

Univerzitet u Novom Sadu

Tehnološki fakultet

**STRUKTURNA I KATALITIČKA SVOJSTVA
SINTETIČKIH, TERMIČKI AKTIVIRANIH
Mg-Al-Fe ANJONSKIH GLINA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mr Tatjana J. Vulić

Novi Sad, 2006.

*Ovaj rad posvećujem mojim roditeljima.
Hvala vam na beskrajnoj ljubavi i bezuslovnoj podršci.*

Zahvaljujem se mojoj dragoj mentorki **prof. dr Radmili Marinković-Nedućin**, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na nesebičnoj i svesrdnoj pomoći tokom mog profesionalnog usavršavanja. Iskreno joj se zahvaljujem na potsticanju prilikom konkurisanja za DAAD stipendiju i omogućavanju mog stručnog boravka u Nemačkoj. Svojim dragocenim sugestijama i konstruktivnim diskusijama pružila mi je veliku pomoć tokom izrade i pisanja ovog rada. Posebno joj se zahvaljujem na moralnoj podršci i osloncu koji mi je uvek pružala.

Ovom prilikom želim da se zahvalim **DAAD-u** (Nemačkoj službi za razmenu studenata) na materijalnoj podršci tokom mog stručnog boravka na Univerzitetu u Karlsruhe-u, Nemačka, u okviru 38-mog internacionalnog seminara za istraživanje i nauku iz oblasti hemijskog inženjerstva i tehničke i fizičke hemije, gde sam na Institutu za procesno i hemijsko inženjerstvo (Institut für Chemische Verfahrenstechnik) uradila veći deo eksperimenata obrađenih u ovoj disertaciji. Zahvaljujem DAAD-u na odličnom kursu koji mi je omogućio da savladam nemački jezik kao i organizatorima Internacionalnog seminara na uloženom trudu u približavanju i upoznavanju nemačke kulture.

Veliku zahvalnost dugujem **Dr.Ing. Andreasu Reitzmannu** koji je nadgledao moj eksperimentalni rad na Institutu za procesno i hemijsko inženjerstvo u Karlsruhe-u i svojim zahtevima, diskusijama i stručnim sugestijama uticao na oblikovanje moje naučne svesti. Andreas je uspeo da razbije predrasudu o hladnom nemačkom mentalitetu i učinio meni i mojoj porodici boravak u tuđini prijatnijim. Čast mi je što sam imala priliku da radim sa njim i što je ovaj poslovni kontakt prerastao u iskreno prijateljstvo.

Posebnu zahvalnost dugujem **Mađarskoj akademiji nauka**, pod čijim potkroviteljstvom je na Institutu za izotope i površinsku hemiju na Departmanu za katalizu i istraživanje radioaktivnih obeležavača (Institute for Isotope and Surface Chemistry, Department for Catalysis and Tracers Studies) urađena Moessbauer analiza. **Dr. Lazar Karoly**, šef Departmana za katalizu, je svojim detaljnim obrazloženjima i sugestijama uspeo da mi približi Moessbauer tehniku na čemu mu se iskreno zahvaljujem.

Želim da se zahvalim **prof.dr Erneu Kišu**, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći i sugestijama tokom pisanja. Posebno mu se zahvaljujem na pomoći prilikom obrade i diskusije rezultata vezanih za modifikovane katjonske gline.

Prof.dr Aleksandru Nikoliću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na učešću u komisiji i pomoći prilikom pisanja ove disertacije.

Takođe se zahvaljujem svim predmetnim nastavnicima **prof.dr Radmili Marinković-Nedućin**, **prof.dr Erneu Kišu**, **prof.dr Goranu Boškoviću** i **prof.dr Gizeli Lomić**, redovnim profesorima Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na razumevanju, dobroj volji i omogućavanju stručnog boravka u Nemačkoj, kao i na svojoj stručnoj pomoći koju su mi pružili.

Mileni Vračar, **Biljani Novković** i **Draganu Antonijeviću**, tehničkim saradnicima Laboratorije za Fizičku hemiju i katalizu, se zahvaljujem na nesebičnoj pomoći tokom mog rada u ovoj Laboratoriji.

Dipl.inž. Milici Hadnađev se zahvaljujem na stručnoj saradnji i vedrom duhu.

Zahvaljujem se **Frau Danuti Schymczyk**, tehničkom saradniku sa Instituta za procesno i hemijsko inženjerstvo u Karlsruhe-u, na toplom dočeku i velikoj pomoći pri eksperimentalnom radu tokom mog boravka u Nemačkoj.

Mojim momcima, **Aljoši** i **Saši**, veliko hvala na podršci i razumevanju. **Bakama** i **dekama** hvala što su brinuli o unuku dok je mama radila doktorat.

Mnogo hvala svima onima koji su mi na bilo koji način pomogli, a nisam ih lično pomenula.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska publikacija

Tip zapisa:

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Doktorska disertacija

Autor:

AU

Tatjana J. Vulić

Mentor:

MN

Prof. dr Radmila Marinković-Nedučin

Naslov rada:

NR

**Strukturna i katalitička svojstva sintetičkih,
termički aktiviranih Mg-Al-Fe anjonskih glina**

Jezik publikacije:

JP

Srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JI

Srpski / Engleski

Zemlja publikovanja:

ZP

Srbija

Uže geografsko područje:

UGP

Vojvodina

Godina:

GO

2006

Izdavač:

IZ

Autorski reprint

Mesto i adresa:

MA

21000 Novi Sad, Srbija
Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:

(broj poglavlja / strana / literaturnih citata / slika / tabela / jednačina)

FO 6 152 106 128 16 21

Naučna oblast:

NO Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina:

ND Kataliza

Predmetna odrednica / Ključna reč:

PO Dvostruki slojeviti hidroksidi, Mg-Al-Fe-LDH, anjonske gline, hidrotalcitima slični materijali, katalizatori na bazi LDH, Moessbauer analiza, TPR analiza, otklanjanje N₂O

UDK

66.097.4:661.183.5:66.017

Čuva se:

ČU U Biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Važna napomena:

VN

Izvod / abstrakt:

IA

Ispitivani su dvostruki slojeviti hidroksidi, LDH i mešoviti oksidi nastali njihovom razgradnjom, sa različitim sadržajem Mg-Al-Fe i proširenom supstitucijom aluminijuma. Koprecipitacione metode male i velike prezasićenosti odabrane su za sintezu LDH opšte formule $[Mg_{1-x}M(III)_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$, gde M(III) predstavlja Al i/ili Fe, a x udeo trovalentnih anjona, $x = M(III) / [M(II) + M(III)]$, variran u intervalu $0,15 < x < 0,7$. Katalizatori na bazi mešovitih oksida sa gvožđem pogodni za upotrebu u redoks reakcijama, formirani su nakon termičke aktivacije - razlaganja LDH. Izvršena je karakterizacija mešovitih oksida nastalih iz LDH, kao i netretiranih LDH, ispitivanjem kristalne strukture (XRD), termičke stabilnosti (TG-DTA), teksture (adsorpcija N₂), redoks (H₂ TPR) i kiselo-baznih karakteristika (NH₃ TPD), a utvrđena je i priroda prisutnih vrsta gvožđa (Moessbauer spektroskopija). Pokazano je kako metoda pripreme i obim supstitucije M(III) jona utiču na strukturne, površinske i redoks karakteristike LDH i njihovih mešovitih oksida u korelaciji sa katalitičkim svojstvima u odabranim test reakcijama (razgradnja N₂O i redukcija sa NH₃). Utvrđeno je da na katalitičku aktivnost dominantno utiču redoks karakteristike i priroda vrste gvožđa u mešovitom oksidu, ali takođe i strukturne karakteristike polaznog LDH, pri čemu je površinska struktura aktivnih centara intervalentnog Fe²⁺-Fe³⁺ gvožđa ključna za redoks procese ispitivanih reakcija. Kod svih mešovitih oksida dobijenih iz LDH aktivni centri imaju relativno jednake jačine, dok razlike u katalitičkom ponašanju potiču od razlika u dostupnosti aktivnih centara. Najbolje performanse u katalitičkim reakcijama pokazali su uzorci sa najmanjom stabilnošću inicijalnih LDH kod kojih je količina supstituisanih M(III) jona bila blizu granice za inkorporaciju u LDH matricu ($x = 0,5$), a naročito uzorak sintetisan metodom velike prezasićenosti sa malom količinom dodatne Al(OH)₃ faze.

Datum prihvatanja teme od strane

Nastavno-naučnog veća:

DP 07.04.2004.

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(naučni stepen / ime i prezime / zvanje / fakultet)

KO

Predsednik:

Prof. dr Erne Kiš
redovni profesor
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član, mentor:

Prof. dr Radmila Marinković-Nedučin
redovni profesor
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član:

Prof. dr Aleksandar Nikolić
redovni profesor
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TEHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monographic publication

Type of record:

TR

Textual material, printed

Contents code:

CC

Ph.D. Thesis

Author:

AU

Tatjana J. Vulić

Mentor:

MN

Prof. Dr. Radmila Marinković-Nedućin

Title:

TI

**Structural and catalytic properties of synthetic,
thermally activated Mg-Al-Fe anionic clays**

Language of text:

LT

Serbian (Roman)

Language of abstract:

LS

Serbian (Roman) / English

Country of publication:

CP

Serbia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2006.

Publisher:

PB

Author reprint

Publ. Place:

PL

21000 Novi Sad, Serbia
Bulevar Cara Lazara 1

Accepted by the Scientific Board on:
ASB 07.04.2004.

Defended on:
DE

Thesis defended board:
(Degree / Names / Surname / Faculty)
DB

President: Prof. Dr. Erne Kiš
Full Professor
Faculty of Technology, Novi Sad

Member, mentor: Prof. Dr. Radmila Marinković-Nedučin
Full Professor
Faculty of Technology, Novi Sad

Member: Prof. Dr. Aleksandar Nikolić
Full Professor
Faculty of Sciences, Novi Sad

SADRŽAJ

1. UVOD I POSTAVKA PROBLEMA.....	4
2. TEORIJSKI DEO.....	6
2.1. PREGLED LITERATURE.....	6
2.1.1. LDH SA GVOŽĐEM.....	8
2.1.2. PRIMENA LDH U HETEROGENOJ KATALIZI.....	9
2.1.2.1. PRIMENA LDH U REAKCIJI RAZGRADNJE N ₂ O.....	9
2.1.2.2. PRIMENA LDH SA GVOŽĐEM.....	10
2.2. STRUKTURA I SASTAV LDH.....	11
2.2.1. PRIRODA M(II) I M(III) JONA.....	13
2.2.2. UDEO TROVALENTNIH METALA, <i>x</i>	13
2.2.3. PRIRODA MEĐUSLOJNOG ANJONA.....	13
2.2.4. KOLIČINA MEĐUSLOJNE VODE, <i>m</i>	14
2.3. SINTEZA LDH.....	15
2.3.1. METODE PRECIPITACIJE.....	15
2.3.1.1. METODA MALE PREZASIĆENOSTI.....	15
2.3.1.2. METODA VELIKE PREZASIĆENOSTI.....	16
2.3.1.3. TITRACIONE METODE.....	16
2.3.2. HIDROTERMALNI TRETMAN.....	16
2.3.3. METODE IZMENE ANJONA.....	16
2.3.4. SOL-GEL METODA.....	16
2.3.5. IZBOR METODA SINTEZE.....	16
2.4. TERMIČKA RAZGRADNJA LDH.....	18
2.4.1. STRUKTURA MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH TERMIČKOM RAZGRADNJOM LDH.....	19
2.4.2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH TERMIČKOM RAZGRADNJOM LDH.....	20
2.4.2.1. SPECIFIČNA POVRŠINA.....	20
2.4.2.2. RASPODELA KATJONA.....	20
2.4.2.3. TERMIČKA OTPORNOST.....	20
2.4.2.4. PARAKRISTALIČNOST.....	20
2.4.2.5. KISELO-BAZNE I REDOKS KARAKTERISTIKE.....	21
2.4.2.6. EFEKAT PAMĆENJA.....	21
2.5. PRIMENA TERMIČKI AKTIVIRANIH LDH.....	22
2.5.1. PRIMENA LDH U KATALIZI.....	22
2.5.1.1. BAZNA KATALIZA.....	22
2.5.1.2. REDOKS KATALIZA.....	22
2.5.1.3. NOSAČI ZIEGLER-NATTA KATALIZATORA.....	23
2.6. KATALITIČKI TEST.....	24
2.6.1. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA.....	25
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	27
3.1. SINTEZA LDH.....	27
3.1.1. METODA VELIKE PREZASIĆENOSTI (HS).....	27
3.1.2. METODA MALE PREZASIĆENOSTI (LS).....	27

3.1.3.	IMPREGNACIJA GVOŽDEM	28
3.1.4.	SASTAV I OZNAČAVANJE SINTETISANIH UZORAKA.....	28
3.2.	METODE KARAKTERIZACIJE.....	30
3.2.1.	XRD ANALIZA.....	30
3.2.2.	SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)	30
3.2.3.	NISKOTEMPERATURNNA ADSORPCIJA AZOTA	30
3.2.4.	TERMIJSKA ANALIZA	30
3.2.5.	TEMPERATURNNO PROGRAMIRANA REDUKCIJA (TPR).....	31
3.2.6.	TEMPERATURNNO PROGRAMIRANA DESORPCIJA (TPD).....	31
3.2.7.	FOTOELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (XPS).....	31
3.2.8.	MOESSBAUER SPEKTROSKOPIJA	31
3.3.	KATALITIČKE TEST REAKCIJE	32
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	34
4.1.	XRD ANALIZA SINTETISANIH UZORAKA	34
4.1.1.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU	34
4.1.2.	STRUKTURNI PARAMETRI SINTETISANIH UZORAKA	37
4.1.3.	UTICAJ METODE SINTEZE NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU	40
4.1.4.	UTICAJ GVOŽDA NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU	45
4.2.	TERMIJSKA ANALIZA.....	49
4.2.1.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE	50
4.2.1.1.	HS UZORCI SA RAZLIČITIM SADRŽAJEM M(III) JONA.....	51
4.2.1.2.	LS UZORCI SA RAZLIČITIM SADRŽAJEM M(III) JONA	53
4.2.2.	UTICAJ METODE SINTEZE NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA ISTOG HEMIJSKOG SASTAVA	54
4.2.3.	UTICAJ GVOŽDA NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA.....	56
4.3.	FORMIRANJE MEŠOVITIH OKSIDA – KALCINACIJA	59
4.4.	EFEKAT PAMĆENJA	63
4.5.	XRD ANALIZA MEŠOVITIH OKSIDA	65
4.5.1.	UTICAJ METODE SINTEZE NA KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU KALCINISANIH UZORAKA.....	67
4.5.2.	UTICAJ PRIRODE M(III) JONA NA KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU KALCINISANIH UZORAKA.....	69
4.6.	MORFOLOGIJA	71
4.6.1.	UTICAJ METODE SINTEZE NA MORFOLOGIJU	72
4.6.2.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU	73
4.6.2.1.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU LS UZORAKA	73
4.6.2.2.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU HS UZORAKA	76
4.6.3.	UTICAJ SADRŽAJA GVOŽDA NA MORFOLOGIJU	76
4.6.3.1.	UTICAJ MALE KOLIČINE GVOŽDA (5 mol%).....	76
4.6.3.2.	UTICAJ PRIRODE M(III) JONA.....	76
4.7.	TEKSTURA.....	83
4.7.1.	UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA TEKSTURU	83
4.7.1.1.	SPECIFIČNA POVRŠNA	84
4.7.2.	UTICAJ METODE SINTEZE NA TEKSTURU	86

4.7.3. UTICAJ GVOŽDA NA TEKSTURU	90
4.8. KISELO-BAZNE KARAKTERISTIKE.....	94
4.8.1. ODREĐIVANJE KISELOSTI TPD METODOM.....	94
4.8.2. KOLIČINA I JAČINA KISELIH CENTARA	96
4.8.3. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA KISELOST UZORAKA.....	98
4.8.4. UTICAJ METODE SINTEZE NA KISELOST	99
4.8.5. UTICAJ GVOŽDA NA KISELOST	100
4.9. XPS ANALIZA.....	102
4.10. ANALIZA GVOŽDA MOESSBAUER SPEKTROSKOPIJOM	107
4.10.1. MOESSBAUER ANALIZA SINTETISANIH UZORAKA	108
4.10.2. MOESSBAUER ANALIZA KALCINISANIH UZORAKA.....	109
4.10.3. MOESSBAUER ANALIZA UZORAKA TRETIRANIH SA CO.....	110
4.11. REDUKCIONO-OKSIDACIONE (REDOKS) KARAKTERISTIKE	114
4.11.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA REDOKS KARAKTERISTIKE.....	116
4.12. REAKCIJA RAZGRADNJE N₂O.....	119
4.12.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA KONVERZIJU U REAKCIJI RAZGRADNJE N ₂ O	121
4.12.2. KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJE RAZGRADNJE N ₂ O	122
4.12.3. POREĐENJE KATALITIČKE AKTIVNOSTI MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH IZ LDH SA KOMERCIJALNIM ZEOLITNIM KATALIZATOROM - Fe-ZSM5 U REAKCIJI RAZGRADNJE N ₂ O	122
4.13. REAKCIJA SELEKTIVNE REDUKCIJE N₂O AMONIJAKOM.....	125
4.13.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA AKTIVNOST U REAKCIJI REDUKCIJE N ₂ O POMOĆU NH ₃	127
4.13.2. KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJE REDUKCIJE N ₂ O AMONIJAKOM	128
4.13.3. TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA NAKON UPOTREBE	132
4.14. POREĐENJE KATALITIČKE AKTIVNOSTI ANJONSKIH I MODIFIKOVANIH KATJONSKIH GLINA U REAKCIJI RAZGRADNJE I REDUKCIJE N₂O AMONIJAKOM.....	134
4.15. ZAVRŠNA RAZMATRANJA	139
4.15.1. XRD ANALIZA.....	139
4.15.2. TERMIJSKA ANALIZA	139
4.15.3. MORFOLOGIJA.....	139
4.15.4. TEKSTURA.....	139
4.15.5. KISELO-BAZNE KARAKTERISTIKE	140
4.15.6. XPS ANALIZA.....	140
4.15.7. MOESSBAUER ANALIZA	140
4.15.8. TPR ANALIZA.....	141
4.15.9. RAZGRADNJA N ₂ O	141
4.15.10. SELEKTIVNA REDUKCIJA N ₂ O AMONIJAKOM	141
4.15.11. POREĐENJE ANJONSKIH I KATJONSKIH GLINA	142
5. ZAKLJUČAK.....	143
6. LITERATURA.....	145
KRATKA BIOGRAFIJA KANDIDATA.....	150

1. UVOD I POSTAVKA PROBLEMA

Anjonske gline predstavljaju grupu prirodnih i sintetičkih materijala koji se u osnovi mogu definisati kao mešoviti hidroksidi metala sa slojevitom strukturom. U literaturi se ovi materijali navode i kao dvostruki slojeviti hidroksidi (*eng. layered double hydroxide - LDH*) ili materijali slični hidrotalcitu, reprezentativnom i najviše ispitanom prirodnom mineralu ove grupe. Anjonske gline imaju veoma široku primenu kao jonoizmenjivači, adsorbensi, katalizatori i prekursori katalizatora [1], pa su ispitivanja u oblasti sinteze i karakterizacije novih materijala ovog tipa, programiranih osobina za određene namene, aktuelna i bitna i u teorijskom i praktičnom smislu. To se posebno odnosi na nove oblasti katalitičke primene termički aktiviranih anjonskih glina, kao materijala čija se strukturna i katalitička svojstva mogu projektovati na nano-nivou izborom sastava i metode sinteze, uz dobijanje relativno jeftinih i termički stabilnih katalizatora pogodne teksture primenljivih u brojnim procesima.

Raznovrsnost primene slojevitih hidroksida potiče od mogućnosti variranja sastava i prirode gradivnih metala i pokretljivosti međuslojnih anjona i molekula vode, što objašnjava veliki jonoizmenjivački i adsorpcioni kapacitet ovakve strukture. Termičkom razgradnjom ovih hidroksida dobijaju se mešoviti oksidi, homogene strukture na atomskom nivou, visoke termičke stabilnosti i razvijene površine, sa specifičnim kiselo-baznim i/ili redoks karakteristikama značajnim za katalitičku primenu. Zbog toga su i ispitivanja termički aktiviranih anjonskih glina usmerena dominantno na katalitičku primenu ovih materijala, oslanjajući se na naučna saznanja o strukturnim svojstvima LDH i njihovih oksida prilikom projektovanja novih materijala.

I pored brojnih rezultata istraživanja objavljenih poslednjih desetak godina, od kojih su citirana samo odabrana, mnoga područja su još uvek otvorena, posebno u domenu razjašnjenja kompleksnih uticaja strukturnih i teksturalnih svojstava formiranih odabranim postupkom sinteze i aktivacije na katalitička svojstva novih LDH materijala.

Gotovo sva dosadašnja ispitivanja slojevitih hidroksida i njihovih mešoviti oksida rađena su na "čistim" sistemima u kojima je prisutna samo jedna faza, faza LDH, sa relativno uskim opsegom varijacije odnosa dvovalentnih i trovalentnih metala. Prisustvo većih količina trovalentnih metala od mogućnosti inkorporacije u LDH strukturu prilikom sinteze, dovodi do formiranja LDH uz obrazovanje dodatnih hidroksida određenog metala, na primer aluminijum-hidroksida. Uticaj ovakvih primesa na katalitičku aktivnost novonastalih materijala nije do sada ispitivan te su i podaci o kompleksnom uticaju strukturnih promena na kiselo-bazne i redoks karakteristike oskudni. Zbog toga je ovaj rad usmeren na istraživanje uticaja strukturnih, teksturalnih, redoks i termičkih svojstava mešoviti oksida nastalih termičkom razgradnjom LDH sintetisanih u širokom opsegu odnosa dvovalentnih i trovalentnih metala na katalitička svojstva ispitana u odabranim test-reakcijama. Variranjem postupka sinteze i sastava gradivnih metala projektovane su različite karakteristike slojevitih hidroksida i ispitana je mogućnost njihove primene kao prekursora katalizatora na bazi mešoviti oksida sa visoko dispergovanom aktivnom supstancom u redoks procesima.

Dvostruki slojeviti hidroksidi magnezijuma i aluminijuma, Mg-Al-LDH, odabrani su kao osnova za predviđena ispitivanja čije su strukturne i teksturalne karakteristike ispitane savremenim instrumentalnim metodama. Osnovna struktura Mg-Al-LDH je modifikovana uvođenjem gvožđa kao alternativnog trovalentnog metala. Izbor ovog metala zasnovan je na činjenici da se gvožđe primenjuje kao aktivan metal u klasičnim katalitičkim redoks reakcijama, pa je pretpostavljeno da ugradnja ovog metala u osnovnu hidrotalcitnu strukturu može da uslovi formiranje specifičnih aktivnih centara, uz istovremeno postizanje potrebnih termičkih i teksturalnih svojstava neophodnih za katalitičke namene, te ova ispitivanja

istovremeno doprinose novim naučnim saznanjima u području nano-arhitekture i dizajna materijala specifičnih katalitičkih osobina.

Kao test reakcije u ispitivanju katalitičkih svojstava odabrana je reakcija direktne razgradnje azot(I)-oksida, N_2O i reakcija redukcije N_2O u gasovitoj fazi pogodnim redukcionim sredstvom - amonijakom. Pošto je ustanovljeno da N_2O doprinosi razaranju ozona u stratosferi i da dovodi do efekta staklene bašte, katalitički procesi razgradnje i redukcije, kao i reakcije parcijalne oksidacije sa N_2O kao reaktantom su izuzetno interesantno područje u prečišćavanju otpadnih gasova industrije.

Razgradnja N_2O na azot i kiseonik je do sada ispitivana na velikom broju različitih katalizatora, kao što su oksidi metala, mešoviti metalni oksidi i zeoliti sa izmenjenim metalima, gde su se kao najuspešniji pokazali zeoliti sa izmenjenim jonima prelaznih metala, naročito sa gvožđem. Polazeći od ovih saznanja, sintetisani su slojeviti hidroksidi sa sadržajem gvožđa bliskim onim kod aktivnih zeolitnih katalizatora, uz hipotezu da pravilan izbor sastava i metode sinteze vodi formiranju LDH čijom termičkom razgradnjom nastaju mešoviti oksidi sa visoko dispergovanim gvožđem zadovoljavajuće katalitičke aktivnosti i efikasnosti u reakcijama otklanjanj N_2O , koji zbog relativno jednostavne sinteze i dobre termičke stabilnosti mogu da konkurišu zeolitnim katalizatorima. Odnos M(III)/M(II) jona variran je van opsega pogodnog za sintezu jednofaznih LDH. Razlog za izbor "proširene" substitucije M(III) jona su potencijalno pozitivne karakteristike takvih sistema u katalitičkim procesima kao što su poseban kontakt, interakcije i deformacije u strukturi dve ili više oksidnih komponenti.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. PREGLED LITERATURE

Anjonske gline, za razliku od katjonskih, nisu tako rasprostranjene u prirodi i u literaturi se veoma često nazivaju, prema svom prirodnom predstavniku - mineralu hidrotalcitu, hidrotalcitima slični materijali (*eng. hydrotalcite like materials*). Hidrotalcit je mineral koji se lako može zdrobiti u beli prah, sličan talku i predstavlja hidroksi-karbonat magnezijuma i aluminijuma. Otkriven je u Švedskoj oko 1824. godine i pojavljuje se u prirodi u slojevitim, izuvijanim, čvrsto spojenim ravnima i/ili u vlaknastim masama. U isto vreme kada je otkriven hidrotalcit, pronađen je još jedan mešoviti hidroksi-karbonat magnezijuma i gvožđa, nazvan piroaurit, za koji je kasnije utvrđena izostruktornost sa hidrotalcitom i drugima sličnim mineralima sa različitim metalima, koji ispoljavaju veoma slične karakteristike. Prvu tačnu formulu hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$) dao je 1915. godine E. Manasse. Ovaj naučnik je takođe prvi istakao esencijalnu ulogu karbonatnih jona kod ovakvog strukturnog tipa, jer je pre toga vladalo mišljenje da su ova jedinjenja mešoviti hidroksidi [1].

Usled nedostatka adekvatnih kristalografskih podataka 1942. godine Fritknecht je pretpostavio da se slojevita struktura hidrotalcita sastoji iz naizmenično povezanih slojeva magnezijum-hidroksida sa slojevima aluminijum-hidroksida. Dosta vremena je prošlo dok Allmann i Taylor krajem šezdesetih godina dvadesetog veka nisu XRD analizom monokristala potvrdili da su oba katjona lokalizovana u istom sloju, dok se karbonatni joni i voda nalaze u međusloju [1]. Zbog svoje slojevite strukture, ovi materijali se takođe nazivaju i dvostruki slojeviti hidroksidi, LDH.

Prvi patent u kojem se navode hidrotalcitima slični materijali dobijeni precipitacijom kao veoma dobri prekursori katalizatora za hidrogenaciju objavljen je 1970. godine [1]. Jedan od prvih naučnika koji je sedamdesetih i osamdesetih godina dvadesetog veka počeo ozbiljnije da ispituje ove materijale i korelacije između sastava, strukture, kiselo-baznih karakteristika ovih materijala i katalitičkog ponašanja, bio je Miyata [2, 3, 4]. Njegovi rezultati ispitivanja različitih Mg/Al, Ni/Al i Zn/Al slojevitih hidroksida u domenu sinteze i karakterizacije, podstakli su brojna ispitivanja LDH. Istraživanja su najvećim delom usmerena na karakterizaciju LDH, u smislu utvrđivanja uticaja kvalitativnog i kvantitativnog sastava metala u osnovnom sloju i međuslojnih anjona na strukturu, adsorpcione i jonoizmenjivačke karakteristike ovih materijala.

