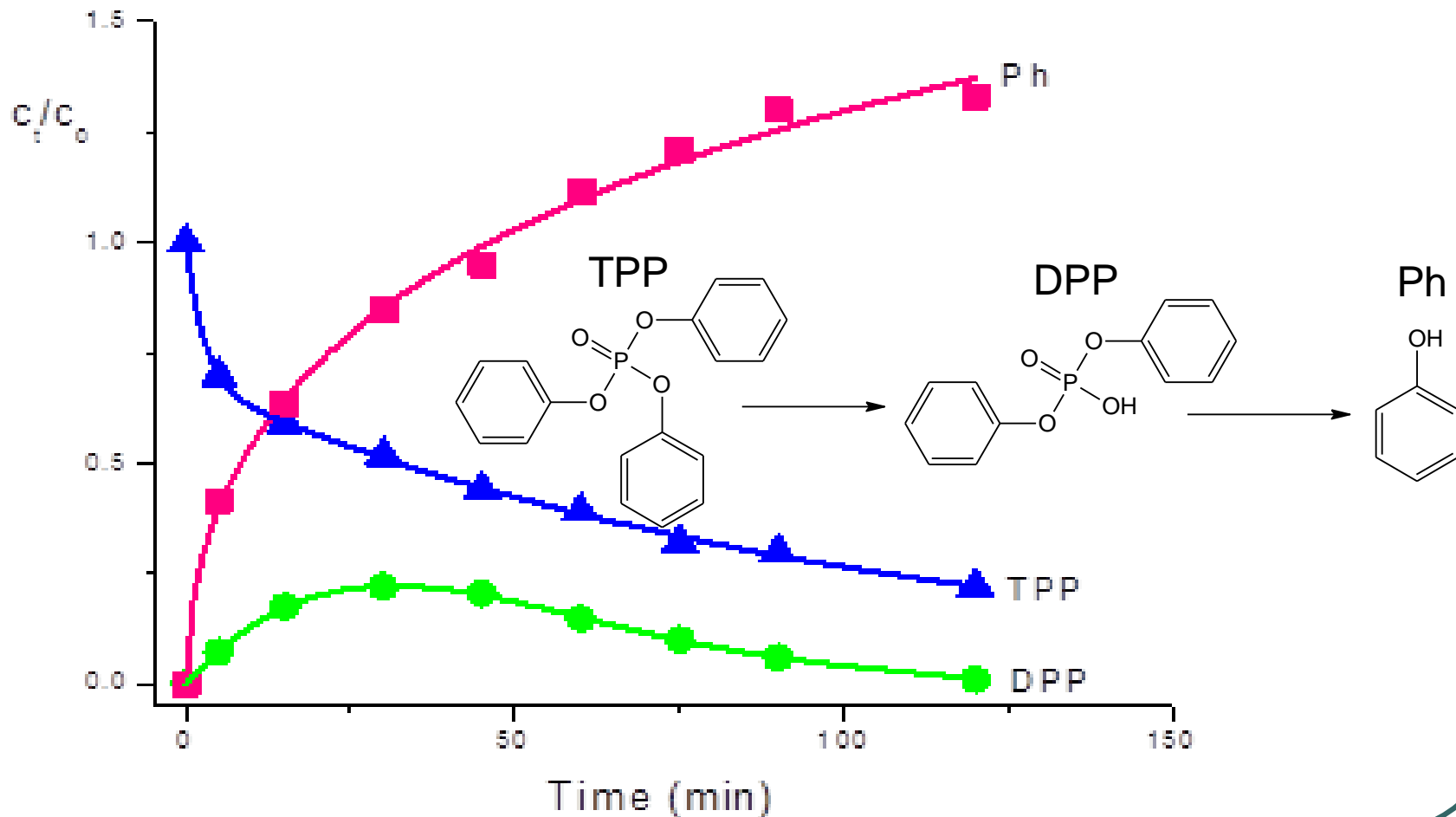


# Degradation of other pesticides



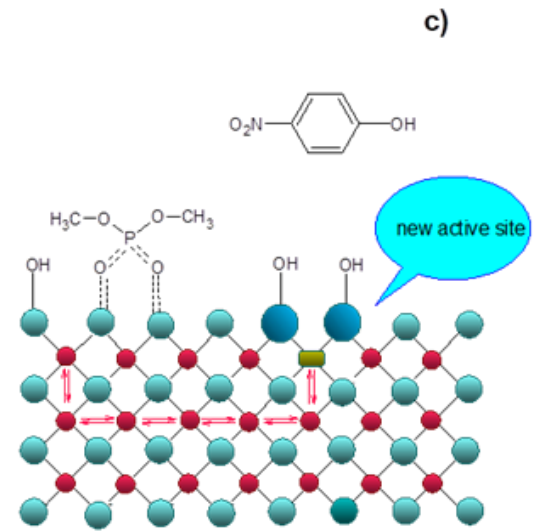
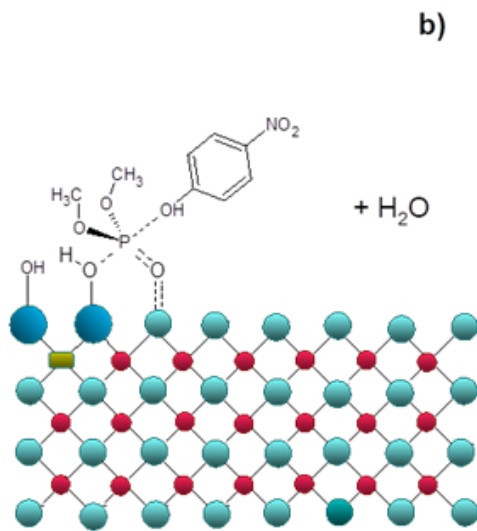
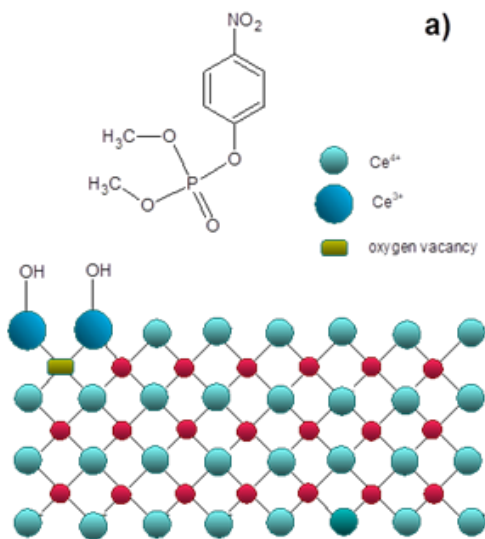