Osamdesetih godina Reichle primećuje da mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom slojevitih hidroksida, takozvane termički aktivirane, sintetičke, anjonske gline, imaju posebne karakteristike poželjne za katalitičku primenu. Ispitivao je sintezu LDH sa različitim M(II) i M(III) metalima (M(II): Mg, Ni, Co, Zn, Cu i kao M(III): Al, Cr, Fe, Sc) i različitim M(II)/M(III) odnosima [5], prirodu termičke razgradnje LDH i njen uticaj na karakteristike novonastalih mešoviti oksida [6] kao i primenu ovakvih mešoviti oksida kao katalizatora u reakcijama oligomerizacije acetona i vodonik - deuterijum izmene u acetonu i toluenu [7].

Sato *et al.* su ispitivali fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih LDH i njihovih mešoviti oksida sa Mg, Ni i Co kao M(II) jonima i Al i Fe kao M(III) jonima, limit inkorporacije M(III) metala u matricu LDH i sposobnost rekonstrukcije LDH strukture nakon termičke razgradnje [8].

Jedan od prvih preglednih radova koji pokušava da objedini postojeće literaturne navode iz oblasti sinteze, karakterizacije, potencijalne primene i mogućnosti pilarenja LDH

(umetanja većih kompleksa anjona u međusloj) objavili su 1988. godine Cerrado *et al.* [9]. Međutim najopsežniji i detaljniji pregledni rad u oblasti pripreme, karakterizacije i primene LDH objavila je 1991. godine grupa naučnika iz Italije, Cavani *et al.* [1]. Ovaj pregledni rad je postao temelj za buduća istraživanja LDH. Cavani *et al.* ističu kako LDH predstavljaju odličan primer "naučne" pripreme katalizatora jer pokazuju kako je preciznom kombinacijom optimalnog sastava, prirode i količine promotora, uslova precipitacije, tipa reagensa, starenja i ispiranja taloga, odabirom hidrotermalnog tretmana, sušenjem, kalcinisanjem i aktivacijom, moguće izbeći nehomogenost nastalih materijala i projektovati nove materijale sa različitim karakteristikama. Ovi materijali se većinom primenjuju nakon termičke razgradnje - aktivacije, a najinteresantnije karakteristike ovako dobijenih mešoviti oksida su: velika specifična površina; bazne karakteristike; formiranje termički stabilnih, homogenih mešoviti oksida veoma male veličine kristala i "efekat pamćenja" (*eng. memory effect*) koji omogućuje rekonstrukciju originalne slojevite strukture nakon kontakta produkata termičkog tretmana sa vodenim rastvorima koji sadrže različite anjone.

Velika specifična površina, bazne karakteristike i homogenost nastalih oksida čine ove materijale pogodnim za primenu u oblasti heterogene katalize (hidrogenacija, reforming, bazna kataliza, nosači katalizatora), dok ih velika specifična površina, bazne karakteristike i efekat pamćenja čine pogodnima za otklanjanje jona hlora i prečišćavanje voda koje sadrže otpadne organske i neorganske anjone [1].

Navedene karakteristike mešoviti oksida dobijenih iz LDH uslovile su i različite pravce u ispitivanju ovih materijala u poslednjih petnaestak godina. Mogućnost projektovanja LDH sa različitim karakteristikama variranjem različitih anjona, M(II), M(III) metala kao i njihovih različitih odnosa prilikom sinteze rezultovala je velikim brojem radova koji se bave uspešnom sintezom LDH i njihovom karakterizacijom [10, 11, 12, 13]. Pored velikog broja radova objavljenih na temu sinteze LDH i mogućnosti velikog broja različitih sastava i metal-anjon kombinacija, do objavljivanja preglednog rada Bravo-Suarez *et al.* [14] nije postojalo praktično uputstvo za sinteze LDH materijala sa specifičnim, željenim osobinama. Bravo-Suarez *et al.* su u ovom radu koristeći termodinamički prilaz, promene standardne molarne Gibbs-ove energije reakcija sinteze i rastvorljivosti LDH uz veliki broj podataka za dvovalentne i trovalentne metale koji grade LDH strukture, razvili model za predviđanje dobijanja različitih LDH materijala sa zadovoljavajućom tačnošću teorijskih podataka u poređenju sa eksperimentalnim.

Postoje mnogobrojni radovi koji se bave ispitivanjem termičkih karakteristika i razgradnje LDH [10, 15, 16, 17, 18, 19], od kojih se posebno izdvaja rad Belloto *et al.* [20] koji detaljno objašnjava mehanizam razgradnje LDH i nastanak mešoviti oksida.

Kiselo-bazne karakteristike LDH i mogućnost njihovog projektovanja prilikom sinteze predstavljaju predmet opsežnih istraživanja. Najviše i najdetaljnije su ispitane kiselo-bazne karakteristike Mg-Al-LDH [11, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 26], ali su ispitivani i drugi sistemi kao što su: Co-Al-LDH [23], Ni-Al-LDH [24], Mg-Cr, Mg-Fe, Cu-Al, Ni-Al, Zn-Al i Co-Al-LDH [25], Mg-Ni-Al-LDH [26], Mg-Al-Zr, Ni-Al-Zr, i Zn-Al-Zr-LDH [13] i Mg-Cu-Al-LDH [27]. LDH u svom osnovnom hidroksidnom obliku takođe pokazuju aktivnost u nekim baznim katalitičkim reakcijama. Mg-Al-Mo-LDH je pokazao značajnu aktivnost u reakciji generisanja singlet molekularnog kiseonika ($^1\text{O}_2$) iz vodonik-peroksida [28], dok su mešoviti oksidi dobijeni termičkom razgradnjom LDH ispitivani u nekoliko baznih katalitičkih reakcija: Mg-Al-oksidi u reakciji konverzije etanola [22], Mg-Al, Ni-Al i Co-Al oksidi u reakciji kondenzacije formaldehida i acetaldehida [23] i Mg-Cu-Al oksidi u reakciji konverzije cikloheksanola [26].

Efekat pamćenja slojevite LDH strukture nakon termičke razgradnje i sadržaj katjona nakon rekristalizacije Mg-Al mešoviti oksida ispitivali su Stanimirova *et al.* [29]. Zaključili

su da nasuprot dotada uvreženom verovanju da je efekat pamćenja topotaktički proces, regeneracija LDH iz Mg-Al mešoviti oksida predstavlja mehanizam rastvaranja oksida i rekristalizacije LDH. Wong *et al.* [30] su predložili dodavanje Li-Al-LDH organskim prevlakama koji bi zbog osobine efekta pamćenja mogli da budu pokazatelj rane degradacije prevlaka usled inkorporacije vode i na taj način omogućili rano otkrivanje korozije.

Vaccari je u svoja dva rada [31, 32] dao pregled pripremanja, katalitičkih karakteristika i primene katjonskih i anjonskih glina, kao i mogućnosti poboljšanja ovih materijala procesom pilarenja i katjonskih (*eng. pillared layered clays - PILC*) i anjonskih (*eng. pillared layered anionic clays - PILAC*) glina, čime se otvaraju nove mogućnosti primene ovih materijala. Leroux *et al.* [33] su izvršili sintezu i karakterizaciju nanokompozitnih materijala nastalih interkalacijom polimera u LDH i ustanovili da su ovi materijali termički stabilniji od samih LDH, što ih čini potencijalno primenljivim za usporavanje stvaranja plamena. Interkalaciju trikarboksimetilamin anjona kod Mg-Al-LDH ispitivali su Kaneyoshi *et al.* [34] u cilju korišćenja kalciniranih LDH za otklanjanje upravo trikarboksimetilamin anjona iz vode. Newman i Jones su ilustrovali mnogostranost LDH materijala kao podloge za formiranje supramolekularnih struktura jonskom izmenom anjona u međusloju, inkorporacijom različitih organskih molekula [35]. Na taj način omogućuje se uspešno kreiranje novih organsko-neorganskih hibrida sa mnoštvom privlačnih karakteristika poželjnih u različitim katalitičkim procesima.

2.1.1. LDH SA GVOŽDEM

Iako je u isto vreme kada je otkriven mineral hidrotalcit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$), pronađen i mešoviti hidroksi-karbonat magnezijuma i gvožđa ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5 H_2O$), nazvan piroaurit, ispitivanja vezana za sintezu i karakterizaciju Mg-Fe-LDH su mnogo manjeg obima nego u slučaju Mg-Al-LDH. Osamdesetih godina dvadesetog veka se pojavljuju radovi [5, 7, 8] koji se uglavnom bave klasičnom sintezom Mg-Fe-LDH koprecipitacijom i uticajem odnosa Mg/Fe na produkte sinteze kao i pilarenjem LDH heksacijanoferat(II) jonima, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [9]. Kannan *et al.* [36] su ispitivali sintezu Mg-M(III)-LDH (gde je M(III) = Al, Fe ili Cr) potpomognutu mikrotalasnim zračenjem i ustanovili da je na ovaj način moguće u daleko kraćem vremenskom periodu sintetisati LDH veće kristalčnosti nego primenom konvencionalnih koprecipitacionih metoda.

Redukcione karakteristike gvožđa u matrici LDH i njihovim mešovitim oksidima ispitivane su u više radova poslednjih godina [37, 38, 39, 40, 41]. 1995. godine, Rives *et al.* [37] su u svom radu dali smernice za primenu temperaturno programirane redukcije (TPR) pri karakterizaciji anjonskih glina koje sadrže reduktibilne katjone. Detaljno ispitivanje redukcionih karakteristika Mg-Fe i Mg-Fe-Al oksida nastalih iz LDH, koristeći kombinaciju TPR i *in situ* Moessbauer spektroskopije, objavili su Ge *et al.* [39] i ustanovili da veliki uticaj na proces redukcije u ovako kompleksnim oksidima ima formiranje različitih čvrstih rastvora, kao i da prisustvo aluminijuma u Mg-Fe-Al oksidima dovodi do smanjenja redukcionih karakteristika gvožđa.

Koch takođe u svom radu [42] iz 1998. godine primećuje da je, za razliku od ostalih strukturalno sličnih LDH materijala, nedovoljno istražena detaljna strukturalna LDH sa gvoždem. Koch je pomoću Moessbauer spektroskopije ispitao kristalnu strukturu, položaj katjona i morfologiju kristalita kod piroauritu sličnih materijala (Mg-Fe-LDH) i zelene rđe (gvožđe(II)gvožđe(III)hidroksi-sulfata ili karbonata), kao i kod LDH sa interkalisanim heksacijanoferat(II) jonima, $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Detaljnim ispitivanjem zelene rđe i njene strukture bavi se poslednjih godina u svojim radovima Genin *et al.* [43, 44]. Termičku razgradnju i efekat rekonstrukcije strukture u zavisnosti od količine Fe kod Mg-Fe-LDH ispitivali su Ferreira *et al.* [45].

Carja *et al.* su u nekoliko radova [46, 47, 48] ispitivali sintezu LDH kod kojih je jedan deo Mg supstituisan sa Fe(II), teksturalne karakteristike ovakvih LDH kao i njihovu primenu pri otklanjanju arsena iz vodenih rastvora.

2.1.2. PRIMENA LDH U HETEROGENOJ KATALIZI

Zbog navedenih karakteristika, naročito zbog mogućnosti variranja različitih M(II) i M(III) jona, mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom LDH postali su predmet brojnih istraživanja u oblasti heterogene katalize. Najčešće se sistemu Mg-Al-LDH dodaju različiti prelazni ili plemeniti metali da bi se inicirale različite kiselo-bazne i/ili redoks karakteristike poželjne u ispitivanim katalitičkim reakcijama.

Mg-Al-LDH kao prekursor za nosač katalizatora sa paladijumom pokazao se aktivan u reakciji jednostepene sinteze izobutylketona iz acetona [49] i u reakciji hidrogenacije fenola [50]. U reakciji parcijalne oksidacije metana do sinteznog gasa ispitivani su različiti mešoviti oksidi nastali iz Mg-Al-Rh-LDH i Mg-Al-Ru-LDH [51, 52] i iz Ni-Mg-Al-LDH [53]. Utvrđeno je da je preciznim projektovanjem odnosa Mg/Al moguće uticati na distribuciju nanočestica Rh i Ru, povećati aktivnost i postići veliku konverziju metana, dok je kod sistema sa niklom dobijena velika selektivnost ka sinteznom gasu i takođe utvrđena zavisnost između veličine Ni čestica i aktivnosti na koju najviše utiče temperatura kalcinacije.

Mešoviti oksidi Ni-Mg-Al i Mg-Mn-Al-LDH su ispitivani u reakciji katalitičkog sagorevanja metana, gde je sistem sa manganom pokazao manju aktivnost od sistema sa niklom [54]. U reakciji suvog reforminga metana u sintezni gas ispitivani su katalizatori na bazi mešovitih oksida dobijenih inkorporacijom nikla iz helata etilendiamintetraacetata $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ u međuslojeve Mg-Al-LDH [55]. Ovakav način sinteze rezultovao je katalizatorima vidno veće aktivnosti od katalizatora sintetisanih konvencionalnom koprecipitacijom, sol-gel metodom i primenom templata od celuloze.

Mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom Cu-Zn-Al-LDH uspešno su primenjeni u reakciji dobijanja vodonika parcijalnom oksidacijom metanola [56].

Rastući značaj istraživanja i primene LDH ogleda se i u činjenici da su 1998. i 2001. godine dva specijalna izdanja časopisa *Applied Clay Science* bila posvećena upravo slojevitim hidroksidima [57].

2.1.2.1. PRIMENA LDH U REAKCIJI RAZGRADNJE N_2O

Postoje brojni radovi koji se bave ispitivanjem katalitičke reakcije razgradnje N_2O sa mešovitim oksidima nastalim iz LDH sa različitim M(II) i M(III) jonima. Prvi patent objavila je 1994. godine grupa naučnika iz Indije (Kannan i Swamy) i SAD (Li, Armor i Braymer) [58]. Pomenuta grupa je takođe objavila i seriju radova koji se bave razgradnjom N_2O koristeći kalcinisane anjonske gline [59, 60, 61, 62]. Ispitivani su različiti sistemi: Co-Al-LDH, Co-Mg-Al-LDH, Co-Rh-Al-LDH, Ni-Al-LDH i Cu-Al-LDH u čistoj struji N_2O i u simuliranoj procesnoj struji sa različitim primesama. Katalizatori na bazi Co su se pokazali kao najbolji sa većom aktivnošću i stabilnošću od dotada korišćenih zeolitnih katalizatora Co-ZSM-5.

Druga grupa naučnika iz Italije Alini *et al.* je 2001. godine patentirala primenu kalciniranih Mg-Al-LDH sa plemenitim metalima (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir ili njihovim smešama) u reakciji razgradnje azot(I)-oksida [63, 64].

Japanska grupa naučnika Oi *et al.* je ispitala i poredila katalizatore na bazi Rh na različitim nosačima (ZnO, CeO₂, ZSM-5 i LDH) u reakciji razgradnje N_2O [65] i utvrdila najveću aktivnost kod Rh/ZnO katalizatora. Međutim, u njihovom sledećem radu [66] Zn-Al-

Rh-mešoviti oksidi dobijeni iz LDH pokazali su vidno bolju aktivnost u poređenju sa najboljim katalizatorom iz prethodnog rada.

Grupa naučnika iz Holandije Kapteijn *et al.* objavljuje 1996. godine pregledni rad [67] koji se bavi problematikom katalitičke razgradnje azot(I)-oksida i objedinjuje i poredi različite katalizatore korišćene u ove svrhe. Nakon toga ova grupa objavljuje nekoliko radova u kojima projektuje katalizatore na bazi mešovitih oksida dobijenih iz LDH sa različitim kombinacijama dvovalentnih (Co, Pd, Mg i Ni) i trovalentnih metala (Al, La, Rh)[68, 69, 70]. I druge naučne grupe se takođe bave ispitivanjem aktivnosti različitih prelaznih metala na različitim oksidnim nosačima i mešovitim oksidima nastalim razgradnjom Co-Al-LDH u reakciji razgradnje azot(I)-oksida [71].

Poslednjih godina, objavljeni su radovi koji se bave ispitivanjem kinetike reakcije razgradnje N₂O na različitim mešovitim oksidima dobijenim iz LDH. Kod Co-La-Al-LDH praćena je razgradnja N₂O bez prisustva drugih gasovitih primesa [72], kod sistema Co-Al-LDH praćen je i uticaj dodavanja kiseonika [73] i dodavanja CO [74] u reakcionu struju gasa, dok je kod sistema Co-Mn-LDH ispitivan uticaj prisustva kiseonika u reakcionoj struji [75].

2.1.2.2. PRIMENA LDH SA GVOŽĐEM

Shen *et al.* [40, 76] ispitivali su Mg-Fe okside nastale iz LDH, sposobnost redukcije Fe(III), njihove kiselo-bazne karakteristike i aktivnost u reakciji Fischer-Tropsch sinteze. Utvrdili su da prisustvo magnezijuma u mešovitom Mg-Fe oksidu smanjuje sposobnost redukcije, smanjuje broj i jačinu kiselih centara, povećava jačinu i broj baznih centara u poređenju sa Fe₂O₃ i dovodi do značajne konverzije CO (40%) u CO₂.

Sanchez-Valente *et al.* [77, 78] su ispitivali Mg-Fe okside nastale iz LDH u reakciji redukcije aromatičnih nitro jedinjenja pomoću hidrazin-hidrata. Ustanovili su visoku aktivnost i selektivnost ovakvih mešovitih oksida u selektivnoj redukciji nitro jedinjenja pri blagim uslovima. Otkrili su da faza odgovorna za aktivnost ovih katalizatora potiče od ferihidritne faze (gvožđe(III)hidroksi-oksido-tetrahidrat, Fe₅HO₈ · 4H₂O) koja je nakon sinteze dispergovana po površini LDH. Takođe su utvrdili da samo Fe(III) joni iz gvožđe(III)hidroksi-oksido-tetrahidrata mogu reverzibilno da se redukuju hidrazinom i zatim reoksiduju nitro jedinjenjem.

Auer *et al.* su u svom radu [79] pokazali da su Mg-Al-Fe-LDH u izvornom obliku, bez prethodnog termičkog tretmana, aktivni katalizatori pri redukciji nitroarena pomoću fenilhidrazina i hidrazin-hidrata.

Mg-Al-Fe mešoviti oksidi nastali iz LDH su uspešno primenjeni u dehidrogenaciji etilbenzena do stirena na temperaturama nižim nego kod komercijalnih procesa [80]. Zavidna katalitička aktivnost potiče od parcijalno redukovanog gvožđe-oksida na površini katalizatora sa razvijenom površinom i poroznošću.

Grupa naučnika iz Poljske [81] se takođe bavi ispitivanjem katalitičke aktivnosti Mg-Al-Fe mešovitih oksida dobijenih iz LDH u reakciji dehidrogenacije etilbenzena u prisustvu CO₂. Zapažen je brzi gubitak aktivnosti usled deponovanja ugljeničnih jedinjenja na površini katalizatora čija se aktivnost, međutim, može povratiti uvođenjem kiseonika u inkrementima u reaktor. Ova grupa naučnika je ispitala i upotrebu iz LDH dobijenih Mg-Cr-Fe mešovitih oksida u reakciji katalitičke redukcije N₂O pomoću etilbenzena, kao alternativnog načina proizvodnje stirena i simultanog otklanjanja N₂O [82].

2.2. STRUKTURA I SASTAV LDH

Gline predstavljaju složene prirodne i sintetičke višefazne neorganske sisteme, u kojima su najzastupljeniji minerali glina. Karakteristične su po svojoj slojevitoj strukturi, pri čemu slojevi najčešće formiraju agregate. Slojevi glina mogu biti električno neutralni ili pozitivno i negativno naelektrisani. Kod slojeva koji nisu električno neutralni, naboj slojeva se kompenzuje različitim anjonima ili katjonima. Prema vrsti međuslojnih jona, gline se dele na katjonske i anjonske. Katjonske gline su široko rasprostranjene u prirodi, a u svojoj strukturi imaju negativno naelektrisane slojeve hidratiranih alumosilikata sa katjonima u međusloju. Anjonske gline, imaju pozitivno naelektrisane slojeve kompenzovane anjonima u međusloju i nazivaju se još dvostruki slojeviti hidroksidi, a prema prirodnom mineralu hidrotalcitu i hidrotalcitima slični materijali. Anjonske gline nisu mnogo rasprostranjene u prirodi, ali ih je, za razliku od katjonskih glina, moguće relativno lako sintetisati [83].

Opšti model slojevitih hidroksida može se prikazati sledećom formulom [1, 5, 31, 35]:



gde su:

M(II) - divalentni katjoni

M(III) - trovalentni katjoni

A - anjon (najčešće CO_3^{2-}) valance n

m - broj molekula vode

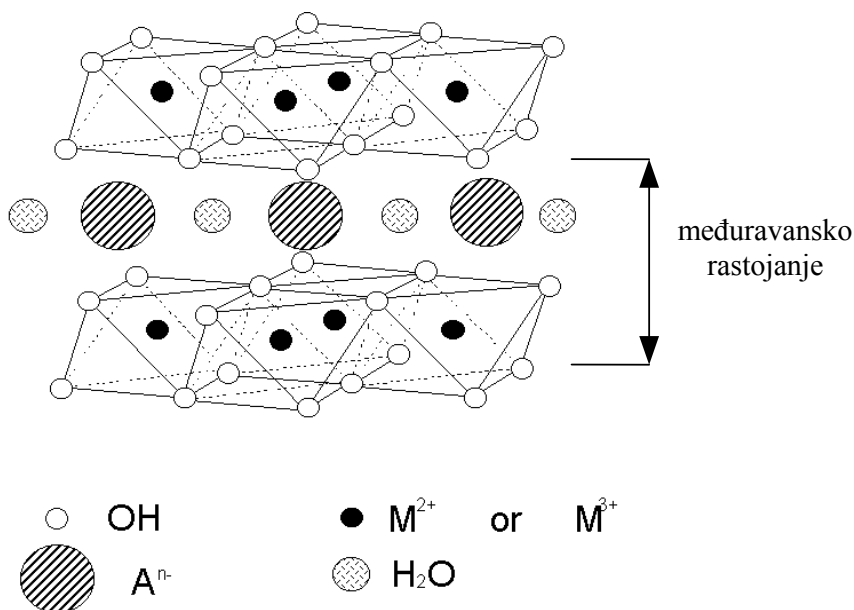
x – udeo trovalentnih katjona:

$$x = \frac{n_{M(III)}}{(n_{M(II)} + n_{M(III)})} \quad (1)$$

gde su:

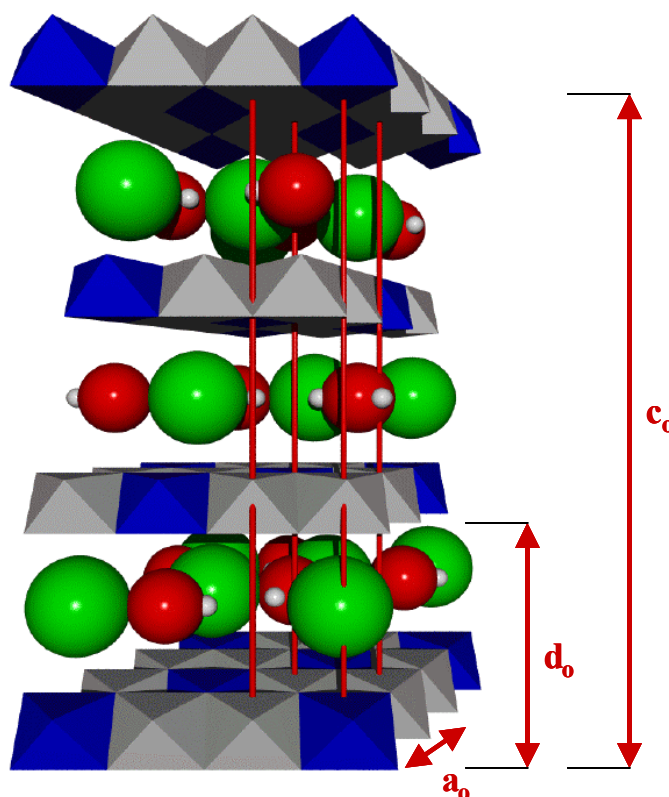
$n_{M(II)}$ - broj molova divalentnih katjona

$n_{M(III)}$ - broj molova trovalentnih katjona



Slika 1. Strukturni model LDH [9]

Slika 1 prikazuje strukturni model LDH. Osnovnu gradivnu jedinicu ove strukture čine oktaedri metala, sa dvovalentnim ili trovalentnim jonima metala u oktaedarskom okruženju hidroksilnih jona. Povezivanjem oktaedara duž njihovih ivica nastaju osnovni slojevi u ovoj strukturi. Izomorfnom zamenom dvovalentnog jona metala, kao osnovnog graditelja sloja, nekim trovalentnim jonom metala narušava se neutralnost sloja, uz pojavu ukupnog pozitivnog naelektrisanja sloja, zavisnog od prirode i koncentracije trovalentnog jona. Ovo naelektrisanje se neutrališe anjonima koji su prisutni između slojeva, zajedno sa molekulima kristalne vode, što kao rezultat daje slojevitou strukturu hidroksida. Međuravansko rastojanje kod ovih materijala čini jedan sloj hidroksida i međusloj. Primer ovakve strukture je već spomenuti mineral hidrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kod kojeg je izvršena izomorfna zamena jona Mg^{2+} jonima Al^{3+} , pri čemu je CO_3^{2-} prisutan kao međuslojni anjon.



Slika 2. Kristografska struktura LDH. Prikazana su četiri sloja [84].

Slika 2. prikazuje kristalografsku strukturu LDH, a osnovne dimenzije elementarne ćelije kristala oivičene su crvenom linijom. Oktaedri sa M(II) jonima obojeni su sivo; oktaedri sa M(III) jonima plavo, međuslojni anjoni zeleno i molekuli vode crveno. Kristalografsku strukturu LDH čini elementarna heksagonalna kristalna ćelija, čije se dimenzije određuju na bazi romboedarske R - 3m simetrije [1, 2, 9]. Osnovne dimenzije su:

- Međuravansko rastojanje, d_0 - debljina jednog sloja koji se sastoji iz jednog sloja hidroksida (sličnog brusitu) i jednog međusloja sa anjonima:

$$d_0 = d_{003} \quad (2)$$

- Katjon-katjon rastojanje tj. dimenzija elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 :

$$a_0 = 2 \cdot d_{110} \quad (3)$$

- Dimenzije "visine" elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, c_0 :

$$c_0 = 3 \cdot d_{003} \quad (4)$$

2.2.1. PRIRODA M(II) I M(III) JONA

M(II) i M(III) joni koji mogu da učestvuju u formiranju LDH moraju da se ubace u oktaedarske šupljine gusto pakovane konfiguracije hidroksilnih grupa u slojevima LDH sličnim brusitu, što znači da moraju imati jonski poluprečnik koji se ne razlikuje mnogo od jonskog poluprečnika Mg^{2+} . Tabela 1 prikazuje jonske poluprečnike odabranih dvovalentnih i trovalentnih katjona oktaedarske koordinacije. Zapaža se da je Be^{2+} suviše mali, a Ca^{2+} suviše veliki da bi mogli da formiraju LDH. Svi navedeni dvovalentni metali od Mg^{2+} do Mn^{2+} formiraju LDH sa izuzetkom Cu^{2+} koji može da formira LDH samo u prisustvu drugog dvovalentnog metala u strukturi LDH. Svi navedeni trovalentni metali, izuzev V^{3+} i Ti^{3+} koji su nestabilni na vazduhu, formiraju LDH strukture u širem intervalu jonskih poluprečnika od 5 do 8 nm [1].

Tabela 1. Jonski poluprečnici, r_M , odabranih dvovalentnih i trovalentnih katjona oktaedarske koordinacije [1]

$r_{M(II)}, \text{ nm}$	Be 3,0	Mg 6,5	Cu 6,9	Ni 7,2	Co 7,4	Zn 7,4	Fe 7,6	Mn 8,0	Cd 9,7	Ca 9,8
$r_{M(III)}, \text{ nm}$	Al 5,0	Ga 6,2	Ni 6,2	Co 6,3	Fe 6,4	Mn 6,6	Cr 6,9	V 7,4	Ti 7,6	In 8,1

2.2.2. UDEO TROVALENTNIH METALA, x

Jednofazne LDH moguće je sintetisati u veoma uskom opsegu udela trovalentnih katjona od $0,2 < x < 0,34$; dok se u opsegu od $0,1 < x < 0,5$ formiraju LDH sa primesama hidroksida pojedinačnih metala [1]. U slučaju Mg-Al-LDH stabilnu LDH strukturu je moguće sintetisati samo kada su Al^{3+} u slojevima sličnim brusitu odvojeni jedni od drugih zbog odbijanja usled pozitivnog naelektrisanja, što je moguće samo ako je vrednost x manja od 0,33. Pri većim vrednostima x , povećani broj susednih Al oktaedara vodi ka formiranju $Al(OH)_3$ faze. Po analogiji, male vrednosti x dovode do velike gustine Mg oktaedara i posledično do formiranja $Mg(OH)_2$.

U preglednom radu Cavani *et al.* [1] urađena je komparacija podataka različitih autora dobijenih za Mg-Al-LDH sisteme i utvrđena je funkcionalna zavisnost katjon-katjon rastojanje elementarne ćelije kristala, a_0 , i vrednosti x . Zapaženo je da parametar a_0 opada sa porastom vrednosti x u opsegu jednofazne sinteze LDH pošto je poluprečnik Al^{3+} manji od poluprečnika Mg^{2+} .

2.2.3. PRIRODA MEĐUSLOJNOG ANJONA

Praktično ne postoje ograničenja u prirodi anjona koji bi kompenzovao pozitivno naelektrisanje slojeva sličnih brusitu. Jedini problem predstavlja priprema dobro kristalisanog materijala ili materijala sa samo jednom vrstom anjona u međusloju. Na primer, prilikom pripreme Mg-Al-LDH sa nekim jonom različitim od CO_3^{2-} , veoma je teško izbeći

kontaminaciju sa CO₂ prisutnim u vodenim rastvorima. U literaturi su do sada navedeni LDH materijali sa sledećim međuslojnim anjonima [1]:

- neorganski anjoni: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, (NO₃)⁻, (ClO₃)⁻, (IO₃)⁻, OH⁻, (SO₄)²⁻, (WO₄)²⁻, (CrO₄)²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [SiO(OH₃)₃]⁻;
- heteropolikiseline: (PMo₁₂O₄₀)³⁻, (PW₁₂O₄₀)³⁻ i druge;
- organske kiseline: adipinska, oksalna, sukcininska, malonična, 1,12-dodekandikarboksilna kiselina, acil- i arilsulfonati
- organometalni kompleksi: [Ru(4,7-difenil-1,10-fenantrolindisulfonat)₃]⁴⁺
- slojevita jedinjenja kao na primer hlorit: (Mg₂Al(OH)₆)⁺ · [Mg₃(OH)₂/Si₃AlO₁₀]⁻

Debljinu međusloja određuje broj, veličina, orijentacija i jačina veze između anjona i hidroksilnih grupa sloja sličnog brusitu.

Priroda međuslojnog anjona utiče samo na dimenzije "visine" elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, c_0 , i ne utiče na vrednosti katjon-katjon rastojanja a_0 .

Debljina međusloja kod LDH sa karbonatnim anjonima je slična debljini međusloja LDH sa jednovalentnim anjonima (halogenima), što se pripisuje jakoj vodoničnoj vezi koja se pojavljuje kod LDH sa karbonatima. Kod LDH sa međuslojnim OH⁻ jonima ostvaruje se najgušće pakovanje iz dva razloga: (1) sličnosti u jonskom poluprečniku OH⁻ i poluprečniku vode; (2) prisustva jakih vodoničnih veza između vode i međuslojnih OH⁻ grupa kao i između vode i OH⁻ grupa u slojevima.

Vrednost dimenzije "visine" elementarne ćelije kristala, c_0 , kod Mg-Al-LDH sa međuslojnim CO₃²⁻ zavisi od udela aluminijuma, vrednosti x , i u opsegu formiranja jednofaznih LDH, opada sa porastom x . Do opadanja vrednosti c_0 dolazi usled povećanja privlačenja elektrostatičkog naelektrisanja pozitivnih slojeva i anjona u međuslojevima.

2.2.4. KOLIČINA MEDUSLOJNE VODE, m

Molekuli vode se nalaze u međuslojevima na onim mestima koje ne zauzimaju anjoni. Moguće je izračunati maksimalnu količinu vode koja može da se nađe u međusloju na osnovu broja raspoloživih mesta u međusloju, pretpostavljajući gusto pakovanu konfiguraciju kiseoničnih atoma umanjenu za broj mesta koje zauzimaju anjoni. Prema Miyata [2]:

$$m = 1 - \frac{N \cdot x}{n} \quad (5)$$

gde su:

N - broj mesta koje zauzimaju anjoni

n - naboj anjona

Vrednost m za anjon CO₃²⁻, izračunava se:

$$m = 1 - \frac{3x}{2} \quad (6)$$

Porast vrednosti x dovodi do porasta broja anjona u međusloju i smanjenja količine međuslojne vode.

2.3. SINTEZA LDH

Postoje brojni radovi koji se bave ispitivanjem najpogodnijih uslova za sintezu slojevitih hidroksida, od kojih su samo značajniji navedeni [1, 2, 5, 8, 85]. Najčešće i najpodrobnije ispitivan je Mg-Al-CO₃ sistem, različitog Mg/Al sastava, dobijen nekom od precipitacionih metoda.

U upotrebi su različite metode sinteze LDH:

1. precipitaciona metoda
2. hidrotermalna metoda sinteze
3. metoda izmene anjona
4. sol-gel metoda.

Prvi uslov za sintezu jednofaznih LDH je odabir adekvatne količine katjona, $n_{M(III)}$, $n_{M(II)}$ i anjona, $n_{A^{n-}}$. Ove vrednosti u finalnom LDH moraju biti [1]:

$$0,2 \leq \frac{n_{M(III)}}{n_{M(II)} + n_{M(III)}} \leq 0,4 \quad (7)$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{n_{A^{n-}}}{n_{M(III)}} \leq 1 \quad (8)$$

U rastvoru koji se koristi za sintezu anjon, koji treba da se ubaci u međuslojeve, mora biti prisutan u visokoj koncentraciji. Prekursori anjona i metala moraju se pažljivo izabrati da ne bi došlo do kontaminacije LDH solima prekursora, zato se najčešće koriste nitrati.

2.3.1. METODE PRECIPITACIJE

Da bi došlo do zajedničkog taloženja dva ili više katjona neophodno je vršiti precipitaciju u uslovima velikog zasićenja. Postoje tri metode precipitacije [1]:

1. metoda male prezasićenosti (*eng. low supersaturation*) pri konstantnom pH
2. metoda velike prezasićenosti (*eng. high supersaturation*) pri konstantnom pH
3. metoda sa rastućim pH ili titracija sa NaOH i/ili NaHCO₃.

2.3.1.1. METODA MALE PREZASIĆENOSTI

Kod ove metode se sporo mešaju dva razblažena rastvora pri konstantnom pH. Prvi rastvor se dodaje pri konstantnom protoku i sadrži M(II) i M(III) katjone dok se brzinom dodavanja drugog baznog rastvora (NaOH, KOH, NaHCO₃, Na₂CO₃) uspostavlja konstantan pH. Ova metoda se najčešće koristi za sintezu LDH, a najčešće korišćeni uslovi sinteze su:

- pH u opsegu od 7 do 10
- temperatura od 60° do 80°C
- niske koncentracije reagenasa između 0,5 i 2 mol dm⁻³
- mali protoci oba rastvora
- ispiranje mlakom vodom
- starenje u uslovima precipitacije
- sušenje na temperaturama ne većim od 120°C

Na ovaj način se dobijaju precipitati veće kristaličnosti od onih dobijenih metodom velike prezasićenosti. Nastali talog sadrži veliki broj čestica malih dimenzija.

2.3.1.2. METODA VELIKE PREZASIĆENOSTI

Kod ove metode se rastvor M(II) i M(III) jona veoma brzo dodaje baznom rastvoru NaOH i NaHCO₃ ili Na₂CO₃. Na taj način se formiraju slabo kristalični LDH usled velikog broja prisutnih nukleusa kristalizacije (brzina nukleacije veća od brzine rasta kristala).

2.3.1.3. TITRACIONE METODE

Kod titracionih metoda dolazi do sekvencijalne precipitacije različitih katjona te ovom metodom nije moguće direktno sintetisati jednofazne LDH. Međutim ovom metodom je moguće ustanoviti u kojim opsezima pH dolazi do precipitacije jednofaznih LDH.

2.3.2. HIDROTERMALNI TRETMAN

Hidrotermalni način pripreme predstavlja tretman sveže istaloženih mešovitih hidroksida ili mehaničke smeše oksida rastvorenih u vodi (najbolje u prisustvu anjona) kojim se mogu sintetisati LDH, transformisati mali kristaliti LDH u veće i bolje kristalisane kristalite i prevoditi amorfne taloge LDH u kristalne LDH. Koriste se dva načina izvođenja hidrotermalnog tretmana:

1. hidrotermalni tretman na temperaturama višim od 100°C, pod pritiskom u autokalvu
2. hidrotermalni tretman na temperaturama nižim od 100°C, kojem bi više odgovarao termin starenje taloga.

2.3.3. METODE IZMENE ANJONA

Brish i Bradley su još 1977. godine zapazili da tretmani LDH razblaženom HCl ne uništavaju strukturu LDH već dovode do formiranja novog LDH sa različitim vrednostima "visine" elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, c_0 i različitim infracrvenim spektrima usled izmene međuslojnih CO₃²⁻ sa Cl⁻ [1]. Ova metoda je najbolji način da se sintetišu LDH materijali sa međuslojnim anjonima različitim od karbonata, usled velikog afiniteta CO₃²⁻ jona ka ugradnji u međuslojeve LDH. Na ovaj način je takođe moguće izvršiti sintezu pilarnih LDH interkalacijom polioksimetalnih anjona u međuslojni prostor LDH.

2.3.4. SOL-GEL METODA

Ovom metodom se najpre alkoxid prekursora M(II) jona rastvara kiselom hidrolizom u HCl ili HNO₃. Zatim se rastvor acetilacetonata M(III) prekursora postepeno dodaje uz održavanje konstantnog pH dodatkom NH₄OH. Po završetku se dobijeni gel ispira etanolom i suši. Na ovaj način se dobijaju LDH velike kristaličnosti, od kojih je moguće dobiti mešovite okside sa karakterističnim teksturalnim, morfološkim i naročito kiselo-baznim osobinama različitim od onih dobijenih precipitacionim metodama [24].

2.3.5. IZBOR METODA SINTEZE

Metode precipitacije su u ovom radu odabrane za sintezu LDH zbog jednostavnosti izvedbe i mogućnosti formiranja precipitata sa velikim brojem slabo kristaličnih čestica, koje

nakon termičkog tretmana daju mešovite okside velike specifične površine. Izvršena je komparacija metode male prezasićenosti pri konstantnom pH i metode velike prezasićenosti pri konstantnom pH. Metoda male prezasićenosti izabrana je zbog mogućnosti bolje kontrole uslova prilikom taloženja, a metoda velike prezasićenosti upravo zbog slabo kristaličnih LDH sa velikim brojem nukleusa kristalizacije i većim brojem defekata u strukturi LDH koji bi vodili ka formiranju metastabilnih struktura interesantnih za katalitičku primenu. Ovim metodama ne dobijaju se uvek jednofazni LDH sistemi, što je takođe ispitivano, jer je poznato da prisustvo dodatnih faza može pozitivno uticati na katalitički proces.

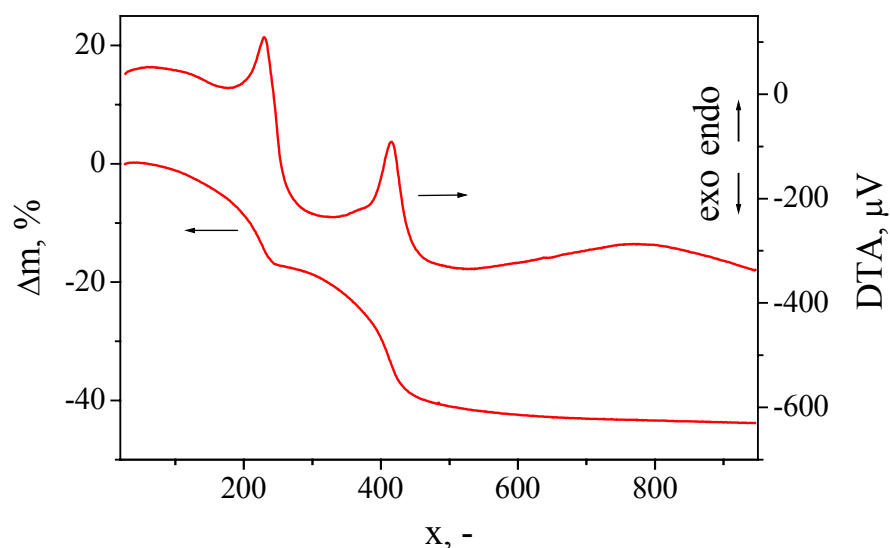
2.4. TERMIČKA RAZGRADNJA LDH

Termičkim tretmanom LDH dolazi do razgradnje hidroksida, nestanka slojevite strukture i formiranja mešoviti oksida. Ovako dobijeni mešoviti oksidi imaju, kao i slojeviti hidroksidi od kojih su nastali, homogenu raspodelu katjona na atomskom nivou, veću specifičnu površinu i veću termičku stabilnost u poređenju sa odgovarajućim mešovitim oksidima dobijenim drugim metodama [1, 6, 9, 31,86]. Termička stabilnost mešoviti oksida potiče od smanjene pokretljivosti (difuznosti) katjona u novonastaloj mreži oksida u poređenju sa polaznim slojevitim hidroksidom [20].

Prilikom termičkog tretmana slojevitih hidroksida, do razgradnje dolazi tokom dva karakteristična endotermna prelaza (Slika 3):

1. prvi prelaz se odvija na nižim temperaturama usled izdvajanja međuslojne vode.
2. drugi prelaz se odvija na višim temperaturama usled izdvajanja hidroksilnih grupa i anjona iz međuslojeva [1 6, 8, 9, 20].

Oba prelaza zavise kvalitativno i kvantitativno od više faktora kao što su: sadržaj M(II) i M(III) jona, priroda međuslojnog anjona, temperatura sušenja i radna atmosfera tokom termičke razgradnje.



Slika 3. Izgled karakterističnih TG i DTA krivih LDH materijala

Kod Mg-Al-LDH prvi prelaz se dešava u temperaturnom intervalu između 100° i 300°C, a drugi u intervalu između 350° i 480°C. Svaki od pomenutih prelaza može da se odvija u dva stupnja. Na primer, kod Mg-Al-LDH sa CO_3^{2-} kao anjonom zapažaju se dva pika na nižim temperaturama, između 200° i 260°C, pri različitim odnosima Mg i Al.

Drugi prelaz na višim temperaturama može takođe da se pojavi u dva stupnja. Objašnjava se otpuštanjem najpre vode, nastale od hidroksilnih grupa vezanih za aluminijum, a zatim vode nastale iz hidroksilnih grupa vezanih za magnezijum, kao i otpuštanjem ugljen-dioksida nastalog razlaganjem karbonatnih anjona.

I kod prirodnih i kod sintetičkih Mg-Al-LDH sa CO_3^{2-} kao anjonom prilikom termijske analize registrovan je još jedan širok, mali endotermni pik oko 350°C, malo pre drugog glavnog prelaza, čiji se intenzitet povećava sa opadanjem vrednosti x . Ova pojava je

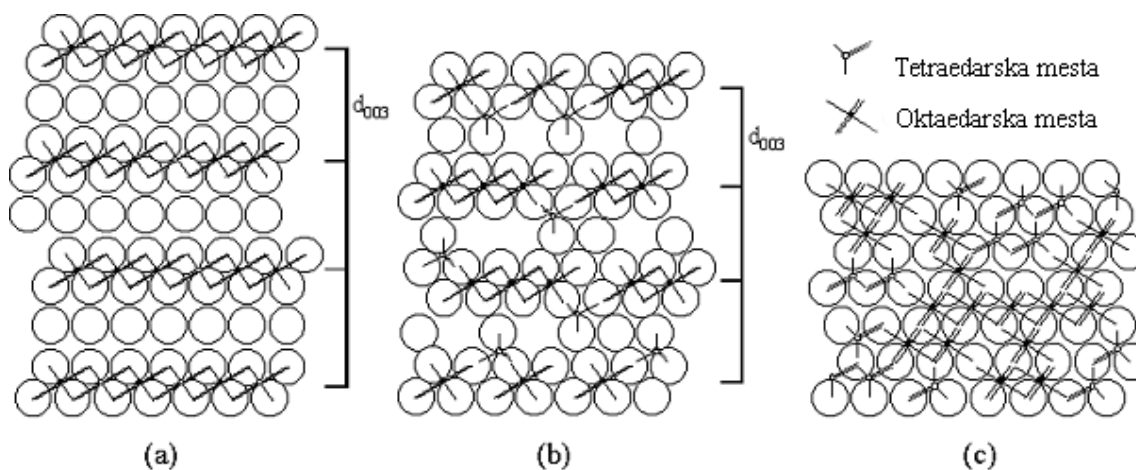
prispisana ranom gubitku dela hidroksilnih grupa pre početka kompletne dehidrogenacije i dekarboksilacije tokom intenzivnog drugog endotermnog prelaza [1].

Nastali mešoviti oksidi imaju neuređenu strukturu i sadrže višak dvovalentnih katjona u poređenju sa stehiometrijskim spinelima. Na visokim temperaturama, višim od 600°C, ukoliko se zagrevanje vrši u atmosferi vazduha ili azota, pojavljuje se i treći endotermni prelaz koji nije praćen gubitkom mase. On nastaje usled formiranja stehiometrijskih spinela i slobodnih oksida dvovalentnih metala. Temperatura na kojoj dolazi do formiranja spinela najviše zavisi od prirode katjona, a mnogo manje od atmosfere zagrevanja [31].

2.4.1. STRUKTURA MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH TERMIČKOM RAZGRADNJOM LDH

Slika 4 prikazuje strukturni model termičke razgradnje LDH. Nakon termičkog tretmana na temperaturama nižim od 300°C dolazi do izdvajanja međuslojne vode. Novonastali dehidratirani međuproizvod još uvek zadržava slojevitost strukturu, ali veći deo trovalentnih katjona migrira iz sloja i zauzima tetraedarski koordinisana mesta u međusloju. Usled toga dolazi do smanjenja međuravanskog rastojanja.

Daljim termičkim tretmanom na temperaturama višim od 350°C dolazi do potpunog kolapsa slojevite strukture LDH. Formira se trodimenzionalna struktura mešovite oksida sa pravilnom gusto pakovanom kubnom rešetkom i neuređenom distribucijom tetraedarski koordinisanih M(III) jona u intersticijskim položajima dok M(II) joni zadržavaju oktaedarsku koordinaciju. Deformacije nastale usled formiranja 3D strukture dovode do značajnog povećanja specifične površine. Mešoviti oksid ima daleko manju difuzivnost katjona u trodimenzionalnoj strukturi, za razliku od difuzivnosti kod početnog LDH što doprinosi većoj termičkoj stabilnosti nastalih mešovite hidroksida [20].



Slika 4. Strukturni model (a) početnog LDH; (b) dehidratiranog međuproizvoda i (c) termički razloženog LDH - mešovite oksida [20]

Mešoviti oksidi, nazivani u literaturi i nestehiometrijski spineli, imaju strukturu pravilne gusto pakovane kubne rešetke NaCl tipa. Osnovne dimenzije ovakve elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , su [1]:

$$a_0 = 2 \cdot d_{200} \quad (9)$$

U zavisnosti od temperature na kojoj je izvršen termički tretman može doći do formiranja ili spinela na veoma visokim temperaturama ($> 800^{\circ}\text{C}$), ali i do nastanka serije metastabilnih faza koje mogu biti i kristalične i amorfne. Upravo su ove metastabilne faze interesantne za katalitičku primenu.

2.4.2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH TERMIČKOM RAZGRADNJOM LDH

Osnovne karakteristike mešovitih oksida nastalih termičkom razgradnjom LDH su:

- veoma razvijena specifična površina
- homogena raspodela katjona na atomskom nivou
- veća termička otpornost
- parakristaličnost
- specifične kiselo-baze i/ili redoks karakteristike
- efekat pamćenja

Kakve će biti karakteristike ovih mešovitih oksida zavisi od više faktora:

- katjona i anjona koji čine početnu LDH fazu
- uslova sinteze LDH (vreme starenja, temperatura na kojoj je vršena precipitacija)
- brzine zagrevanja, temperature, vremena i atmosfere pri kojima se odvija termički tretman
- prisustva nečistoća nastalih tokom precipitacije.

2.4.2.1. SPECIFIČNA POVRŠINA

Kod svih LDH materijala zapaža se značajan porast specifične površine nakon termičkog tretmana. Vrednosti specifičnih površina LDH kreću se najčešće od 50 do $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dok specifične površine njihovih mešovitih oksida iznose od 200 do $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Specifična površina se tokom termičkog tretmana razvija usled formiranja "ventilacionih" kanala kroz koje izlaze isparljive supstance (voda, CO_2 i sl.) nastale razgradnjom LDH [6]. Razvijena površina ovih materijala čini ih pogodnim za katalitičku primenu.

2.4.2.2. RASPODELA KATJONA

U strukturi LDH divalentni i trovalentni metalni katjoni su homogeno raspoređeni, te i nakon termičke razgradnje njihova raspodela ostaje homogena što ih takođe čini pogodnim za katalitičku primenu.

2.4.2.3. TERMIČKA OTPORNOST

Mešoviti oksidi nastali iz LDH imaju veću otpornost od polaznih LDH zbog smanjene pokretljivosti katjona u trodimenzionalnoj strukturi gusto pakovane kubne rešetke za razliku od pokretljivosti jona u otvorenoj, dvodimenzionalnoj, slojevitoj strukturi LDH [20].

Ovi mešoviti oksidi imaju veću otpornost prema sinterovanju u poređenju sa metalnim katalizatorima na nosaču upravo zbog homogene raspodele katjona metala.

2.4.2.4. PARAKRISTALIČNOST

Parakristaličnost predstavlja međustanje između kristalnog i amorfno, sa defektima koji inhibiraju rekristalizaciju. Ovakvi efekti mogu se kontrolisano izazivati uvođenjem odabranih jona ili molekula u rešetku kristala. Mogućnost formiranja defekata u strukturi i

inhibiranja rekristalizacije povezana je sa metodom sinteze i prirodom prekursora metalnih katjona.

2.4.2.5. KISELO-BAZNE I REDOKS KARAKTERISTIKE

Kiselo-bazne osobine mešovutih oksida nastalih iz LDH najviše su ispitivane upravo kod Mg-Al sistema [11, 23, 24, 26]. Mg-Al mešoviti oksidi predstavljaju čvrste baze, a njihove kiselo-bazne karakteristike se mogu podešavati na više načina:

- varijacijom Mg/Al odnosa;
- izomorfnom supstitucijom dela magnezijuma drugim dvovalentnim jonima metala (npr. Be^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+});
- izomorfnom supstitucijom dela aluminijuma drugim trovalentnim katjonima sličnih dimenzija (Ga^{3+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+}) [1, 5, 9].

Mg-Al sistemi nemaju izražene redoks karakteristike, međutim i redoks karakteristike ovih materijala mogu se, kao i kiselo-bazne karakteristike, podešavati ciljanom izomorfnom supstitucijom dvovalentnih ili trovalentnih metala sa redoks potencijalom. Posebna prednost LDH materijala je homogena raspodela izomorfno supstituisanih katjona u strukturi slojevitih hidroksida na atomskom nivou.

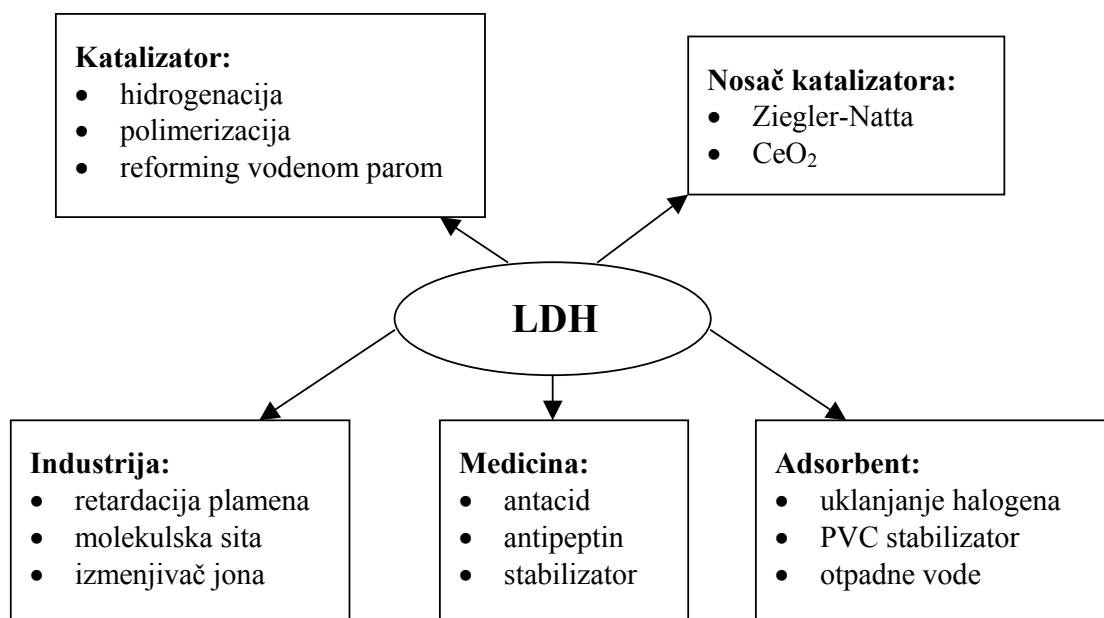
2.4.2.6. EFEKAT PAMĆENJA

Slojeviti hidroksidi imaju jedno interesantno svojstvo, takozvani efekat pamćenja. Ovi materijali mogu, nakon termičke razgradnje i kolapsa slojevite strukture, u kontaktu sa vodom i različitim anjonima, ponovo da rekonstruišu početnu slojevitost strukturu [1, 29, 30, 45, 87]. Ovo svojstvo LDH omogućuje zamenu/ugradnju različitih anjona u međuslojni prostor LDH, te se koristi prilikom sinteze LDH sa različitim međuslojnim anjonima i kod primene LDH kao izmenjivača jona, ili filtara sa mogućnošću recikliranja [45]. Efekat pamćenja moguć je samo u slučajevima termičke razgradnje na relativno niskim temperaturama, pri čemu se formiraju nestehiometrijski oksidi. Ukoliko se LDH izlažu višim temperaturama ($>700^{\circ}\text{C}$) dolazi do formiranja stabilnih spinela i rekonstrukcija početne slojevite strukture više nije moguća. Novija istraživanja efekta pamćenja ukazuju da ovo svojstvo LDH nije, kao što je ranije tumačeno [1], isključivo zasnovano na procesu izmene jona i topotaktičke regeneracije, već predstavlja mehanizam rastvaranja u čvrstoj fazi (formiranje mešovutih oksida) i ponovne kristalizacije LDH, te da je tokom regeneracije moguće pomoću rastvora za regeneraciju, pored različitih anjona, ugraditi i odgovarajuće oktaedarski koordinisane katjone u slojeve LDH [29].