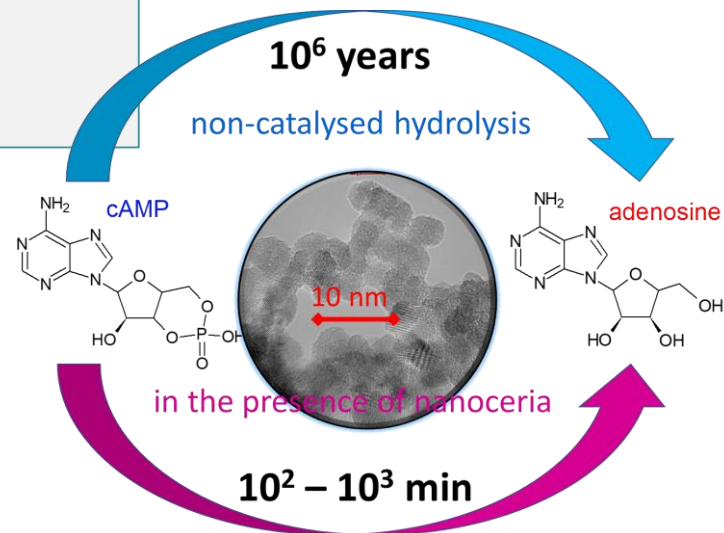
# Degradation of triphenyl phosphate

solvent: acetonitrile



# Mechanismus působení reaktivních sorbentů

- Redox switching
- Oxygen vacancy migration





**Děkuji za pozornost!**