Ovu karakteristiku mešovutih oksida dobijenih iz LDH treba uzeti u obzir prilikom odlaganja i upotrebe ovih materijala.

2.5. PRIMENA TERMIČKI AKTIVIRANIH LDH

Karakteristike LDH i njihovih mešoviti oksida kao što su: velika specifična površina, baznost, homogene smeše oksida sa veoma malim dimenzijama kristala i efekat pamćenja; omogućile su raznovrsnu primenu ovih materijala. Prve tri karakteristike omogućavaju primenu LDH u katalizi, dok efekat pamćenja omogućava primenu LDH kao adsorbensa i izmenjivača jona. Slika 5 prikazuje moguće oblasti primene LDH.



Slika 5. Šematski prikaz moguće primene LDH [1]

2.5.1. PRIMENA LDH U KATALIZI

Katalizatori na bazi LDH našli su primenu u sledećim oblastima [1]:

1. bazna kataliza
2. redoks kataliza
3. nosači Ziegler-Natta katalizatora.

2.5.1.1. BAZNA KATALIZA

Mg-Al mešoviti oksidi nastali iz LDH su zbog prisutnih baznih centara našli primenu u baznoj katalizi u reakcijama polimerizacije eten-oksida i propen-oksida kao i u reakcijama aldolne kondenzacije aldehida i ketona [1].

2.5.1.2. REDOKS KATALIZA

Izomorfnom supstitucijom nekog metala sa redoks potencijalom mešoviti oksidi nastali iz LDH poprimaju i redoks karakteristike. Ono što je karakteristično za sve katalizatore dobijene iz LDH je velika količina prelaznih metala (66-77%), veća stabilnost i duži vek trajanja, a u mnogim slučajevima i veća aktivnost u poređenju sa katalizatorima

pripremljenim drugim konvencionalnim tehnikama. Dodatno poboljšanje u stabilnosti, aktivnosti, selektivnosti i olakšanoj aktivaciji, može se postići modifikacijom LDH dodatkom retkih zemalja ili plemenitih metala koji prilikom sinteze neće ući u LDH matricu ili pak dodatkom viška katjona koji formiraju LDH.

Značajniji napredak u primeni katalizatora na bazi LDH ostvaren je u sledećim reakcijama [1]:

1. reforming ugljovodonika vodenom parom
2. hidrogenacija nitrobenzola
3. reakcije metanacije
4. sinteza metanola
5. sinteza viših alkohola
6. Fischer-Tropsch sinteza
7. reakcije oksidacije.

2.5.1.3. NOSAČI ZIEGLER-NATTA KATALIZATORA

Nekoliko tipova LDH su patentirani kao nosači katalizatora za polimerizaciju olefina Ziegler katalizatorima. Primenjuju se LDH sa različitim dvovalentnim (Ni, Mg, Zn i Co) i trovalentnim (Al i Cr) metalima koji su pokazali veću aktivnost i bolju kontrolu molekulske mase od konvencionalnih katalizatora [1].

2.6. KATALITIČKI TEST

Reakcije otklanjanja azot(I)-oksida izabrane su za ispitivanje aktivnosti katalizatora nastalih termičkom razgradnjom/aktivacijom Mg-Al-Fe i Mg-Fe-LDH.

Dugo je azot(I)-oksid, N₂O, smatran bezopasnim i nije privlačio pažnju naučnika, inženjera i političara, usled potcenjivanja i neshvatanja njegovog potencijalnog uticaja na zagađenje okoline. Poslednje decenije, otkako je otkriveno da N₂O utiče na razaranje ozonskog omotača i formiranje efekta staklene bašte, raste interes za otklanjanje N₂O. Doprinos čoveka emisiji azot(I)-oksida u atmosferu iznosi od 4,7 do 7 miliona tona godišnje, što iznosi oko 30-40% ukupne emisije računajući i prirodne izvore. Izvori N₂O predstavljaju fabrike za proizvodnju adipinske i azotne kiseline, sagorevanje fosilnih goriva i biomasa, kultivacija zemljišta, otklanjanje koksa sa katalizatora za krekovanje, kao i sagorevanje uglja i raznih otpada. Pošto je kod mnogih navedenih procesa formiranje N₂O neizbežno, razvijanje efikasnih procesa za otklanjanje N₂O od velikog su značaja [67].

N₂O je stabilan na sobnoj temperaturi, a njegov procenjeni vek trajanja u atmosferi iznosi oko 150 godina. Pošto energija aktivacije raskidanja N-O veze u molekulu N₂O, (slabije od N-N veze u molekulu N₂O) iznosi oko 250 - 270 kJ mol⁻¹, za postizanje merljivih konverzija u reakciji razgradnje potrebne temperature su više od 900 K:



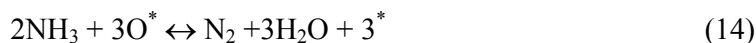
Zbog izuzetno visokih temperatura razgradnje azot(I)-oksida primena katalizatora je neophodna. Najjednostavniji mehanizam katalitičke razgradnje azot(I)-oksida [67] može se opisati kao adsorpcija N₂O na aktivnim centrima katalizatora praćena razlaganjem N₂O uz nastanak N₂ i površinskog kiseonika O*:



Ovaj površinski kiseonik može da se desorbuje kombinacijom sa drugim kiseonikom ili u direktnoj reakciji sa drugim molekulom N₂O:



Otklanjanje površinskog kiseonika, O*, predstavlja najsporiji stupanj u katalitičkom procesu, te on zbog toga najviše utiče na ukupnu brzinu reakcije. Najsporiji stupanj može se ubrzati dodavanjem nekog redukcionog sredstva, na primer amonijaka, koje će pospešiti uklanjanje površinskog kiseonika:



Prisustvo redukcionog sredstva intenzivira konverziju N₂O [88].

U ovom radu, amonijak je izabran kao redukciono sredstvo jer daje produkte koji nisu štetni po okolinu (azot i voda).

Početkom tridesetih godina dvadesetog veka počela su ispitivanja različitih gasovitih (Cl, Br, I i Hg u atomskom obliku) i čvrstih katalizatora u reakciji razgradnje N₂O. Kapteijn *et al.* [67] u svom preglednom radu navode sledeće čvrste katalizatore:

- metale bez i na nosaču: Pt, Pd, Ag, Au i Ge
- okside prelaznih metala od kojih su se kao najaktivniji pokazali Rh, Ir, Co, Fe, Ni i oksidi nekih retkih zemalja (La)
- mešovite okside: dopirani oksidi ili čvrsti rastvori, spineli i perovskiti

- okside na nosaču (slično ponašanje kao i čisti oksidi uz postojanje veće disperzije i specifične površine): Pd i oksidi Cu, Co, Mn, Rh, Ru, Fe, Cr na alumini, Ni, Fe, Cr, Cu i Co na siliki i u skorije vreme Rh, Co/Ni, Cu na cirkoniji
- zeolite.

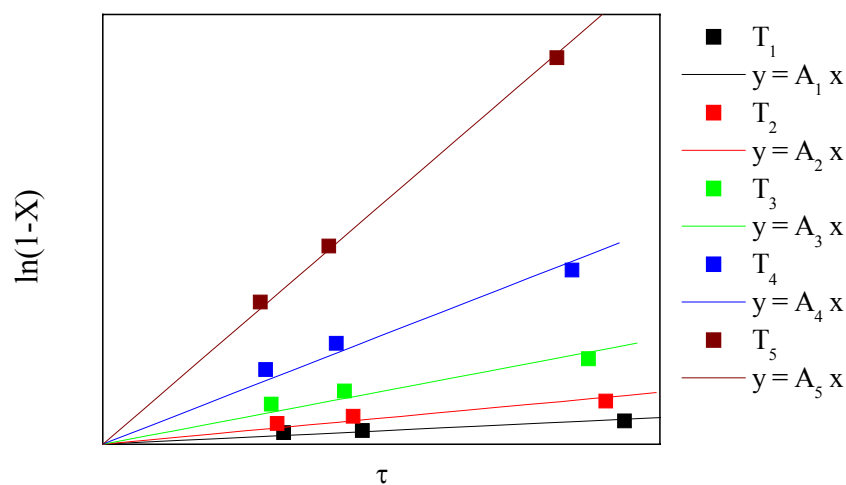
Kao najaktivniji pokazali su se zeolitni katalizatori bazirani na prelaznim metalima (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce, Ru, Rh, Pd) izmenjenim na odgovarajućem zeolitu (ZSM-5, ZSM-11, Beta, Mordenit, USY, Ferierit, A, X). Neki od zeolitnih katalizatora pokazuju aktivnost već na temperaturama ispod 600 K [67].

Mešoviti oksidi dobijeni termičkom razgradnjom LDH sa prelaznim i plemenitim metalima pokazuju značajnu aktivnost u reakciji razgradnje N_2O (već opisano u delu 2.1.2.1). Međutim, zeoliti sa izmenjenim jonima prelaznih metala, naročito gvožđem, pokazuju izuzetnu aktivnost u reakciji razgradnje N_2O [67, 89]. Zeoliti sa gvožđem su takođe zapaženi po svojoj efikasnosti i u selektivnoj katalitičkoj redukciji sa amonijakom [88, 90, 91, 92, 93] ili CH_4 kao redukcionim sredstvom [94, 95].

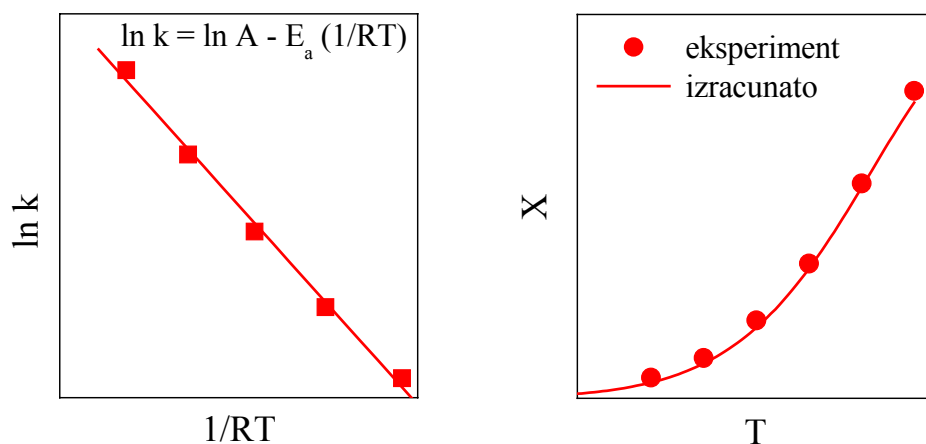
Imajući u vidu prethodna saznanja, u ovom radu su u reakcijama razgradnje N_2O i selektivne redukcije N_2O amonijakom ispitani mešoviti oksidi sa gvožđem dobijeni iz LDH. Odabran je sadržaj gvožđa blizak onom kod aktivnih zeolitnih katalizatora, uz hipotezu da bi ovakvi mešoviti oksidi sa visoko dispergovanim gvožđem i dobrom termičkom stabilnošću mogli pokazati zadovoljavajuću aktivnost i efikasnost u poređenju sa zeolitnim katalizatorima.

2.6.1. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA

Postoje brojni radovi koji su ispitivali kinetiku razgradnje N_2O i ustanovili da se u odsustvu kiseonika reakcija pokorava zakonitostima reakcije prvog reda [61, 73, 75]. Slika 6 prikazuje određivanje konstante brzine reakcije prvog reda, k , fitovanjem eksperimentalnih podataka. Primenom Arrhenius-ove jednačine mogu se odrediti energije aktivacije, E_a , faktor učestanosti, A i vrednost standardnog odstupanja R , pomoću kojih je zatim moguće simulirati ponašanje u reakciji i proveriti valjanost pretpostavke reakcije prvog reda (Slika 7).



Slika 6. Određivanje konstante brzine reakcije, k , fitovanjem eksperimentalnih podataka uz pretpostavku reakcije prvog reda



Slika 7. Određivanje energije aktivacije i faktora učestanosti iz Arrhenius-ovog dijagrama (levo) i provera valjanosti izračunatih kinetičkih parametara poređenjem sa eksperimentalno dobijenim vrednostima (desno)

Zbog odvijanja reakcije u gasovitoj fazi i malih koncentracija reaktanta od 1000 ppm(vol) u reakciji redukcije N_2O amonijakom takođe je pretpostavljen prvi red reakcije prilikom određivanja kinetičkih parametara.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. SINTEZA LDH

Izabrane su dve metode zajedničkog taloženja višestrukih slojevitih hidroksida detaljno opisane u literaturi [1, 2, 5, 86]:

- Metoda velike prezasićenosti (*High supersaturation*) pri konstantnom pH, uzorci označeni sa HS
- Metoda male prezasićenosti (*Low supersaturation*) pri konstantnom pH, uzorci označeni sa LS.

Količine karbonata i hidroksilnih jona potrebnih za sintezu LDH sa željenim sastavom Mg, Al i Fe jona uzete su, kao što je navedeno dalje u tekstu, po preporukama datim u literaturi [49].

Takođe je izvršena i suva impregnacija gvožđa na jednom Mg-Al-LDH uzorku sintetisanom HS metodom, kao i na jednom Mg-Al-LDH uzorku sintetisanom LS metodom.

3.1.1. METODA VELIKE PREZASIĆENOSTI (HS)

Kod metode velike prezasićenosti se rastvor odgovarajućih soli metala i rastvor karbonata i hidroksida mešaju veoma brzo (u roku od nekoliko sekundi) uz intenzivno mešanje. Koprecipitacija je vršena pomoću rastvora $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, zapremine 1 dm^3 , sa odgovarajućim, unapred zadatim molarnim odnosima jona metala pri čemu je ukupna količina metala bila: $n(\text{Mg}) + n(\text{Al}) + n(\text{Fe}) = 1 \text{ mol}$. Rastvor Na_2CO_3 i NaOH , takođe zapremine 1 dm^3 , obezbeđivao je dovoljnu količinu CO_3^{2-} i OH^- jon, u sledećim odnosima:

$$\frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{Mg}) + n(\text{Al}) + n(\text{Fe})} = 0,67 \quad (15)$$

$$\frac{n(\text{OH}^-)}{n(\text{Mg}) + n(\text{Al}) + n(\text{Fe})} = 2,25 \quad (16)$$

3.1.2. METODA MALE PREZASIĆENOSTI (LS)

Koprecipitacija metodom male prezasićenosti se odvija sporim dodavanjem rastvora nitratnih soli metala kontinualnim protokom u reakcionu smešu uz simultano dodavanje rastvora karbonata i hidroksida, pri čemu se variranjem dotoka rastvora hidroksida, pH smeše održavan konstantnim. Uz intenzivno mešanje, rastvor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, zapremine 1 dm^3 , sa odgovarajućim, unapred zadatim molarnim odnosima jona metala pri čemu je ukupna količina metala: $n(\text{Mg}) + n(\text{Al}) + n(\text{Fe}) = 1 \text{ mol}$, dodavan je u 1 dm^3 destilovane vode kontinualnim protokom od $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. pH smeše je održavan konstantnim (pH = 9,6 - 9,9) dodavanjem rastvora Na_2CO_3 i NaOH istih koncentracija kao i kod metode velike prezasićenosti.

Kod obe metode, temperatura smeše tokom koprecipitacije i starenja održavana je konstantnom na 40°C. Starenje se odvijalo tokom 15h, uz žustro mešanje nastale suspenzije. Produkti koprecipitacije su filtrirani nekoliko puta mlakom, destilovanom vodom, sve do postizanja neutralnog pH = 7,0. Talog je zatim sušen 24h, u atmosferi vazduha na temperaturi od 100°C.

Pre upotrebe uzorci su kalcinirani 5h u atmosferi vazduha na temperaturi od 500°C.

3.1.3. IMPREGNACIJA GVOŽĐEM

Impregnacija LS-0,3 i HS-0,3 uzoraka metodom "suve" impregnacije (*eng. incipient wettnes*) vršena je dodavanjem 5 mol% gvožđa, računato kao 5 mol% Fe u odnosu na ukupan sadržaj M(II) i M(III) jona u uzorku. Izračunata količina Fe(NO₃) rastvorena je adekvatnoj zapremini destilovane vode koja odgovara zapremini pora čvrstog materijala koji se impregnira. Rastvor je dodat uzorku LDH i vršeno je isparavanje u rotacionom isparivaču sa uljnim kupatilom na temperaturi od 120°C. Nakon toga uzorci su sušeni i kalcinirani na isti način kao i kod sedimentacionih metoda.

3.1.4. SASTAV I OZNAČAVANJE SINTETISANIH UZORAKA

Sintetisani su različiti višestruki slojeviti hidroksidi sa sledećim sadržajem i kombinacijom dvovalentnih i trovalentnih metala:

- Magnezijum i aluminijum ($x = 0,15; 0,3; 0,5; 0,7$)
- Magnezijum, aluminijum i gvožđe(III) ($x = 0,15; 0,3; 0,5; 0,7$) pri čemu je sadržaj gvožđa u svim uzorcima 5 mol%
- Magnezijum i gvožđe(III) ($x = 0,3$)

Sintetisani uzorci su obeleženi prema sadržaju metala i metodi sinteze (Tabela 2 i Tabela 3).

Tabela 2. Obeležavanje HS uzoraka prema sadržaju metala i metodi sinteze

Naziv uzorka	Metoda sinteze	Molski udeo Mg	Molski udeo Al	Molski udeo Fe	Molski udeo M(III)
HS-0,15	HS	0,85	0,15	0	0,15
HS-0,3	HS	0,70	0,30	0	0,3
HS-0,5	HS	0,50	0,50	0	0,5
HS-0,7	HS	0,30	0,70	0	0,7
HS-0,3-Fe5-IM	Impregnacija uzorka HS-0,3	0,665	0,285	0,05	0,335
HS-0,15-Fe5	HS	0,85	0,10	0,05	0,15
HS-0,3-Fe5	HS	0,70	0,25	0,05	0,3
HS-0,5-Fe5	HS	0,50	0,45	0,05	0,5
HS-0,7-Fe5	HS	0,30	0,65	0,05	0,7
HS-0,3Fe	HS	0,70	0	0,30	0,3

Tabela 3. Obeležavanje LS uzoraka prema sadržaju metala i metodi sinteze

Naziv uzorka	Metoda sinteze	Molski udeo Mg	Molski udeo Al	Molski udeo Fe	Molski udeo M(III)
LS-0,15	LS	0,85	0,15	0	0,15
LS-0,3	LS	0,70	0,30	0	0,3
LS-0,5	LS	0,50	0,50	0	0,5
LS-0,7	LS	0,30	0,70	0	0,7
LS-0,3-Fe5-IM	Impregnacija uzorka LS-0,3	0,665	0,285	0,05	0,335
LS-0,15-Fe5	LS	0,85	0,10	0,05	0,15
LS-0,3-Fe5	LS	0,70	0,25	0,05	0,3
LS-0,5-Fe5	LS	0,50	0,45	0,05	0,5
LS-0,7-Fe5	LS	0,30	0,65	0,05	0,7
LS-0,3Fe	LS	0,70	0	0,30	0,3

3.2. METODE KARAKTERIZACIJE

Sintetisani LDH i mešoviti oksidi dobijeni njihovom razgradnjom ispitani su komplementarnim metodama strukturne, termičke i teksturalne analize. Određivani su:

- Fazni sastav i kristalografska struktura: XRD
- Morfologija uzoraka: SEM
- Tekstura katalizatora (specifična površina, oblik i raspodela pora pro prečnicima)
- Termostabilnost i termijska analiza: TG i DTA
- Kiselo-bazne karakteristike: TPD-NH₃
- Redoks osobine gvožđa: TPR-H₂
- Oksidaciono stanje metala prisutnih u matrici LDH: XPS
- Položaj, oblik i okruženje gvožđa u matrici LDH: Moessbauer spektroskopija.

3.2.1. XRD ANALIZA

Pomoću metode ispitivanja praškastih materijala difrakcijom X-zraka (*eng. X-Ray Diffraction* - XRD) određivan je fazni sastav i kristalografska struktura svih sintetisanih LDH i njihovih mešoviti oksida. Korišćen je difraktometar D500 X-ray (Cu K α radijacija, $\lambda = 0,154$ nm, 25 mA) u opsegu ugla 2θ od 3° do 63°.

3.2.2. SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom određivana je morfologija uzoraka. Korišćen je uređaj JEOL, JSM-6460LV, pri radnom naponu od 20 kV i rastojanju WD (*eng. working distance*) od 10 mm.

3.2.3. NISKOTEMPERATURNNA ADSORPCIJA AZOTA

Teksturalne karakteristike sintetisanih LDH i njihovih mešoviti oksida određivane su niskotemperaturnom (77K) adsorpcijom azota pomoću uređaja Micromeritic ASAP 2010. Specifična površina određivana je BET metodom. Oblik pora određivan je iz adsorpcionih izoterma korišćenjem IUPAC klasifikacije izoterma i histerezisnih petlji, a raspodela pora po prečnicima primenom BJH metode korišćenjem adsorpcione grane izoterme.

3.2.4. TERMIJSKA ANALIZA

Simultana termijska analiza, termogravimetrija (TG) i diferencijalna termijska analiza (DTA), rađena je pomoću uređaja Baehr STA503 u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 1000°C, pri brzini zagrevanja od 5 °C min⁻¹. Nakon zagrevanja, uzorak je zadržavan na maksimalnoj temperaturi 10 minuta, a potom hlađen brzinom od 20 °C min⁻¹ do sobne temperature.

3.2.5. TEMPERATURNO PROGRAMIRANA REDUKCIJA (TPR)

Temperaturno programirana redukcija vodonikom izvođena je pomoću uređaja Micromeritic AutoChem 2910. Korišćeno je oko 200 mg kalciniranih uzoraka, gasna smeša sastava 5 vol % H₂ u N₂ protoka 20 cm³min⁻¹, pri brzini zagrevanja od 10°C min⁻¹ u temperaturnom intervalu od 25° do 1000°C

3.2.6. TEMPERATURNO PROGRAMIRANA DESORPCIJA (TPD)

Uređaj Micromeritic AutoChem 2910 korišćen je za merenje temperaturno programirane desorpcije amonijaka. Upotrebljavana je gasna smeša sastava 10 vol % NH₃ u He i oko 200 mg kalciniranih uzoraka. Ispitivanja su rađena u temperaturnom intervalu od 50° do 600°C, pri brzini zagrevanja od 10°C min⁻¹ i protoku gasne smeše od 25 cm³min⁻¹.

3.2.7. FOTOELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (XPS)

XPS analiza je rađena u univerzalnom multi-komornom sistemu sa ultra visokim vakuumom od nerđajućeg čelika kompanije SPECS, opremljenog sistemom za elektronsku spektroskopiju za hemijske analize ESCA (*eng. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) sa PHOIBOS hemisferičnim elektrostatičkim analizatorom energija, Al/Mg duplom anodom visokog intenziteta kao izvorom X-zračenja XR-50 (Mg-K α energija eksitacije od 1253,64 eV; Al-K α energija ekscitacije od 1486,65 eV).

3.2.8. MOESSBAUER SPEKTROSKOPIJA

Moessbauer spektri su snimani pomoću KFKI spektrofotometra na sobnoj temperaturi i pri konstantnom ubrzanju (*eng. constant acceleration mode*). Vrednosti izomernih pomaka (*eng. isomer shift, IS*) računata su u odnosu na metalno α -gvožđe. Procenjena tačnost pozicionih parametara (*IS* i kvadrupolno cepanje *eng. quadrupole splitting, QS*) iznosila je ± 0.03 mm s⁻¹. Puna širina linije (*eng. line width - LW*) uzimana je na polovini maksimuma, a relativni intenzitet, RI je računat u % kao relativni doprinos posmatrane komponente u ukupnoj površini spektra. Intenzitet u odnosu na baznu liniju (*eng. intensity per base line, I/BL*) predstavlja ukupnu površinu spektra (sumu svih komponenti) u odnosu na baznu liniju. Snimani su Moessbauer spektri sintetisanih LDH, kalciniranih LDH na 500°C, kao i spektri dobijeni nakon dvočasovnog *in situ* tretmana ugljen-monoksidom na temperaturi od 340°C.

3.3. KATALITIČKE TEST REAKCIJE

Katalitička aktivnost mešovitih oksida dobijenih razgradnjom slojevitih hidroksida ispitivana je u reakcijama razgradnje N_2O i redukcije N_2O pomoću NH_3 . Korišćen je protočni kvarcni reaktor ($\varnothing = 8$ mm, $L = 19$ cm) sa slojem katalizatora (*eng. fixed bed*).

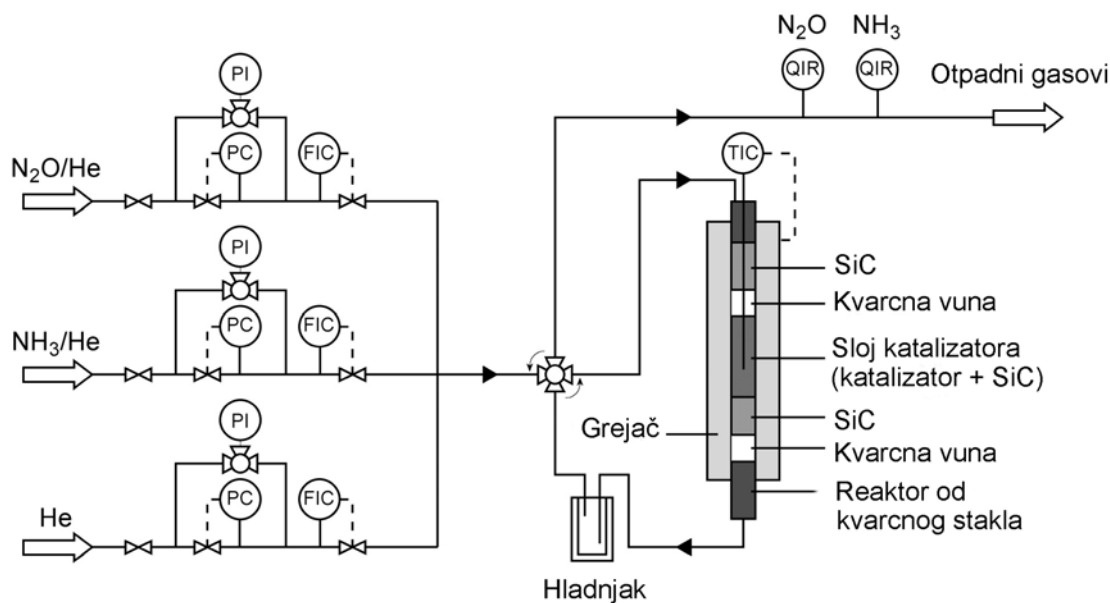
Koncentracije gasova N_2O i NH_3 u He praćene su pre i posle reakcije nedisperzivnim infracrvenim spektroskopom (NDIR) firme BINOS Leybold Heräus. Protoci reakcionih smeša su podešavani pomoću masenih kontrolora protoka firme Brooks.

Korišćeni eksperimentalni uslovi:

- masa katalizatora 0,8 g
- temperatura od 300 do 500°C
- pritisak 101 kPa
- početne koncentracije reaktanata: za N_2O 1000 ppm (vol.)
za NH_3 1000 ppm (vol.)
- modifikovana zapreminska brzina ($GHSV_{mod}$): $2,17 \text{ cm}^3 \text{ g}_{(cat)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (NTP)
 $4,35 \text{ cm}^3 \text{ g}_{(cat)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (NTP)
 $6,25 \text{ cm}^3 \text{ g}_{(cat)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (NTP).

Modifikovana zapreminska brzina ($GHSV_{mod}$) znači da je zapreminska brzina $GHSV$ definisana za normalne uslove (101325 Pa i 273 K) modifikovana, jer se $GHSV_{mod}$ odnosi na masu korišćenog katalizatora, izraženu u gramima, a ne kao kod $GHSV$ na zapreminu.

Slika 8 prikazuje šemu korišćene aparature. Pre punjenja reaktora katalizatorom najpre je sloj fiksiran kvarcnom vunom na koju je nanošen sloj SiC visine 1 cm na koji je zatim ubacivan katalizator mase 0,8 g pomešan sa SiC mase 1,2 g. Zatim je ponovo stavljana kvarcna vuna da bi sprečila eventualno odnošenje katalizatora reakcionom smešom iz sloja, na koju je stavljan još jedan sloj SiC visine 1 cm. Sloj je svaki put podešavan tako da se nalazi u sredini grejača i da se termopar koji meri temperaturu nalazi tačno u sredini katalitičkog sloja. Silicijum karbid je mešan sa katalizatorom u sloju i stavljan na ulazu i izlazu iz sloja da bi sprečio lokalna pregrevanja.



Slika 8. Šema laboratorijske aparature za praćenje katalitičkih reakcija

Da bi se izbegli neželjeni hidrodinamički efekti određena je dozvoljena veličina zrna katalizatora. Korišćena je sledeća frakcija katalizatora: $0,2 \text{ mm} < d_p < 0,5 \text{ mm}$ i komercijalni SiC prečnika zrna od 0,5 mm.

Reakciona smeša je uvođena na vrhu vertikalno postavljenog reaktora, a nakon izlaska iz sloja provođena je kroz hladnjak u kojem se vršila kondenzacija nastale vodene pare koja bi uticala na tačnost nedisperzivnog infracrvenog spektroskopa za određivanje N_2O zbog interferencije vode sa N_2O . Nakon toga reakciona smeša je prolazila kroz detektore NDIR gde su merene koncentracije N_2O i NH_3 .

Kalibracija masenih kontrolora protoka rađena je pomoću merača protoka sa sapunicom u čitavom opsegu korišćenih protoka gasovitih smeša. Radi preciznijeg poređenja različitih merenja i zbog variranja spoljašnje temperature i pritiska, svi protoci su pri svakom merenju normalizovani na $T_N = 273 \text{ K}$ i $p_N = 101325 \text{ Pa}$.

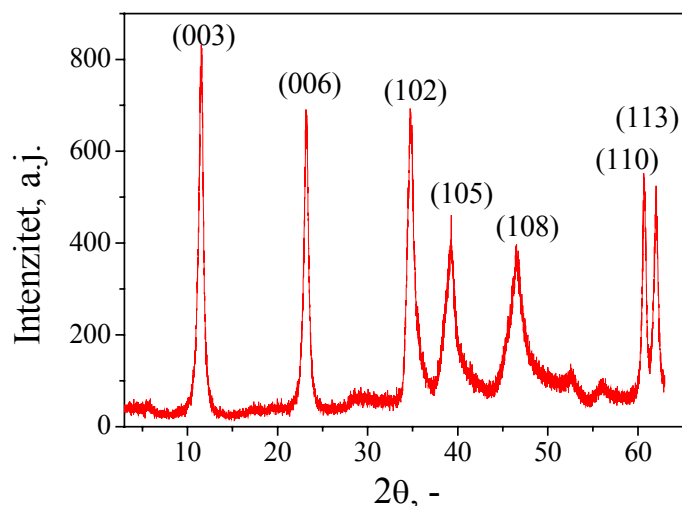
Pre svakog katalitičkog testa, svi uzorci su najpre zagrevani i držani 2h na 500°C u struji He. Nakon toga je uvođena reakciona smeša, a temperatura je spuštana za po 25°C . Koncentracije proreagovalih reaktanata su merene nakon postizanja ravnoteže (uspostavljanje ravnoteže za svaku tačku trajalo je više od 1h).

Vrednosti temperatura, protoka i koncentracija praćeni su kontinualno tokom izvođenja eksperimenta pomoću komercijalnog računarskog programa Labview.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. XRD ANALIZA SINTETISANIH UZORAKA

XRD analiza je pokazala prisustvo difrakcionih maksimuma karakterističnih za LDH kod svih uzoraka dobijenih metodom koprecipitacije (Slika 9). Zapažene su oštre, simetrične refleksije (003), (006), (110) i (113) kristalografskih ravni, kao i široki, asimetrični pikovi (102), (105) i (108) kristalografskih ravni [1, 2].



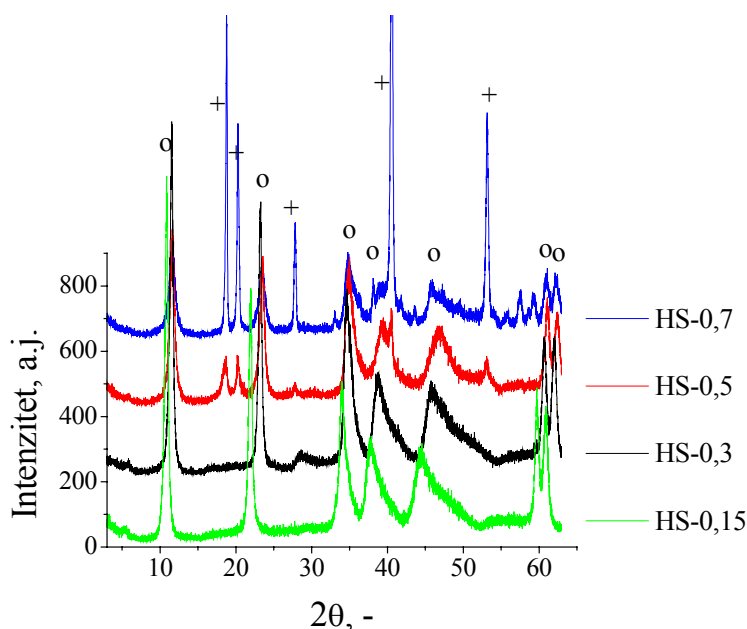
Slika 9. Difraktogram uzorka LS-0,3

4.1.1. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU

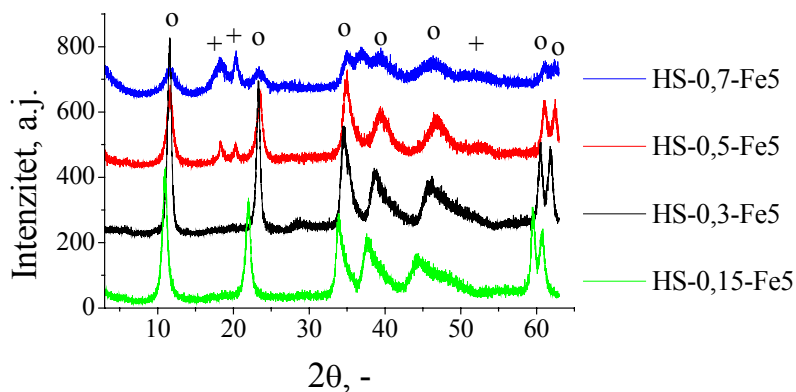
Slika 10 prikazuje difraktograme Mg-Al uzoraka sintetisanih HS metodom sa različitim Mg/Al odnosom. Primećuje se da sa povećanjem odstupanja od optimalnog opsega M(III) jona za sintezu jednofaznog LDH (optimalni opseg: $0,22 < x < 0,33$) dolazi do smanjenja intenziteta karakterističnih LDH pikova. Redosled uzoraka sa opadajućim intenzitetom karakterističnih pikova je: HS-0,3 > HS-0,15 > HS-0,5 > HS-0,7. Kod uzoraka sa udelom M(III) jona većim od optimalnog za sintezu jednofaznog LDH (uzorci HS-0,5 i HS-0,7) zapaža se i prisustvo dodatne faze, aluminijum hidroksida, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – bajerita.

Slika 11 prikazuje difraktograme Mg-Al-Fe uzoraka sa 5% Fe, sintetisanih HS metodom sa različitim Mg/Al odnosom. Difraktogram HS uzoraka sa 5%Fe je veoma sličan difraktogramu Mg-Al uzoraka (smanjenje intenziteta pikova sa povećanjem odstupanja od optimalnog opsega udela M(III) jona i prisustvo bajerita kod uzoraka sa $x > 0,5$), ali su intenziteti svih karakterističnih pikova vidno smanjeni kod uzoraka sa 5%Fe.

Refleksije "jednostrukih" hidroksida, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nisu detektovane ni kod jednog HS uzorka.



Slika 10. Difraktogrami Mg-Al uzoraka sintetisanih HS metodom



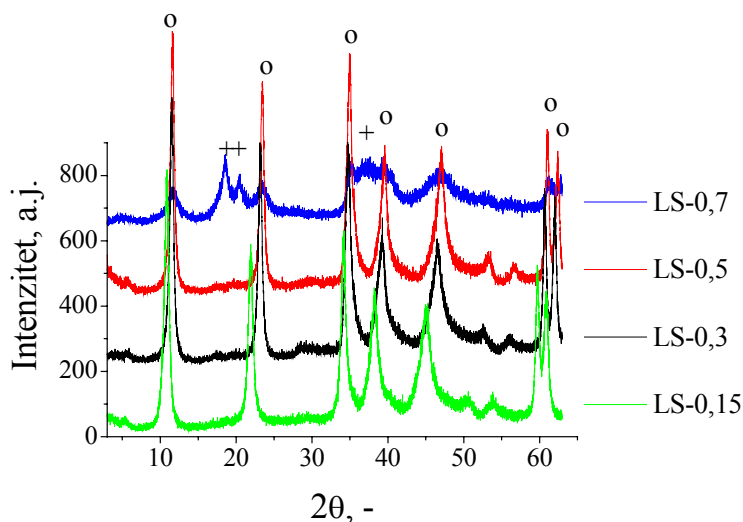
Slika 11. Difraktogrami Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih HS metodom

Analiza difraktograma uzoraka sintetisanih LS metodom (Slika 12 i Slika 13) slična je analizi HS uzoraka. I kod LS uzoraka zapaža se smanjenje intenziteta pikova sa povećanjem odstupanja od optimalnog opsega M(III) jona za sintezu jednofaznog LDH. Redosled uzoraka sa opadajućim intenzitetom karakterističnih pikova je takođe isti: LS-0,3 > LS-0,15 > LS-0,5 > LS-0,7.

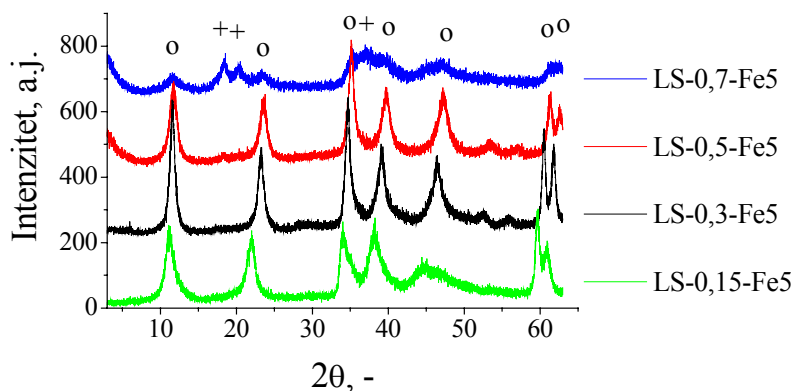
LS metodom je, za razliku od HS metode, moguće sintetisati jednofazne LDH sa povećanim sadržajem M(III) jona što se vidi iz difraktograma uzoraka sa $x = 0,5$ kod kojih nije zabeleženo prisustvo bajerita. Sinteza LDH sa proširenom supstitucijom M(III) jona pri $x = 0,5$ praćena je i smanjenjem dimenzije elementarne ćelije prostorne heksagonalne rešetke kristala, a_0 (diskutovano u delu 4.1.2) koja je u korelaciji sa količinom M(III) jona ugrađenih u matricu LDH [1, 2, 10, 34] i opada sa porastom inkorporiranih M(III) jona. Kod LS metode je samo kod uzoraka sa $x = 0,7$ zapaženo formiranje dodatnog bajerita.

I kod LS uzoraka sa 5%Fe su, kao i kod HS uzoraka sa 5%Fe, intenziteti svih karakterističnih pikova vidno smanjeni u odnosu na Mg-Al uzorke.

Refleksije "jednostrukih" hidroksida, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ takođe nisu detektovane ni kod LS uzoraka.



Slika 12. Difraktogrami Mg-Al uzoraka sintetisanih LS metodom



Slika 13. Difraktogrami Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS metodom

Boja svih sintetisanih uzoraka koji ne sadrže gvožđe je bela. Dodatak gvožđa dovodi do crvenkasto-braon obojenja uzoraka. Kod uzoraka sa 5%Fe porast sadržaja Al u uzorcima intenzivira boju uzoraka (Slika 14 i Slika 15). HS uzorci sa gvožđem imaju tamniju boju od LS uzoraka. Boja Mg-Al-Fe-LDH sa gvožđem inkorporiranim u slojeve LDH trebala bi biti bela, jer izolovani oktaedarski koordinisani Fe^{3+} joni u matrici LDH ne bi smeli da dovode do obojenja uzoraka, u skladu sa literaturnim podacima [80]. Boja uzoraka sa gvožđem sugerise prisustvo oksidnih faza gvožđa. Mora se napomenuti da XRD analiza nije ni kod jednog uzorka evidentirala karakteristične refleksije faze $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koja bi uslovlila pojavu obojenja, ali to ne isključuje prisustvo nekih nekristalnih faza koje nije moguće detektovati ovom tehnikom.



Slika 14. Fotografija Mg-Al-Fe uzoraka: nakon LS sinteze i sušenja (gornji red) i nakon sprašivanja (donji red)



Slika 15. Fotografija Mg-Al-Fe uzoraka: nakon HS sinteze i sušenja (gornji red) i nakon sprašivanja (donji red)

4.1.2. STRUKTURNI PARAMETRI SINTETISANIH UZORAKA

Tabela 4 i Tabela 5 prikazuju strukturne parametre dobijene XRD analizom za sve sintetisane uzorke. Slika 16 prokazuje zavisnost međuravanskog rastojanja, d_0 , i dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , od hemijskog sastava, x svih sintetisanih uzoraka. Sa porastom sadržaja M(III) jona dolazi do smanjenja međuravanskog rastojanja zbog jačeg privlačenja između negativno naelektrisanih slojeva hidroksida i anjona u međuslojnim prostorima. Ova zapažanja su u skladu sa literaturnim navodima [1, 19] koji nalaze da međuravansko rastojanje zavisi od veličine i orijentacije međuslojnih anjona, jačine i gustine naelektrisanja slojeva, kao i od veličine katjona. Prema literaturnim navodima [1, 19]

međuravansko rastojanje opada sa porastom gustine naelektrisanja u slojevima (sadržajem M(III) jona), jer dolazi do porasta privlačnih Coulomb-ovih sila između pozitivnih slojeva i negativnih međuslojeva. Izuzetak su Mg-Al uzorci sa $x = 0,7$ kod kojih dolazi do povećanja međuravanskog rastojanja. Ovi uzorci su višefazni i pored LDH faze sadrže i značajan udeo dodatne faze "jednostrukog" $\text{Al}(\text{OH})_3$ hidroksida, identifikovane na bazi intenzivnih pikova u difraktogramima, te je najverovatnije kod ovih uzoraka udeo aluminijuma inkorporiranog u matricu LDH manji nego kod $x = 0,5$ uzoraka.

Uzorci sa $x = 0,15$ imaju najveće vrednosti međuravanskog rastojanja, d_0 , usled prisustva male količine M(III) jona i posledično manje količine međuslojnih anjona koji privlače slojeve. Mg-Fe uzorci imaju veću vrednosti međuravanskog rastojanja od uzoraka sa $x > 0,15$ koji sadrže aluminijum, naročito LS-0,3Fe uzorak. Jedno od objašnjenja može biti manji sadržaj vode u međuslojevima potvrđen TG analizom (Slika 30). Međuslojna voda je vodoničnim vezama povezana sa hidroksilnim grupama i anjonima u međusloju [2], te su kod uzoraka koji imaju manji sadržaj međuslojne vode slabije sile koje privlače naelektrisane slojeve hidroksida, što je i razlog veće vrednosti međuravanskog rastojanja Mg-Fe uzoraka u poređenju sa Mg-Al i Mg-Al-Fe uzorcima istog sadržaja M(III) jona koji imaju veći sadržaj međuslojne vode.

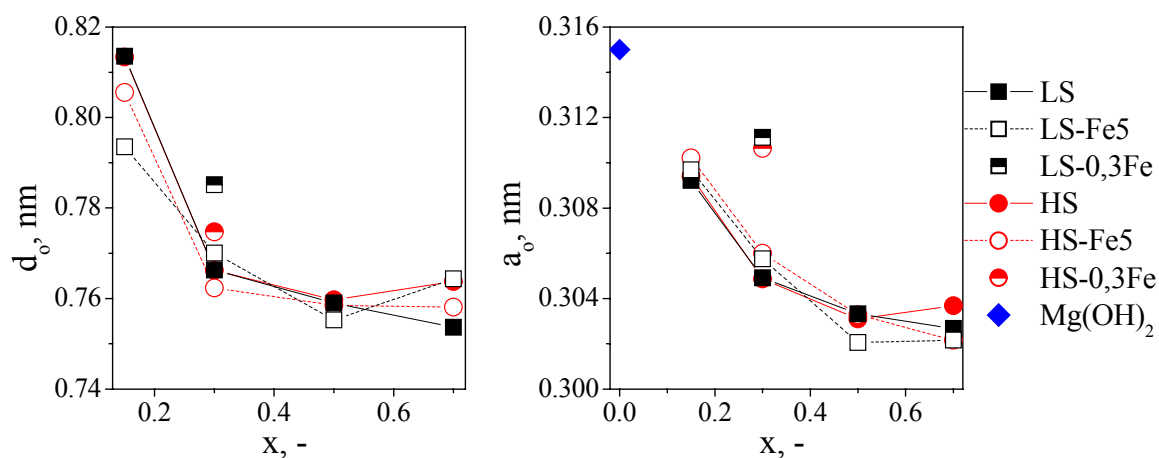
Sa porastom sadržaja M(III) jona takođe dolazi do smanjenja katjon-katjon rastojanja. Ovo smanjenje potvrđuje povećan obim inkorporacije M(III) jona u LDH matricu, jer je vrednost a_0 u direktnoj vezi sa količinom M(III) jona ugrađenih u matricu LDH i opada sa porastom inkorporiranih M(III) jona [1, 2, 10, 34]. Izuzetak su uzorci sa $x = 0,7$ koji imaju značajan udeo dodatne bajeritne faze. Mg-Fe uzorci imaju veću vrednost parametra rešetke a_0 od uzoraka koji sadrže aluminijum zbog većeg jonskog poluprečnika Fe^{3+} od Al^{3+} (jonski poluprečnik: 0,065 nm (Mg^{2+}); 0,05 nm (Al^{3+}); 0,064nm (Fe^{3+}) [1]).

Tabela 4. Strukturni parametri svih uzoraka sintetisanih LS metodom; međuravansko rastojanje, d_0 ; dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala a_0 i c_0 i faze identifikovane XRD analizom (LDH – dvostruki slojeviti hidroksid, bajerit – $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Uzorak:	XRD - faza	d_0 , nm	a_0 , nm	c_0 , nm
LS-0,15	LDH	0,81348	0,30922	2,44044
LS-0,3	LDH	0,76628	0,300492	2,29884
LS-0,5	LDH	0,75902	0,30332	2,27706
LS-0,7	LDH, bajerit	0,75365	0,30268	2,26095
LS-0,15-Fe5	LDH	0,79353	0,30968	2,38059
LS-0,3-Fe5	LDH	0,77004	0,30576	2,31012
LS-0,5-Fe5	LDH	0,69996	0,30206	2,09988
LS-0,7-Fe5	LDH, bajerit	0,76436	0,30108	2,29308
LS-0,3Fe	LDH	0,78514	0,31112	2,35542
LS-0,3-Fe5-IM	LDH	0,77207	0,30536	2,31621

Tabela 5. Strukturni parametri svih uzoraka sintetisanih HS metodom; međuravansko rastojanje d_0 ; dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala a_0 i c_0 i faze identifikovane XRD analizom (LDH – dvostruki slojeviti hidroksid, bajerit – $\text{Al}(\text{OH})_3$)

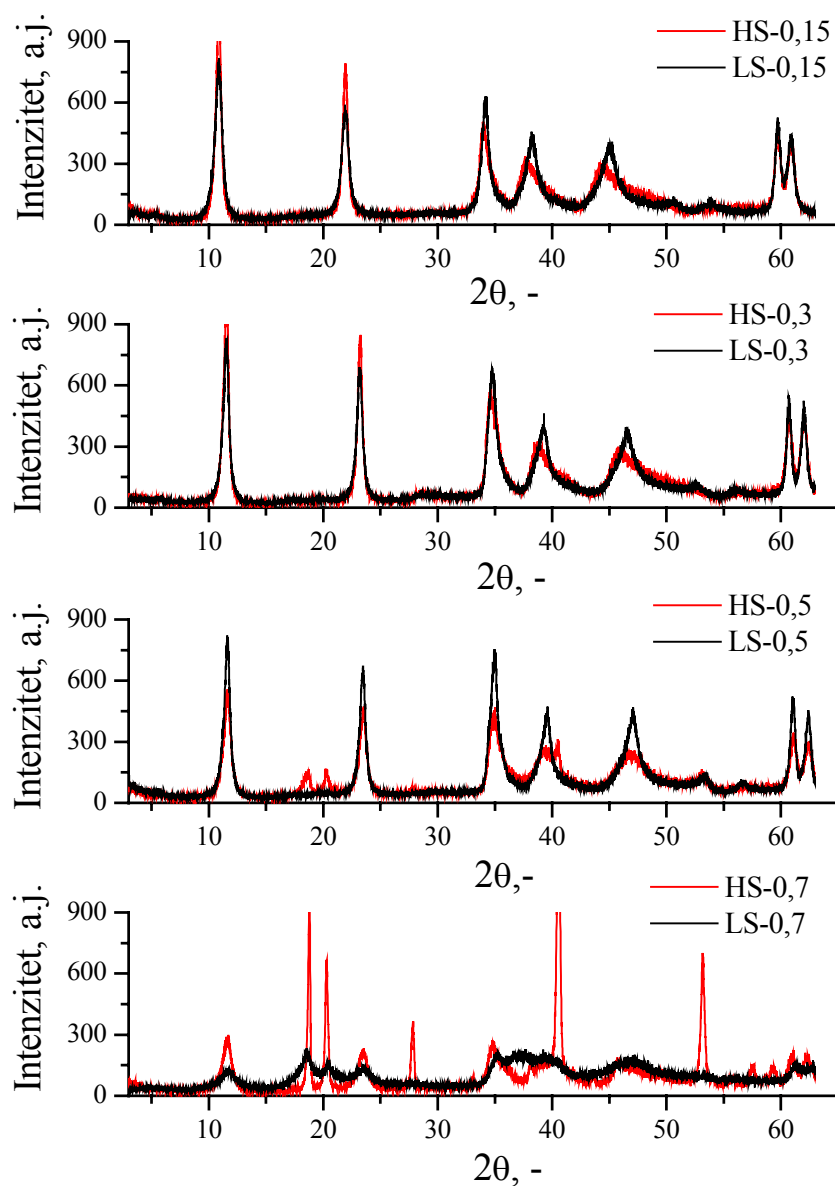
Uzorak:	XRD - faza	d_0 , nm	a_0 , nm	c_0 , nm
HS-0,15	LDH	0,81334	0,30940	2,44002
HS-0,3	LDH	0,76625	0,30486	2,29875
HS-0,5	LDH, bajerit	0,75974	0,30310	2,27922
HS-0,7	LDH, bajerit	0,76373	0,30368	2,29119
HS-0,15-Fe5	LDH	0,80551	0,31022	2,41653
HS-0,3-Fe5	LDH	0,76235	0,30572	2,28705
HS-0,5-Fe5	LDH, bajerit	0,75852	0,30318	2,27556
HS-0,7-Fe5	LDH, bajerit	0,75812	0,30282	2,27436
HS-0,3Fe	LDH	0,77471	0,31064	2,32413



Slika 16. Zavisnost međuravanskog rastojanja, d_0 , od hemijskog sastava, x (levo) i zavisnost dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , od hemijskog sastava, x svih sintetisanih uzoraka (desno)

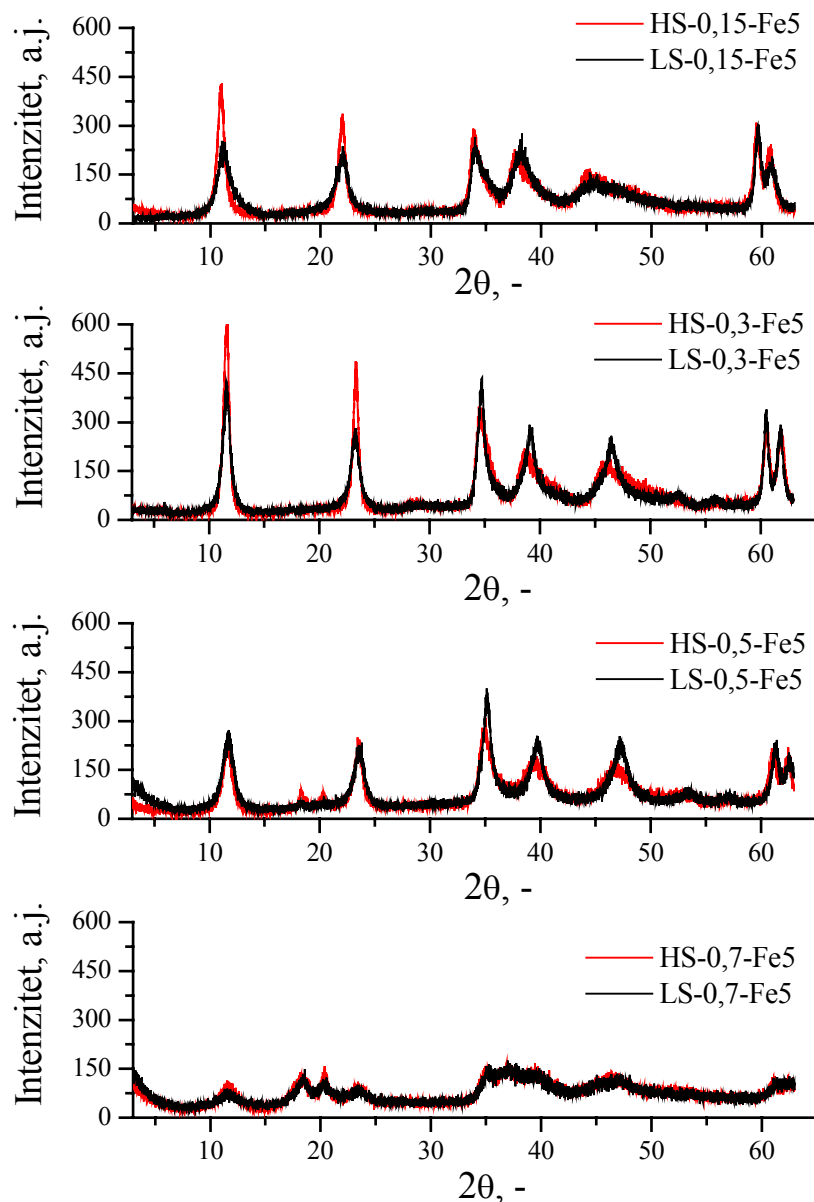
4.1.3. UTICAJ METODE SINTEZE NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU

Slika 17 prikazuju uticaj metode sinteze na fazni sastav i kristalografsku strukturu Mg-Al uzoraka, a Slika 18 uticaj na Mg-Al-Fe uzorke. Položaji karakterističnih pikova su jednaki kod svih uzoraka istog hemijskog sastava, bez obzira na metodu sinteze, jedino su pikovi kod HS uzoraka većeg intenziteta. Kao što je ranije napomenuto, LS metodom je moguće sintetisati jednofazne LDH sa povećanim sadržajem M(III) jona pri $x = 0,5$.



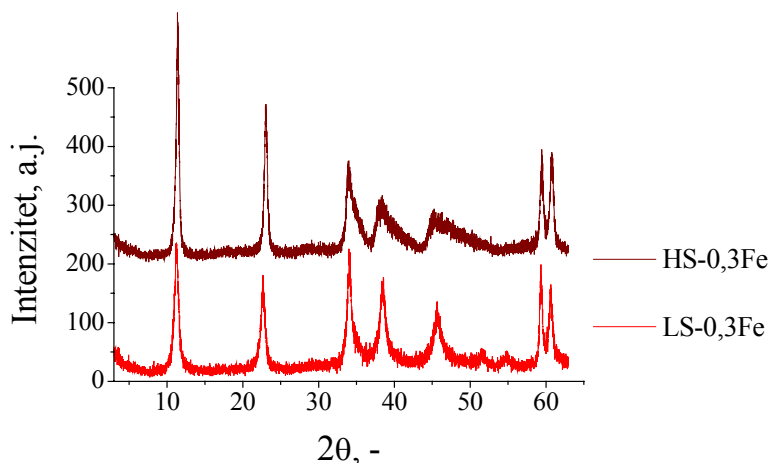
Slika 17. Poređenje difraktograma Mg-Al uzoraka istog sastava sintetisanih različitim metodama

Zapažena je veća asimetrija pikova (102), (105) i (108) kristalografskih ravni kod HS uzoraka. Asimetrija pomenutih karakterističnih pikova potiče od delimično neuređene strukture, naročito u pogledu pakovanja slojeva. Veća simetrija refleksija (102), (105) i (108) kristalografskih ravni kod LS uzoraka ukazuje na uređeniju strukturu pakovanja slojeva u odnosu na HS uzorke. Kod HS metode se gradivni rastvori veoma brzo uvode u posudu za koprecipitaciju, te se može reći da je i sinteza LDH trenutna, te nema dovoljno vremena za pravilno ređanje slojeva, za razliku od LS, metode gde se rastvori uvode postepeno.



Slika 18. Poređenje difraktograma Mg-Al-Fe uzoraka istog sastava sintetisanih različitim metodama

Slika 19 prikazuje uticaj metode sinteze na fazni sastav i kristalografsku strukturu Mg-Fe uzoraka. Slično uzorcima sa aluminijumom, kod uzoraka sintetisanih HS metodom zapaža se veći intenzitet karakterističnih pikova i veća asimetrija pri vrednostima ugla 2θ većim od 30° , kod uzoraka sintetisanih LS metodom. Kao i kod uzoraka sa aluminijumom, metoda sinteze ne utiče na položaj karakterističnih pikova.

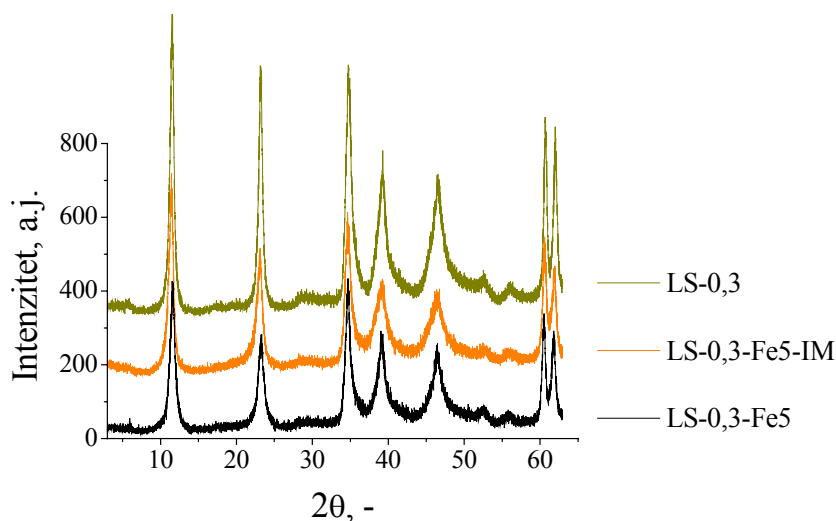


Slika 19. Poređenje difraktograma Mg-Fe uzoraka istog sastava sintetisanih različitim metodama

Slika 20 prikazuje fotografije Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih i LS i HS metodom. Zapaža se intenzivno obojenje Mg-Fe uzoraka koje sugeriše prisustvo gvožđa(III) izvan slojeva LDH. I kod Mg-Fe uzoraka, HS metoda sinteze daje uzorke sa intenzivnijim obojenjem od LS metode.

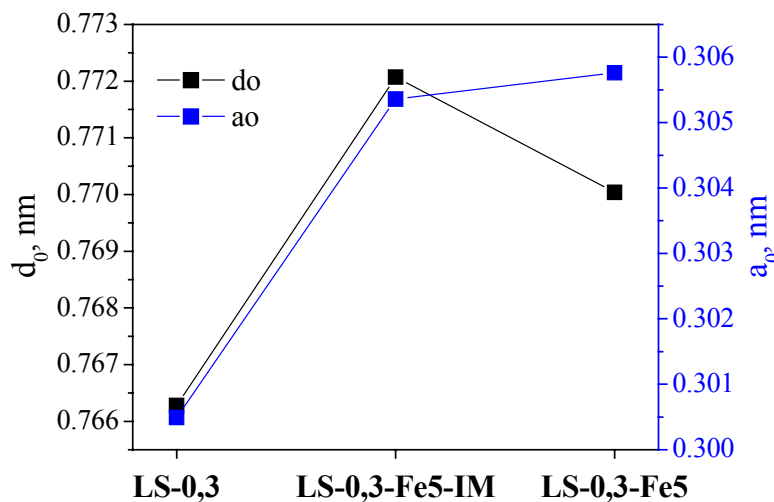


Slika 20. Fotografija LS (levo) i HS uzoraka (desno) sa gvožđem i $x = 0,3$: nakon sinteze i sušenja (gornji red) i nakon sprášivanja(donji red)



Slika 21. Poređenje difraktograma Mg-Al-Fe uzoraka sa 5% Fe sintetisanih koprecipitacijom (LS-0,3-Fe5) i impregnacijom (LS-0,3-Fe5-IM) kao i Mg-Al uzorka na kojem je izvršena impregnacija gvožđa (LS-0,3)

Slika 21 prikazuje uticaj impregnacije 5 mol% Fe na kristalografsku strukturu novonastalog Mg-Al-Fe uzorka. Kod impregnisanog uzorka, LS-0,3-Fe5-IM, su položaji pikova identični onima kod uzorka LS-0,3 na kojem je izvršena impregnacija, ali su im intenziteti smanjeni. Nepostojanje karakterističnih pikova $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ukazuje na inkorporaciju gvožđa u matricu LDH.



Slika 22. Prikaz međuravanskog rastojanja, d_0 , (crno) i dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , (plavo) kod uzorka LS-0,3; LS-0,3-Fe5-IM i LS-0,3-Fe5

Impregnisani uzorak LS-0,3-Fe5-IM ima manju vrednost katjon-katjon rastojanja, a_0 , od uzorka LS-0,3-Fe5 (Slika 22), što potvrđuje veći sadržaj M(III) jona u slojevima, jer je kao što je ranije napomenuto, vrednost a_0 u direktnoj korelaciji sa količinom M(III) jona

ugrađenih u matricu LDH i opada sa porastom sadržaja inkorporiranih M(III) jona. Impregnirani uzorak ima veću vrednost parametra rešetke a_0 od polaznog LS-0,3 uzorka zbog većeg jonskog poluprečnika inkorporiranog Fe^{3+} od Al^{3+} . Povećanje međuravanskog rastojanja, d_0 , impregnisanog uzorka u odnosu na oba i početni LS-0,3 i uzorak LS-0,3-Fe5, verovatno potiče od smanjenog sadržaja međuslojne vode, jer je nakon impregnacija 5%Fe vršeno sušenje u vakuumu i na taj način je otklonjena veća količina vode.

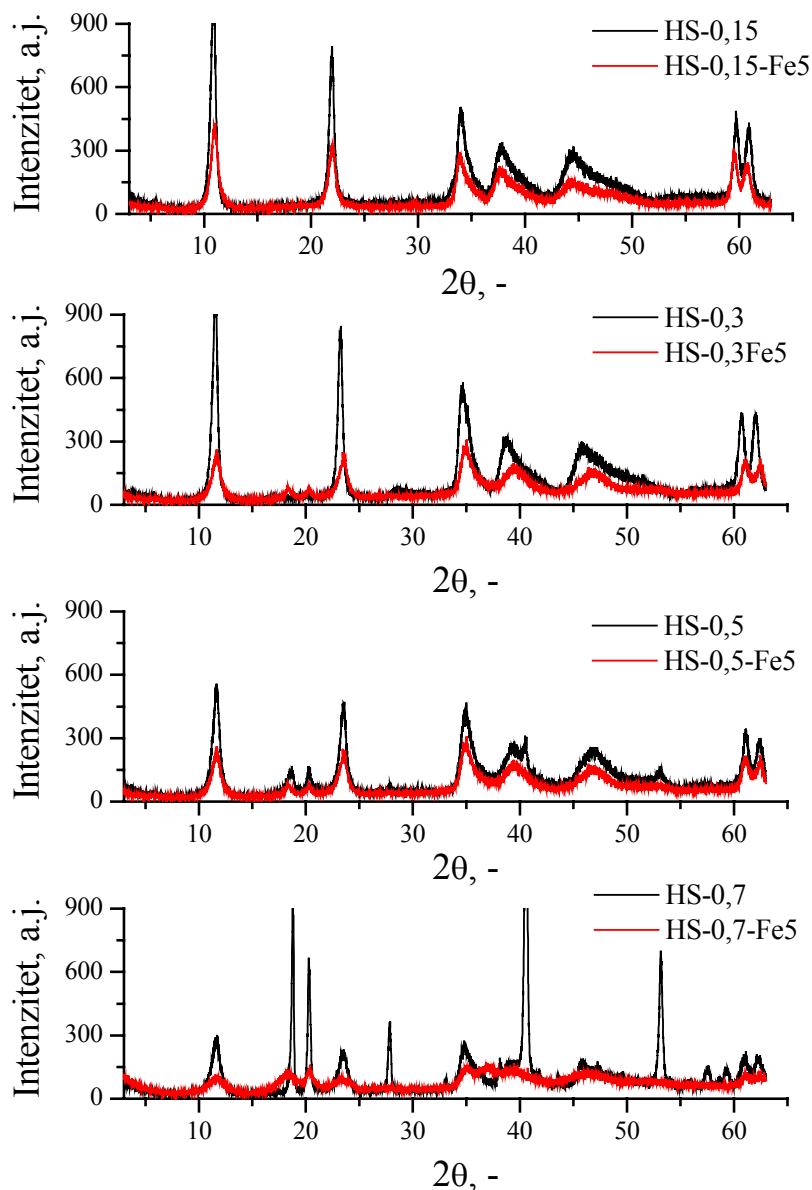
**LS-0,3-Fe5-IM****LS-0,3-Fe5**

Slika 23. Fotografija impregnisanog LS-0,3-Fe5-IM uzorka (levo) i uzorka LS-0,3-Fe5 (desno) nakon sinteze, sušenja i spraišivanja

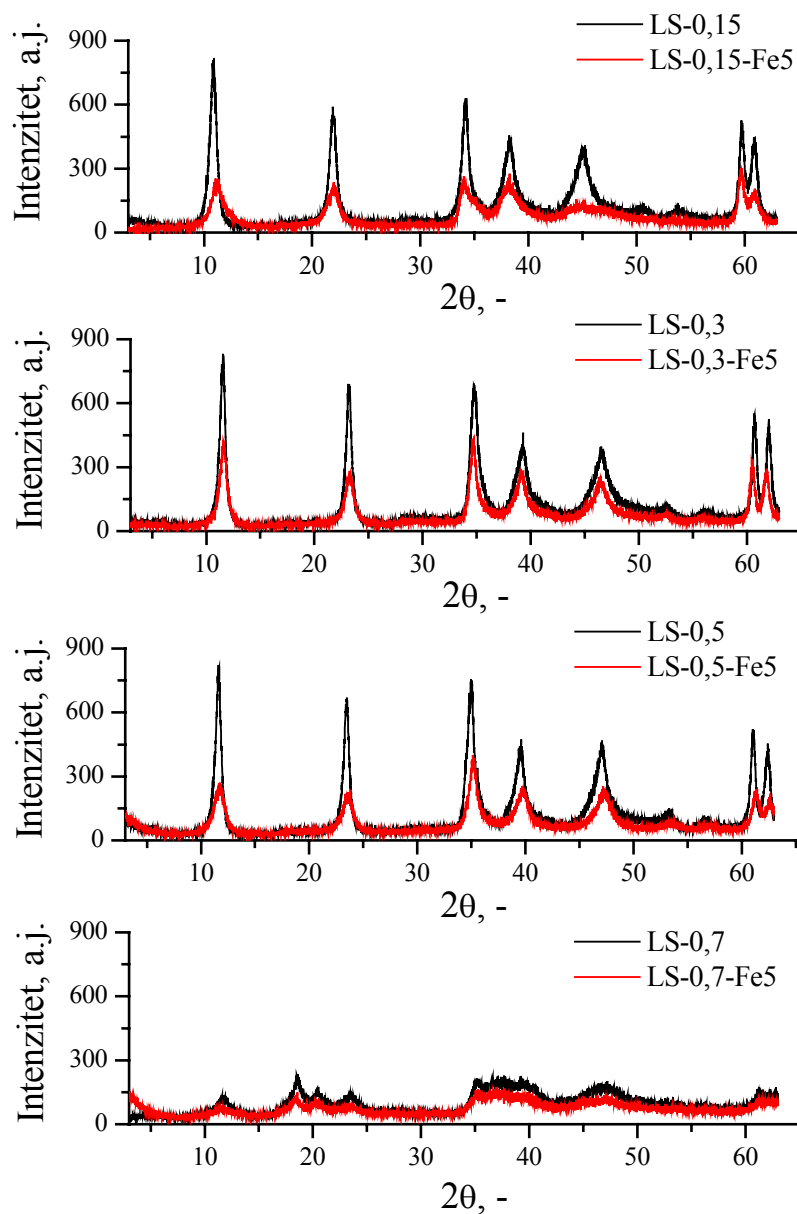
Slika 23 prikazuje poređenje boje impregnisanog LS-0,3-Fe5-IM uzorka i uzorka dobijenog koprecipitacijom LS-0,3-Fe5. Iako XRD analiza pokazuje veći sadržaj M(III) jona u matrici LDH impregnisanog uzorka, obojenje uzorka nedvosmisleno ukazuje na pojavu gvožđa(III) izvan matrice LDH.

4.1.4. UTICAJ GVOŽĐA NA FAZNI SASTAV I KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU

Prisustvo 5 %Fe kod Mg-Al-Fe uzoraka pripremljenih obema metodama sinteze dovodi do smanjenja intenziteta karakterističnih XRD pikova i proširenja difrakcionih maksimuma u odnosu na Mg-Al uzorke sa istim sadržajem M(III) jona (Slika 24 i Slika 25).

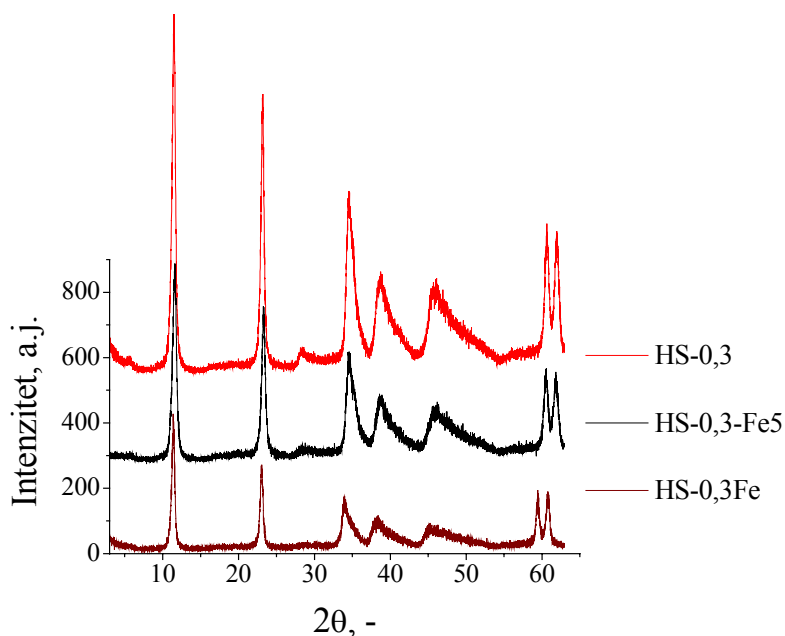


Slika 24. Poređenje difraktograma Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona sintetisanih HS metodom

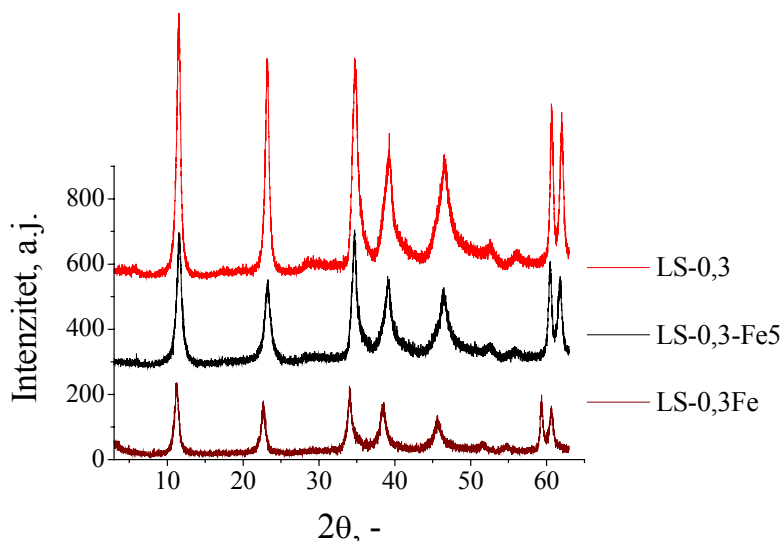


Slika 25. Poređenje difraktograma Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona sintetisanih LS metodom

Difraktogrami Mg-Al, Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka sa istim sadržajem M(III) jona sintetisanih HS (Slika 26) i LS metodom (Slika 27) ukazuju na uticaj sadržaja gvožđa i aluminijuma na intenzitet karakterističnih XRD pikova. Sa povećanjem sadržaja Fe tj. sa smanjenjem sadržaja Al, dolazi do smanjenja intenziteta pikova.



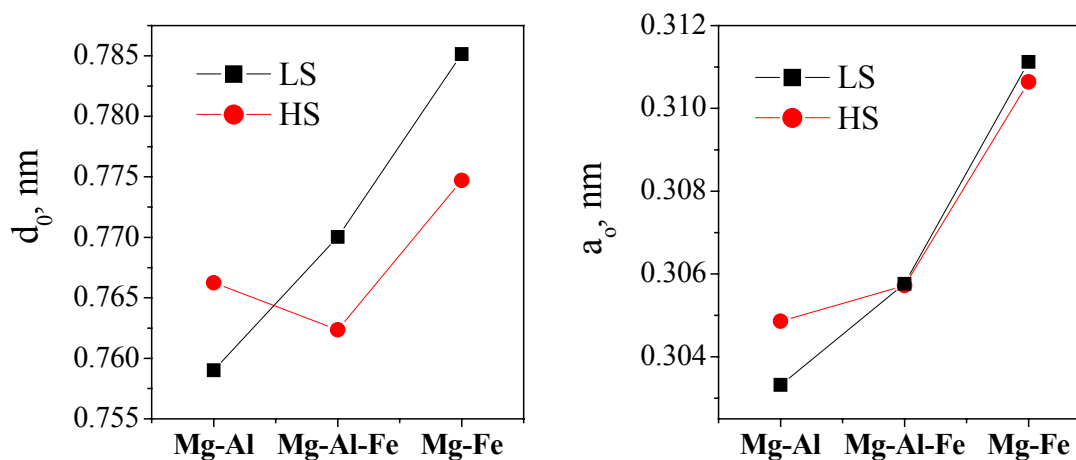
Slika 26. Poređenje difraktograma Mg-Al, Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona sintetisanih HS metodom



Slika 27. Poređenje difraktograma Mg-Al, Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona sintetisanih LS metodom

Slika 28 prikazuje zavisnost međuravanskog rastojanja, d_0 , i dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , kod Mg-Al, Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona. Sa povećanjem udela Fe u uzorku dolazi do povećanja međuravanskog rastojanja, d_0 , usled smanjenja sadržaja međuslojne vode i manjeg broja vodoničnih veza u međusloju (videti TG analizu deo 4.2.1). Sadržaj međuslojne vode zavisi i od metode sinteze i manji je kod uzoraka sintetisanih LS metodom. Takođe dolazi do povećanja dimenzije elementarne ćelije kristala, a_0 , sa povećanjem udela Fe u uzorku kao posledica većeg jonskog poluprečnika

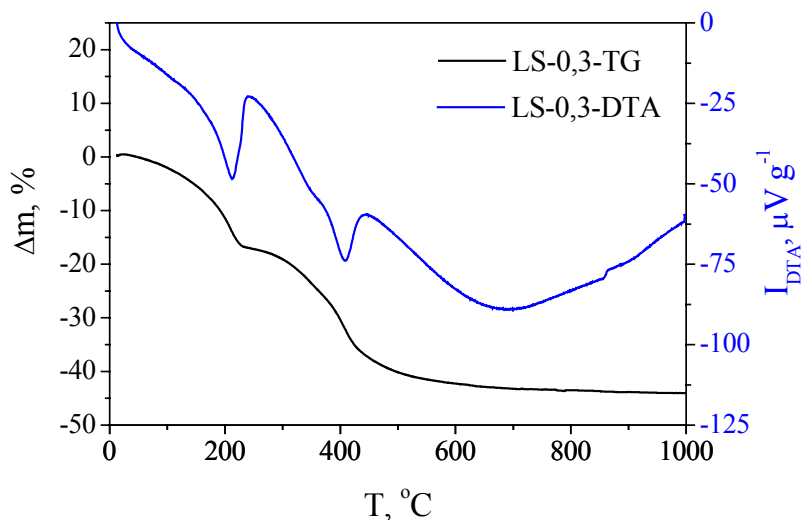
Fe^{3+} koji se ugrađuju u hidroksilni sloj od poluprečnika Al^{3+} , koji na taj način dovode do povećanja katjon-katjon rastojanja. Izuzetak je uzorak HS-0,3 koji ima veće i međuravansko i katjon-katjon rastojanje. Pošto oba ova parametra opadaju sa porastom inkorporacije M(III) jona u matricu LDH, nameće se zaključak da je u slučaju uzorka HS-0,3 tokom sinteze došlo do ugradnje manje količine M(III) jona u poređenju sa uzorkom LS-0,3.



Slika 28. Prikaz međuravanskog rastojanja, d_0 , (levo) i dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , (desno) kod Mg-Al, Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka istog sadržaja M(III) jona

4.2. TERMIJSKA ANALIZA

Svi sintetisani uzorci ispitani su simultanom termijskom analizom (TG/DTA). Kod svih uzoraka uočena su dva endotermna prelaza praćena odgovarajućim gubitkom mase (primer Slika 29). Ovakvo ponašanje je, u skladu sa literaturnim navodima, karakteristično za slojevite hidrokside [1, 2, 8, 45, 96].



Slika 29. TG i DTA krive uzorka LS-0,3

Tabela 6 prikazuje rezultate TG/DTA analize svih uzoraka: temperature prvog i drugog endotermnog prelaza, kao i odgovarajuće promene mase (prvi, drugi stupanj i ukupni gubitak mase). Prvi prelaz se dešava u temperaturnom intervalu od 100° - 290°C i potiče od gubitka adsorbovane i međuslojne vode.

Drugi prelaz se pojavljuje na temperaturama između 320° i 480°C, a nastaje usled izdvajanja vode iz oslobođenih hidroksilnih grupa (dehidroksilacije) iz slojeva sličnih brusitu i oslobađanja ugljen-dioksida, CO₂, nastalog od karbonatnih anjona, CO₃²⁻, iz međuslojeva (dekarboksilacija).

Ova dva glavna endotermna prelaza se mogu pojaviti kao udvojeni efekti i zavise kvantitativno i kvalitativno od više faktora kao što su: odnos M(II)/M(III), tip anjona, niskotemperaturni tretman (sušenja nakon sinteze) i atmosfera prilikom termičkog tretmana [1].

Nakon drugog prelaza nastavlja se veoma blagi pad mase, Δm_3 , koji se može pripisati gubitku zaostalih anjona iz međusloja.

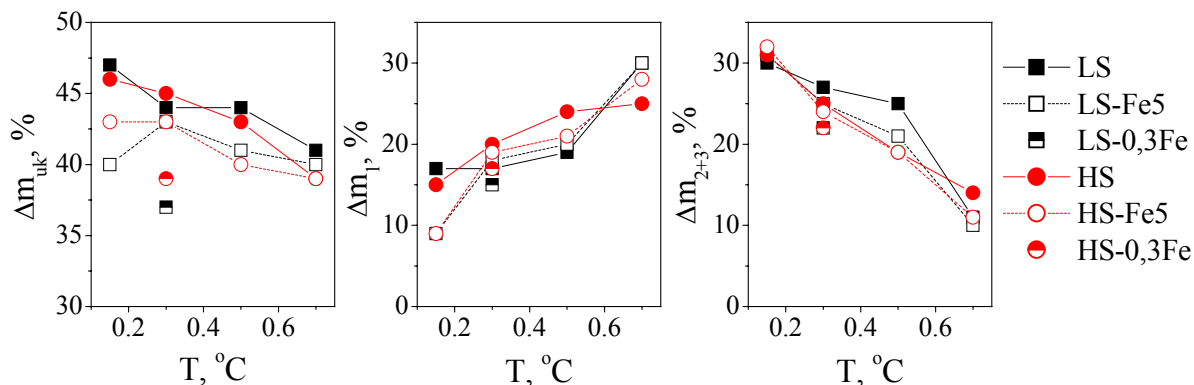
Kod većine uzoraka zapažen je još jedan širok endotermni prelaz bez gubitka mase na temperaturama između 680° i 830°C, koji se objašnjava formiranjem stehiometrijskih spinela i slobodnih oksida magnezijuma.

Tabela 6. Rezultati TG/ DTA analize svih uzoraka, gde je T_1 , temperatura prvog; T_2 , temperatura drugog i T_3 , temperatura trećeg DTA pika; Δm_1 , prvi; Δm_2 drugi; Δm_3 treći i Δm_{uk} , ukupan gubitak mase

	$\Delta m_1, \%$	$\Delta m_2, \%$	$\Delta m_3, \%$	$\Delta m_{uk}, \%$	T_1 i $T_1', ^\circ\text{C}$	T_2 i $T_2', ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
HS-0,15	15	24 + 5	2	46	156	381, 479	735
HS-0,3	20	21	4	45	244	423	786
HS-0,5	24	15	4	43	243, 270	421	801
HS-0,7	25	11	3	39	243, 289	421	811
HS-0,15-Fe5	9	26 + 5	3	43	149	376, 469	679
HS-0,3-Fe5	19	20	4	43	236	418	827
HS-0,5-Fe5	21	16	3	40	243, 274	420	819
HS-0,7-Fe5	28	8	3	39	116,245,270	417	735
HS-0,3-Fe	17	17	5	39	212	336, 379	--
LS-0,15	17	24 + 5	1	47	141	384, 468	730
LS-0,3	17	21	6	44	213	348, 409	684
LS-0,5	19	20	5	44	207, 228	411	688
LS-0,7	30	--	11	41	100,218,257	--	722
LS-0,15-Fe5	9	25 + 4	2	40	144	379, 453	684
LS-0,3-Fe5	18	21	4	43	213	356, 405	691
LS-0,5-Fe5	20	17	4	41	121, 197	410	683
LS-0,7-Fe5	30	--	10	40	120,210,256	--	684
LS-0,3-Fe	15	17	5	37	179	324, 373	--

4.2.1. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE

Slika 30 prikazuje uticaj hemijskog sastava LDH na gubitak mase tokom termijske analize svih sintetisanih uzoraka. Sa porastom sadržaja M(III) jona ukupan gubitak mase, Δm_{uk} i drugi gubitak mase, Δm_2 opadaju, dok prvi gubitak mase, Δm_1 raste. Pošto drugi prelaz nastaje usled gubitka hidroksilnih grupa i međuslojnih anjona, očekivan je porast gubitka mase sa porastom sadržaja M(III) jona, međutim, opaženo je smanjenje Δm_2 . Ovakvo ponašanje je već zapaženo u sistemu Mg-Al-LDH sa karboksilnim anjonom [1] i objašnjeno je parcijalnim gubitkom OH^- grupa iz slojeva sličnih brusitu pre nego što nastupi drugi glavni endotermni prelaz. Kod uzoraka za velikim sadržajem M(III) jona ($x > 0,5$), formira se dodatna faza - $\text{Al}(\text{OH})_3$, čija dehidroksilacija takođe počinje pre drugog glavnog endoternog prelaza, što objašnjava porast prvog gubitka mase i opadanje drugog sa porastom sadržaja M(III) jona, zbog manje količine kompenzujućih anjona u međuslojevima usled formiranja dodatnog bajerita.



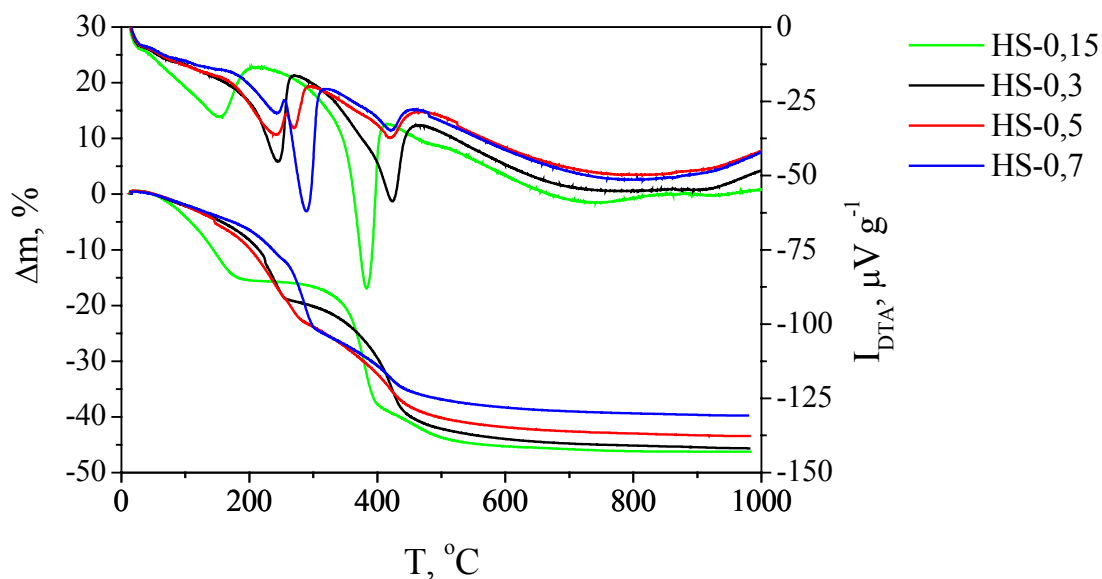
Slika 30. Zavisnost ukupnog gubitka mase (levo), prvog endotermnog prelaza (sredina) i zbirno drugog i trećeg endotermnog prelaza (desno) od hemijskog sastava, x svih sintetisanih uzoraka

4.2.1.1. HS UZORCI SA RAZLIČITIM SADRŽAJEM M(III) JONA

Slika 31. prikazuje rezultate termijske analize uzoraka Mg-Al sintetisanih HS metodom sa različitim odnosom Mg/Al. Sa porastom sadržaja M(III) jona dolazi do porasta gubitka mase prvog prelaza, koji nastaje usled gubitka vode. Odgovarajući DTA pikovi se sa porastom sadržaja M(III) jona pomeraju ka višim temperaturama i povećava im se intenzitet. DTA pik prvog prelaza je asimetričan sa pojavom ramena kod uzoraka sa $x \leq 0,3$ i dupliranim pikom kod višefaznih uzoraka sa $x > 0,3$. Pojava dva stupnja kod prvog endotermnog prelaza, kao što je već rečeno, zavisi od mnogo faktora. Yun *et al.* [12] su kod Mg-Al-LDH sa karbonatnim anjonima, sintetisanih i HS i LS metodom, u opsegu optimalnom za sintezu jednofaznih LDH ($0,2 < x < 0,33$) zapazili pojavu dve vrste vode: međučestičnu vodu, gde je voda kondenzovana u prostoru između agregata pločastih čestica (koju je lakše otkloniti) i površinsku vodu koja je vezana u međuslojevima i za spoljašnje bazalne ravni. Međučestičnu vodu je moguće otkloniti na nižim temperaturama i ona je odgovorna za pojavu ramena kod prvog DTA pika dok temperatura otklanjanja površinske vode raste sa porastom sadržaja M(III) jona. Pomeranje DTA pika ka višim temperaturama objašnjava se porastom gustine naelektrisanja hidroksilnih slojeva i većim brojem vodoničnih veza koje treba raskinuti sa porastom sadržaja M(III) jona [12]. Pojava dupliranog pika kod višefaznih uzoraka sa velikim sadržajem M(III) jona najverovatnije potiče od izdvajanja hidroksilnih grupa iz dodatne faze - čistog aluminijum hidroksida, jer intenzitet drugog dela pika raste sa porastom sadržaja M(III) jona, čiji porast uslovljava, takođe, porast udela bajerita tokom sinteze.

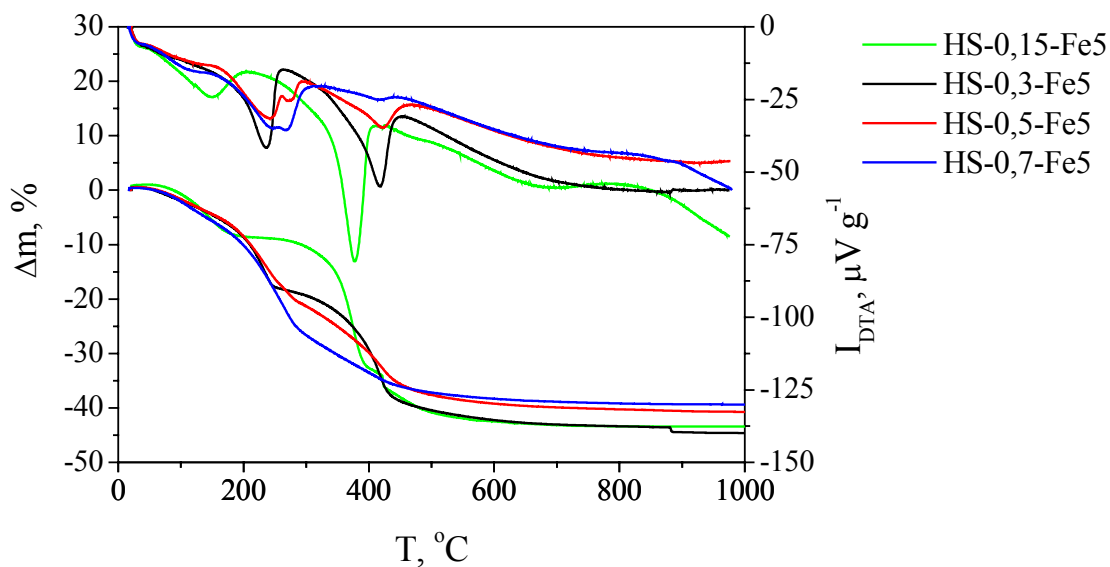
Sa povišenjem sadržaja M(III) jona dolazi, takođe, do pomeranja DTA pikova drugog endotermnog prelaza ka višim temperaturama, ali im intenzitet opada, dok vrednost drugog gubitka mase opada. Ova pojava je već objašnjena otpuštanjem dela hidroksilnih grupa pre početka drugog stupnja razgradnje i prisustvom dodatne faze, bajerita, kod uzoraka sa velikim sadržajem M(III) jona.

Treći, širok DTA pik, koji nije praćen gubitkom mase, registrovan je kod svih uzoraka na temperaturama od 700° do 800°C i sa povećanjem sadržaja M(III) jona takođe dolazi do njegovog pomeranja ka višim temperaturama. Ovaj pik potiče od formiranja stehiometrijskih spinela i slobodnih oksida magnezijuma.



Slika 31. TG/DTA krive Mg-Al uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom sintetisanih HS metodom

Slika 32 prikazuje rezultate termijske analize Mg-Al-Fe uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom sintetisanih HS metodom. Trend promena TG i DTA krivih je isti kao i kod Mg-Al uzoraka sintetisanih istom metodom i može se objasniti na isti način. Razlika postoji u manjim intenzitetima pikova i slabije izraženim dupliranim pikovima prvog prelaza kod uzoraka sa velikim sadržajem M(III) jona.

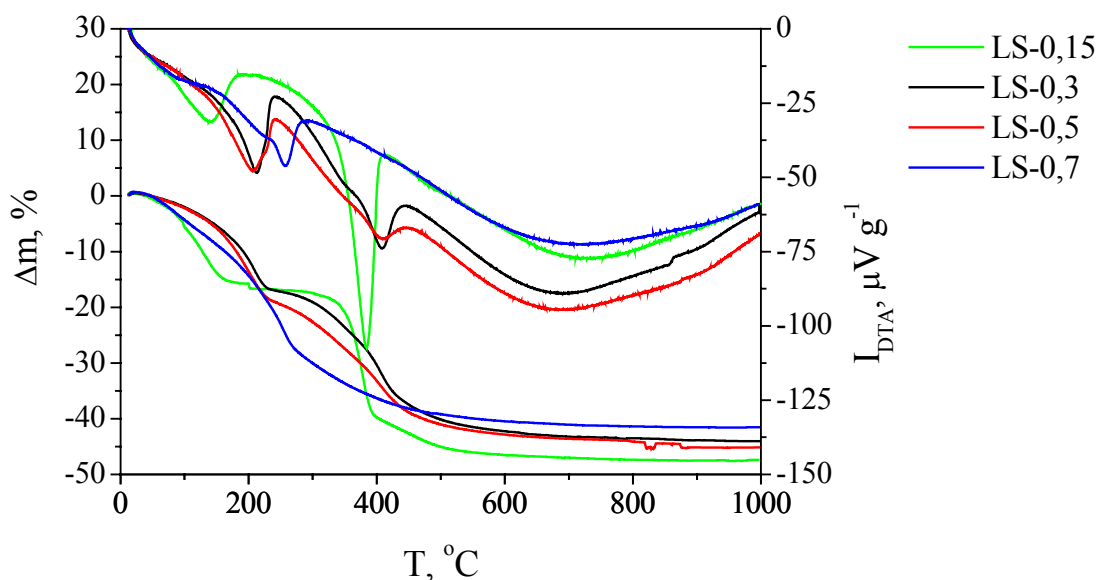


Slika 32. TG/DTA krive Mg-Al-Fe uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom sintetisanih HS metodom

4.2.1.2. LS UZORCI SA RAZLIČITIM SADRŽAJEM M(III) JONA

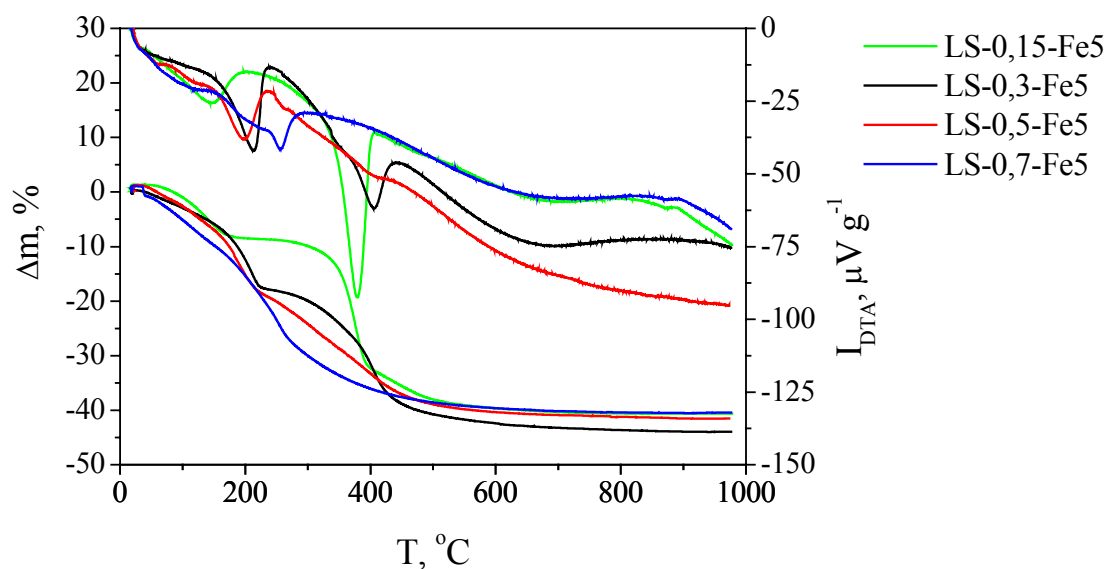
Slično kao i kod HS uzoraka, TG analiza Mg-Al uzoraka sintetisanih LS metodom, pokazuje da sa porastom sadržaja M(III) jona vrednost prvog gubitka mase raste, dok vrednost drugog gubitka mase opada (Slika 33). Objašnjenje ovakvog ponašanja isto je kao i za HS uzorke.

DTA analiza ovih LS uzoraka pokazuje, kao i kod HS uzoraka, da sa porastom sadržaja M(III) jona temperatura i intenzitet endotermnog pika prvog prelaza raste. Za razliku od HS uzoraka, kod LS uzoraka se pojavljuje slabo izdiferenciran dupli pik prvog prelaza samo kod uzorka LS-0,7, jer je jedino kod ovog uzorka je XRD analizom, kao i kod uzoraka HS-0,5 i HS-0,7, pored LDH faze identifikovan bajerit, što nedvosmisleno potvrđuje da pojava dupliranog pika prvog prelaza potiče od otpuštanja hidroksilnih grupa iz čistog aluminijum hidroksida. I kod LS uzoraka sa povišenjem sadržaja M(III) jona dolazi do pomeranja DTA pikova drugog prelaza ka višim temperaturama, uz smanjenje njihovog intenziteta. Kod uzorka LS-0,7 je drugi endotermni prelaz jedva vidljiv. Treći endotermni prelaz, koji nije praćen gubitkom mase uočen je kod svih Mg-Al uzoraka sintetisanih LS metodom.



Slika 33. TG/DTA krive Mg-Al uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom sintetisanih LS metodom

Kod Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS metodom, trend ponašanja tokom termijske analize je sličan kao i kod ostalih uzoraka i isti kao kod Mg-Al uzoraka sintetisanih istom metodom (Slika 34). Uzorak LS-0,5-Fe, kao i uzorak LS-0,5 nema dupliran pik prvog prelaza, za razliku od $x = 0,5$ uzoraka sintetisanih HS metodom koji imaju i dodatnu $\text{Al}(\text{OH})_3$ fazu. Termijska analiza je na ovaj način potvrdila rezultate dobijene XRD analizom i zaključak da je LS metodom moguće sintetisati višestruke slojevite hidrokside sa povećanim sadržajem M(III) jona od $x = 0,5$.



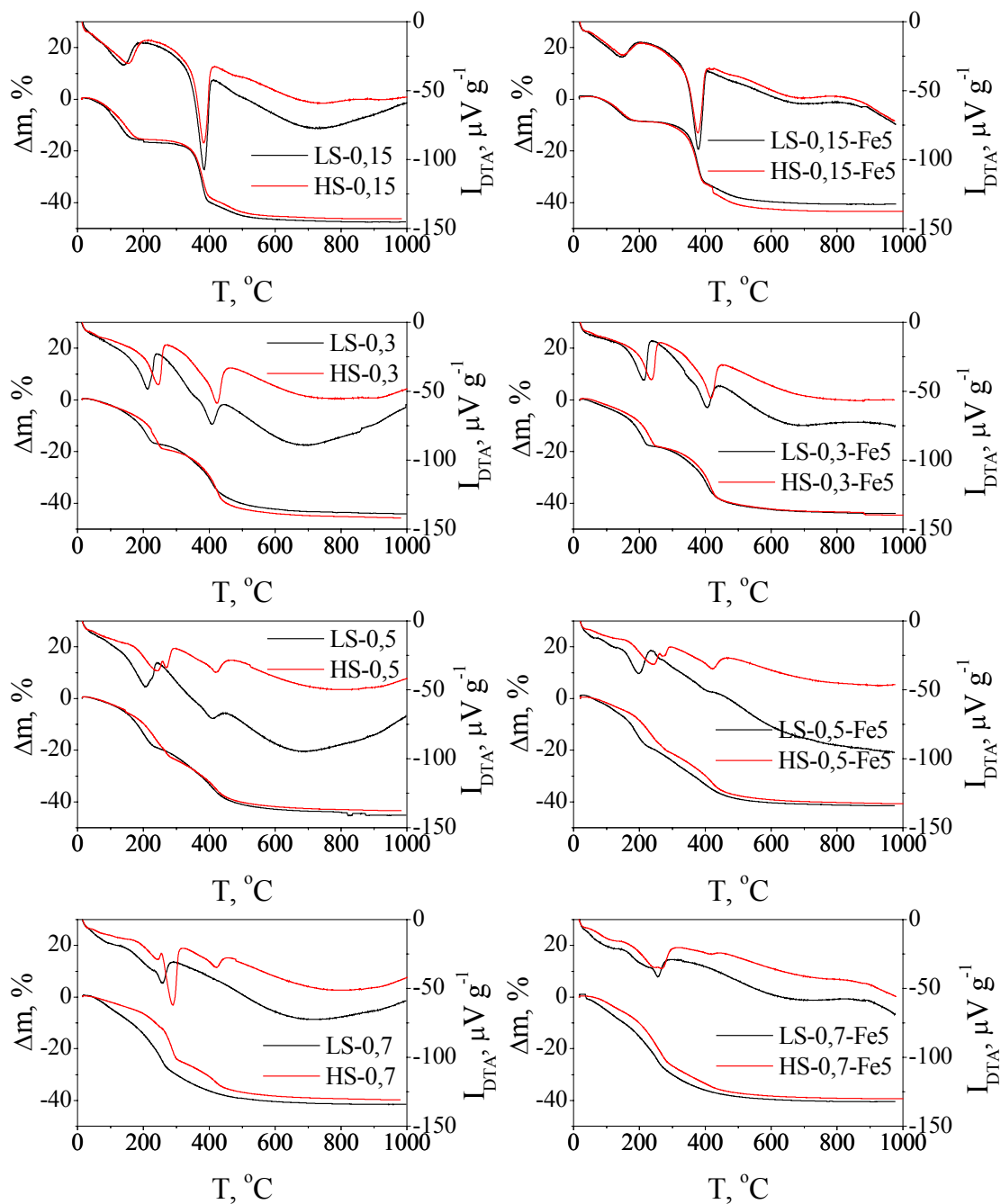
Slika 34. TG/DTA krive Mg-Al-Fe uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom sintetisanih LS metodom

4.2.2. UTICAJ METODE SINTEZE NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA ISTOG HEMIJSKOG SASTAVA

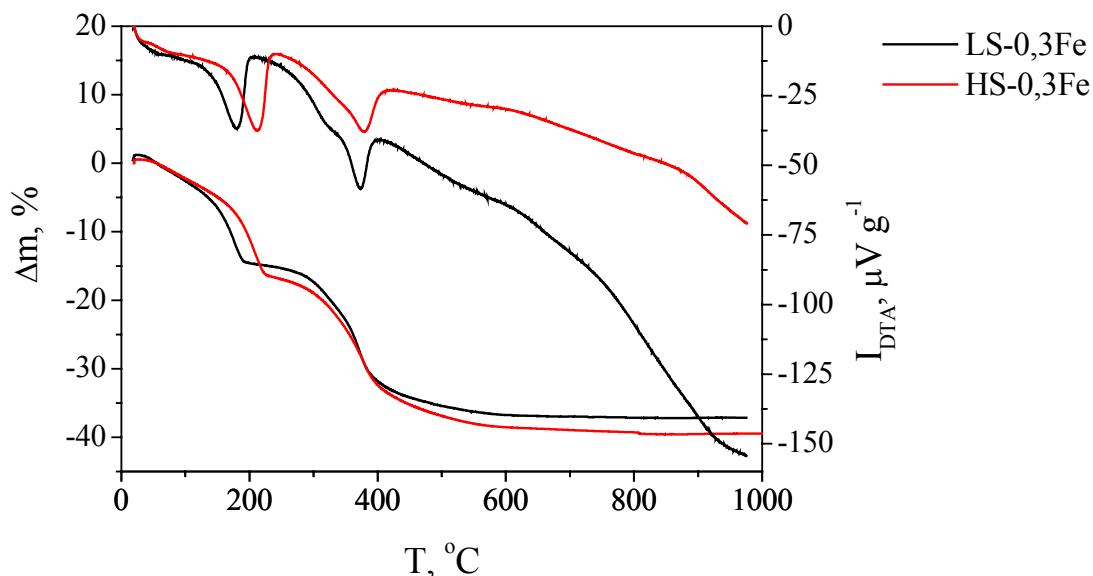
Slika 35 prikazuje uticaj metode sinteze na termičku razgradnju svih sintetisanih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka. Svi uzorci istog hemijskog sastava imaju slično ponašanje, a najveće razlike se primećuju kod višefaznih uzoraka sa povišenim sadržajem M(III) jona.

Uzorci sintetisani HS metodom imaju više temperature oba prelaza, praćena gubitkom mase, kao i temperature trećeg prelaza bez značajnog gubitka mase, u poređenju sa LS uzorcima istog sastava, što potvrđuje da je pomoću HS metode moguće sintetisati termički stabilnije LDH.

Slika 36 prikazuje uticaj metode sinteze na termičke karakteristike Mg-Fe uzoraka. Kao i kod uzoraka koji sadrže aluminijum, temperature karakterističnih pikova su kod HS uzorka više nego kod LS uzorka, što ukazuje na njihovu veću termičku stabilnost.



Slika 35. Uticaj metode sinteze na termičku razgradnju svih sintetisanih uzoraka

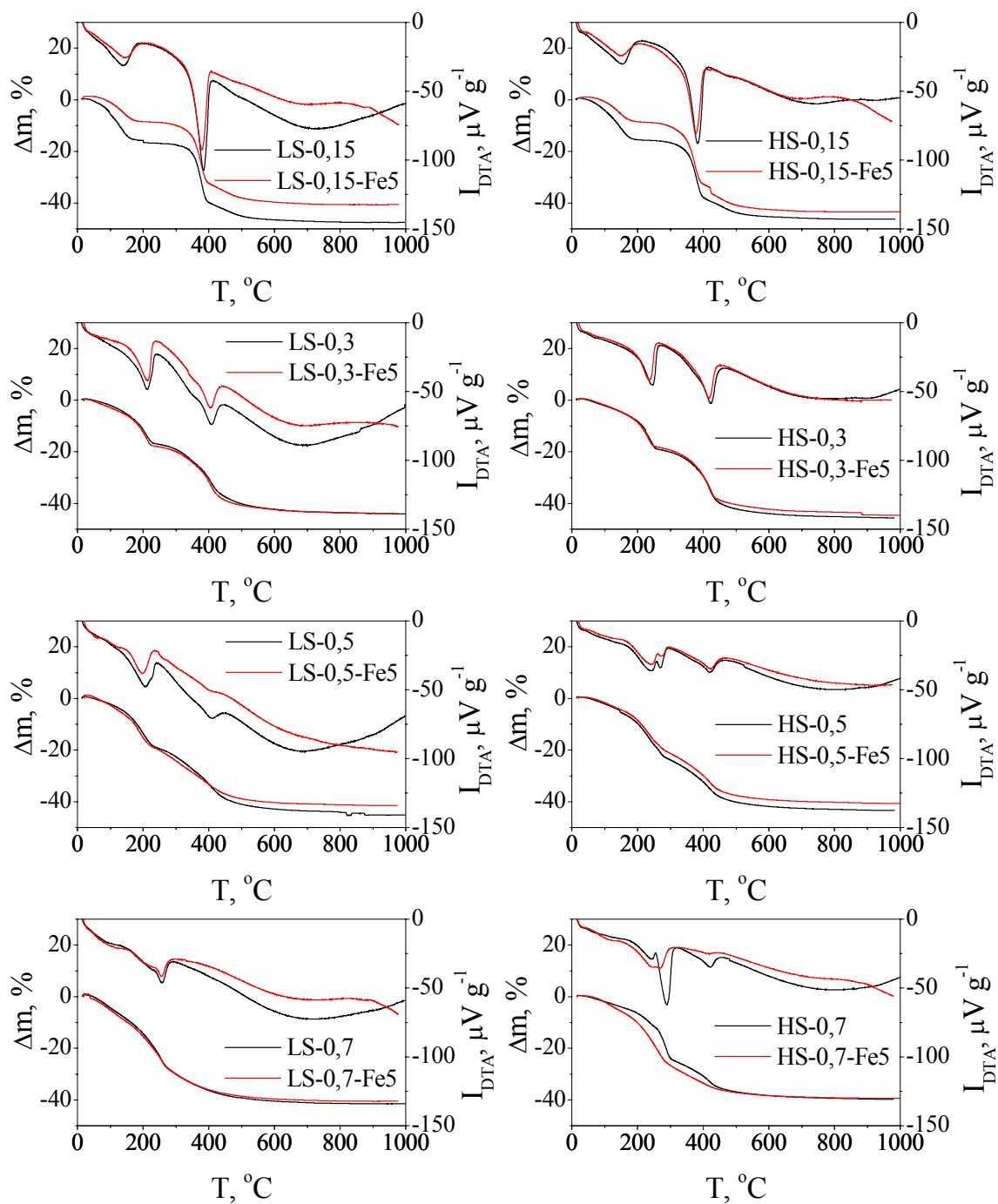


Slika 36. TG/DTA krive Mg-Fe uzoraka sintetisanih različitim metodama

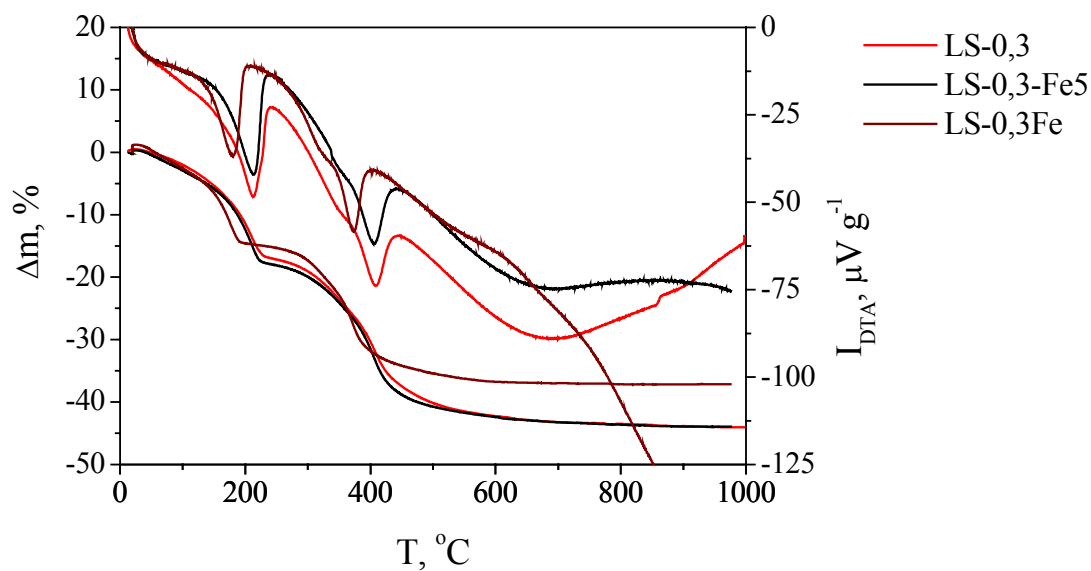
4.2.3. UTICAJ GVOŽDA NA TERMIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA

Slika 37 prikazuje uticaj prisustva male količine gvožđa (5 mol%) na termičko ponašanje uzoraka sa istim sadržajem M(III) jona. Gubici mase tokom oba endotermna prelaza kod uzoraka Mg-Al-Fe ne razlikuju se bitno od onih kod Mg-Al uzoraka, ali su temperature prelaza nešto više uz manje intenzitete karakterističnih DTA pikova. Izuzetak su uzorci sa $x = 0,15$ kod kojih, nezavisno od metode sinteze, Mg-Al-Fe uzorci imaju manji prvi gubitak mase od Mg-Al uzoraka, što sugeriše i manji sadržaj međuslojne vode.

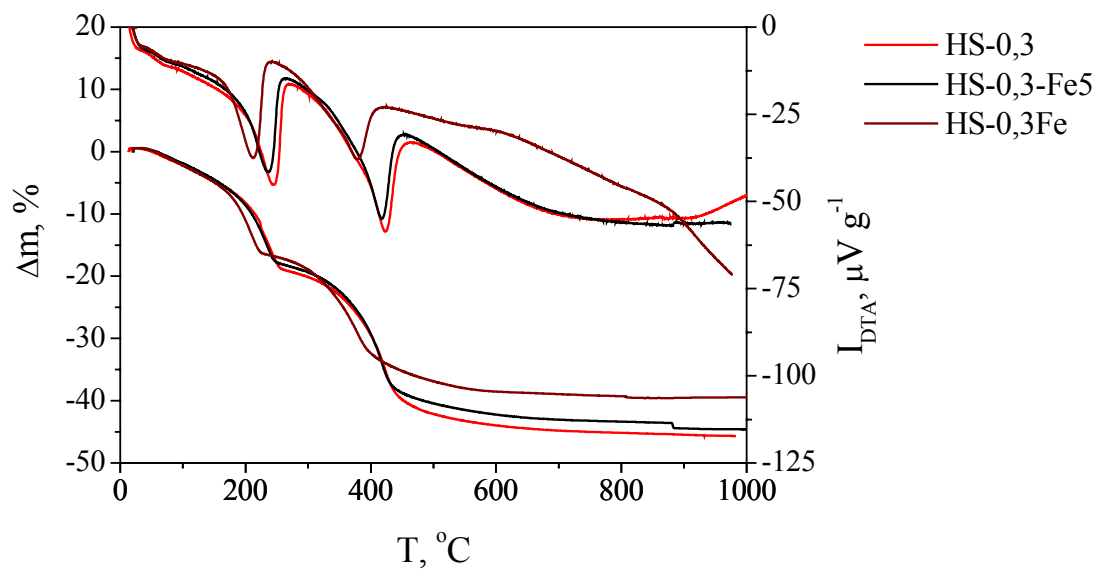
Slika 38 i Slika 39 prikazuju uticaj prirode M(III) jona na termičku razgradnju uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS i HS metodom. Zapaža se da prisustvo gvožđa kao i porast sadržaja Fe kod uzoraka sa istim sadržajem M(III) jona dovodi do sniženja temperatura oba prelaza i samim tim smanjenja stabilnosti slojevite strukture LDH. Sa porastom sadržaja Fe raste i smanjenje prvog gubitka mase, odnosno smanjuje se sadržaj međuslojne vode i broj vodoničnih veza između molekula vode i međuslojnih anjona. Izuzetak je uzorak HS-0,3 kod kojeg je već kod XRD analize pretpostavljena ugradnja manje količine M(III) jona tokom sinteze u poređenju sa uzorkom LS-0,3.



Slika 37. Poređenje TG/DTA krivih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih istom metodom, sa jednakim sadržajem M(III) jona



Slika 38. Uticaj prirode M(III) jona na termičku razgradnju uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS metodom



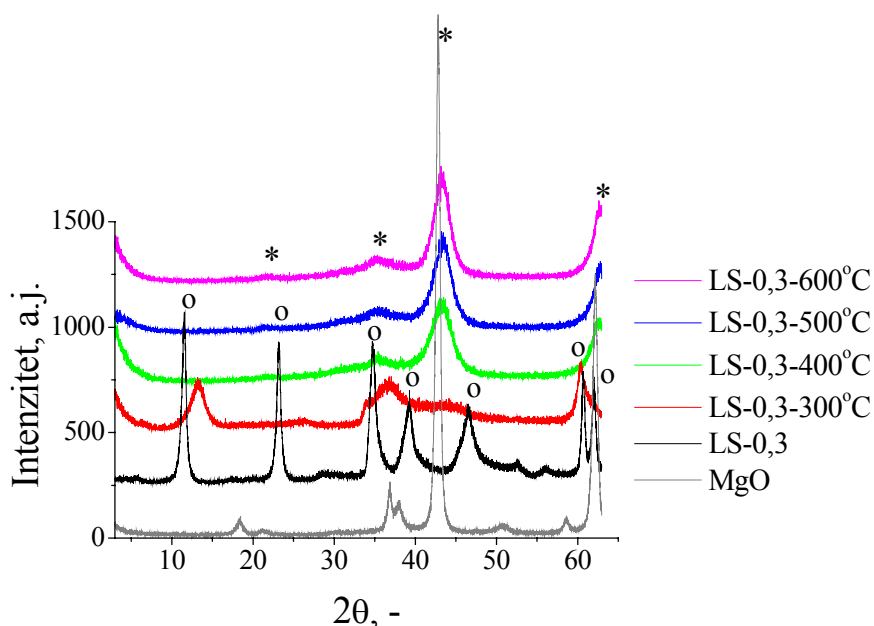
Slika 39. Uticaj prirode M(III) jona na termičku razgradnju uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih HS metodom

4.3. FORMIRANJE MEŠOVITIH OKSIDA – KALCINACIJA

Proces termičke razgradnje uzoraka LS-0,3 i HS-0,3 i proces nastanka mešovutih oksida praćen je pomoću XRD metode (Slika 40 i Slika 41). Tok termičke razgradnje praćen difraktogramima registrovanim za iste uzorke tretirane pri različitim temperaturama u skladu je sa zapažanjima datim u literaturi [1, 6, 16, 20,].

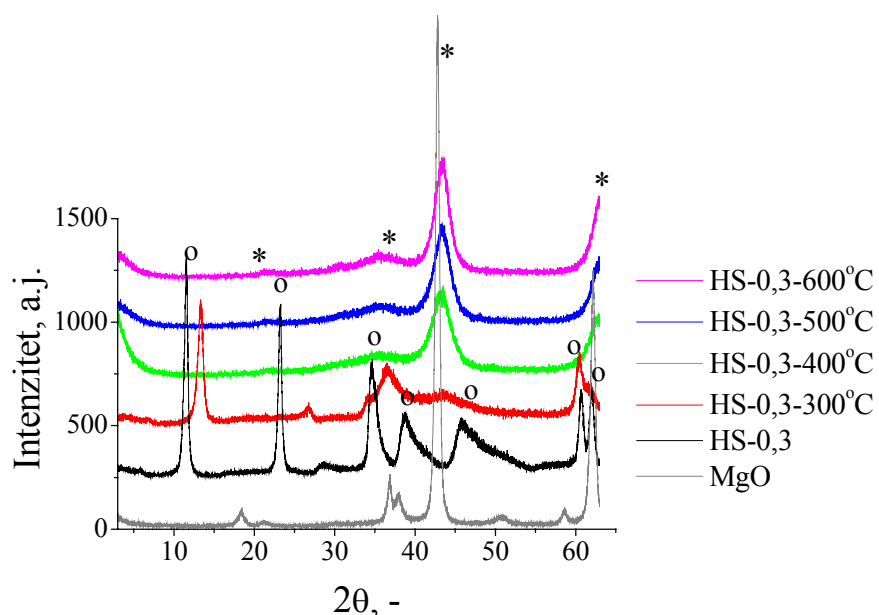
Nakon termičkog tretmana na 300°C dolazi do dehidratacije (prvi gubitak mase registrovan TG analizom) i nastaje međuproizvod koji još uvek ima slojevitou strukturu, ali sa manjim bazalnim rastojanjem ($d_0 = 0,663$ nm). Prema Belloto *et al.* [20] u ovom stadijumu dolazi do migracije M(III) jona u međusloj, pri čemu M(III) joni prelaze iz oktaedarske u tetraedarsku koordinaciju (Slika 4).

Nakon termičkog tretmana na 500°C dolazi do otpuštanja hidroksilnih grupa i karbonatnih anjona iz međusloja (drugi gubitak mase) i nestanka slojevite strukture. Sada se na XRD krivoj zapažaju samo pikovi karakteristični za mešovite okside. Ovi oksidi imaju regularnu strukturu koju čini gusto pakovana kubna rešetka kiseonika sa tetraedarski koordinisanim M(III) jonima u intersticijalnom prostoru (Slika 4).

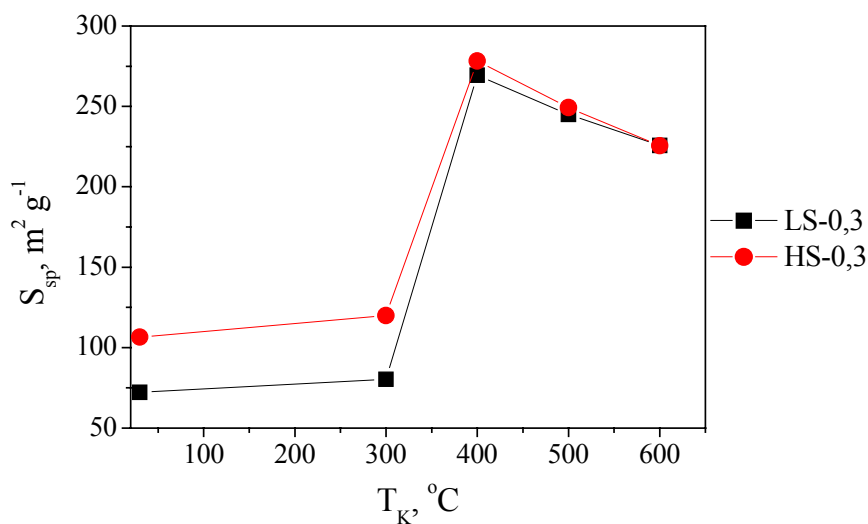


Slika 40. Proces termičke razgradnje LDH prikazan na difraktogramu LS-0,3 uzorka

Pošto velika specifična površina mešovutih oksida dobijenih iz LDH nastaje upravo tokom termičkog tretmana [1, 5, 9, 20, 35, 86], ispitana je tekstura uzoraka LS-0,3 i HS-0,3 termički tretiranih na različitim temperaturama od 300° do 600°C (Slika 42). Smatra se da se specifična površina razvija upravo tokom termičkog tretmana i to mehanizmom formiranja "ventilacionih" kanala kroz koje izlaze isparljive supstance (voda, CO₂ i sl.) nastale usled termičke razgradnje [6]. Slika 42 prikazuje zavisnost specifične površine od temperature termičkog tretmana. Zapaža se da nakon termičkog tretmana na 300°C naglo dolazi do velikog porasta specifične površine pri tretmanu na 400°C, dok se pri daljem porastu temperature primećuje blago opadanje specifične površine.

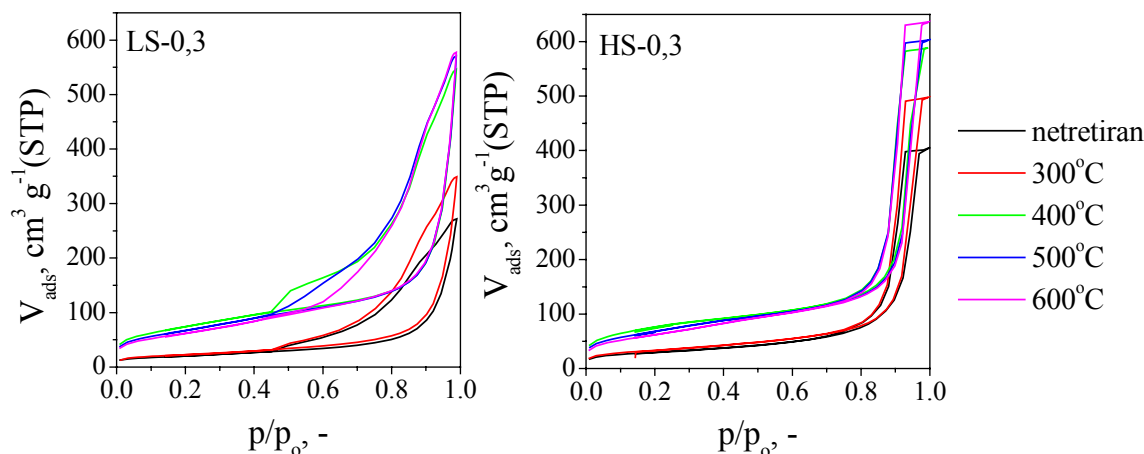


Slika 41. Proces termičke razgradnje LDH prikazan na difraktogramu HS-0,3 uzorka



Slika 42. Zavisnost specifične površine od temperature termičkog tretmana

Porast specifične površine potvrđuje i analiza adsorpcijskih izoterma uzoraka tretiranih na različitim temperaturama (Slika 43), pošto se na adsorpcijskim izotermama uzoraka tretiranih na temperaturama višim od 300°C zapaža porast adsobovane zapremine azota pri niskim relativnim pritiscima, p/p_0 .



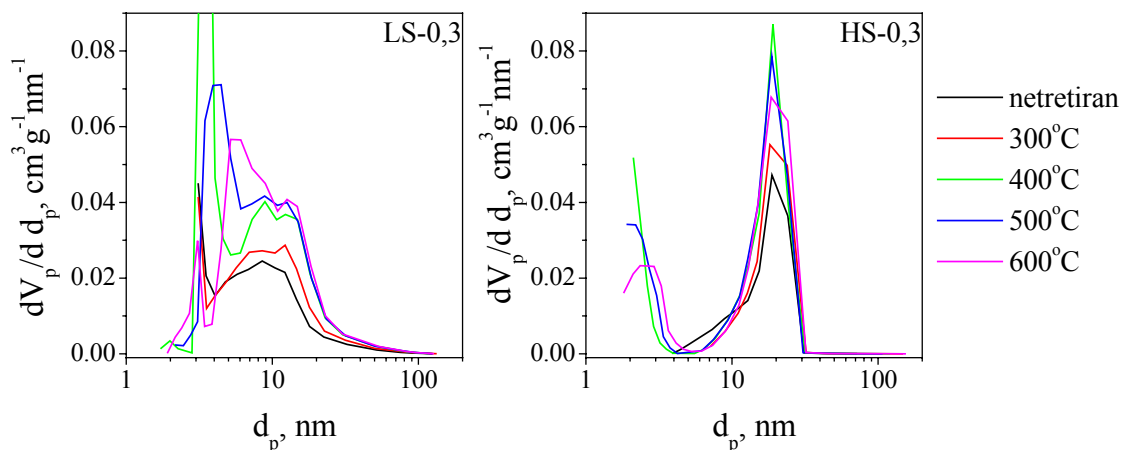
Slika 43. Uticaj termičkog tretmana na niskotemperaturnu adsorpciju azota uzorka LS-0,3 (levo) i uzorka HS-0,3 (desno)

Blagi pad specifične površine sa porastom temperature termičkog tretmana iznad 400°C, moguće je objasniti analizom raspodele pora po prečnicima. Slika 44 prikazuje uticaj termičkog tretmana na raspodelu pora uzoraka LS-0,3 i HS-0,3 računato pomoću BJH metode korišćenjem desorpcione grane izoterme. Kod mezoporoznih materijala najčešće korišćena metoda za određivanje raspodele pora po prečnicima je pomenuta BJH metoda koju su predložili Barrett, Joyner i Halenda, bazirana na Kelvin-ovoj jednačini i konceptu pražnjenja pora - desorpcionoj grani izoterme. Međutim, strmi deo desorpcione grane, zapažen kod uzoraka sa povećanom supstitucijom M(III) jona (detaljnije diskutovano u poglavlju 4.7. Tekstura), je pojava koja više zavisi od prirode adsorbensa nego od raspodele veličina pora i pošto efekti mreže pora utiču na desorpciju u porama, desorpciona grana izoterme nije izabrana za određivanje raspodele mezopora [97, 98]. U ovakvim slučajevima adsorpciona grana izoterme više odgovara ravnoteži i poželjno je nju koristiti za izračunavanje raspodele pora [97, 99].

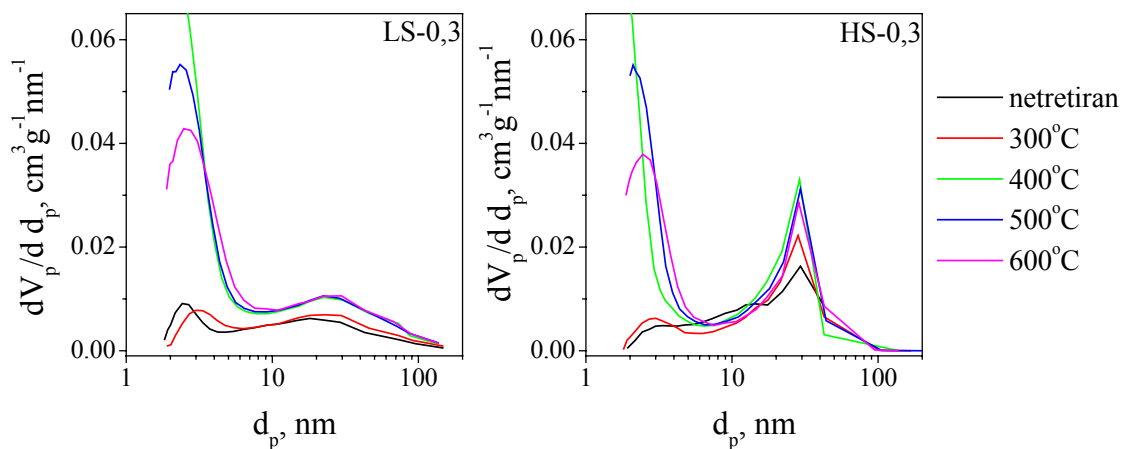
Slika 45 prikazuje uticaj termičkog tretmana na raspodelu pora uzoraka LS-0,3 i HS-0,3 korišćenjem adsorpcione grane izoterme. Poređenje raspodele pora, dobijenih pomoću adsorpcione i desorpcione grane, opravdava ispravnost korišćenja adsorpcione grane izoterme. Kod uzoraka istog sastava sintetisanih različitim metodama zapaža se, na bazi desorpcione izoterme (Slika 44), veoma različita raspodela pora koja bi trebala da doprinese i formiranju različitih specifičnih površina. Međutim, specifične površine uzoraka tretiranih na temperaturama višim od 300°C su veoma bliske za uzorke sintetisane različitim metodama (Slika 42), što se poklapa sa sličnom raspodelom pora ukoliko se posmatra adsorpciona grana izoterme (Slika 45).

Kod oba uzorka (LS-0,3 i HS-0,3) se zapaža bimodalna raspodela pora po veličinama: mezopore sa prečnicima od 2 - 3 nm i nešto veće mezopore sa prečnicima od 20 -30 nm. Bimodalna raspodela pora se ne menja sa porastom temperature termičkog tretmana, ali se menja udeo manjih i većih mezopora u ukupnoj poroznosti uzorka. Do porasta specifične površine nakon termičkog tretmana na temperaturama višim od 300°C dolazi usled porasta udela manjih pora u ukupnoj poroznosti uzorka. Na temperaturama višim od 400°C dolazi do blagog smanjenja udela manjih pora i posledično do smanjenja specifične površine.

Iako je najveća specifična površina zapažena kod uzoraka tretiranih na 400°C, za temperaturu kalcinacije odabrano je 500°C, jer analiza rezultata termijske analize, (temperature drugog stupnja termičke razgradnje, Tabela 6) ukazuje da do temperature 400°C još ne dolazi do kompletne termičke razgradnje i formiranja mešovutih oksida.



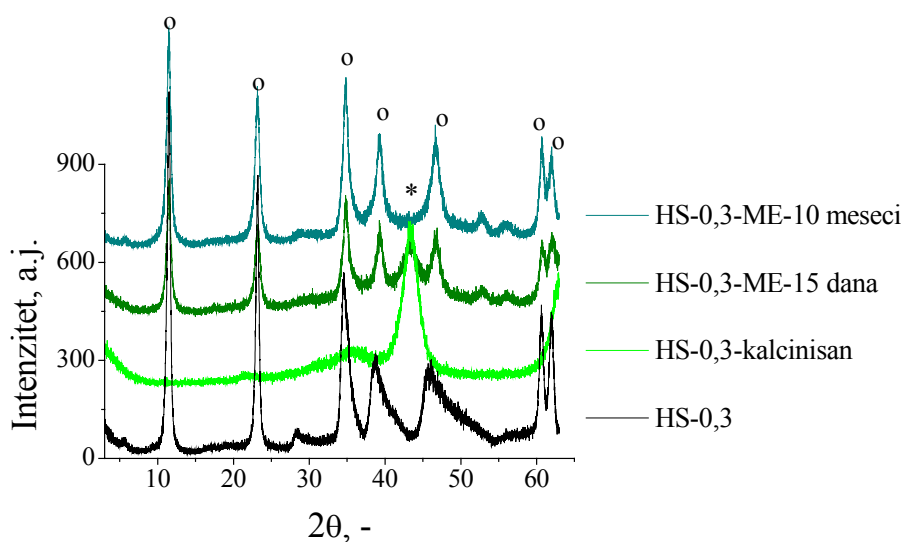
Slika 44. Uticaj termičkog tretmana na raspodelu pora uzorka LS-0,3 (levo) i uzorka HS-0,3 (desno). Korišćena BJH metoda desorpcione grane izoterme



Slika 45. Uticaj termičkog tretmana na raspodelu pora uzorka LS-0,3 (levo) i uzorka HS-0,3 (desno). Korišćena BJH metoda adsorpcione grane izoterme

4.4. EFEKAT PAMĆENJA

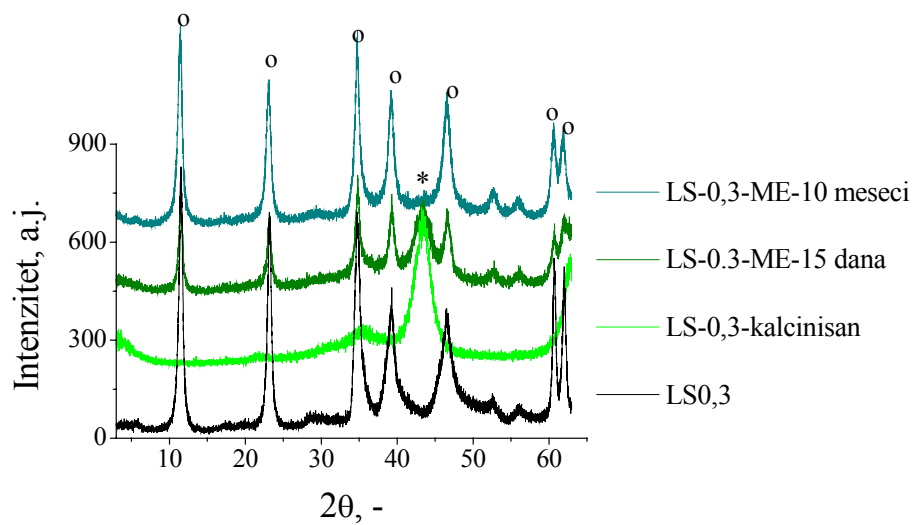
Efekat pamćenja predstavlja sposobnost LDH da nakon termičke razgradnje i kolapsa slojevite strukture, u kontaktu sa vodom i različitim anjonima, ponovo rekonstruišu početnu slojevitost [1, 29, 30, 45, 87]. Rekonstrukcija slojevite strukture moguća je samo nakon termičke razgradnje na relativno niskim temperaturama, kada se formiraju takozvani nestehiometrijski oksidi. Na temperaturama višim od 700°C formiraju se stabilni spineli i rekonstrukcija početne slojevite strukture više nije moguća. Ranije je efekat pamćenja tumačen kao proces izmene jona i topotaktičke regeneracije [1]. Međutim, pokazano je da efekat pamćenja predstavlja mehanizam rastvaranja u čvrstoj fazi i rekristalizacije LDH tokom koje je moguće pored različitih anjona, ugraditi i željene oktaedarski koordinisane katjone u slojeve LDH [29].



Slika 46. Difraktogram uzorka HS-0,3: netretiranog, nakon kalčiniranja i nakon izlaganja atmosferskom vazduhu u trajanju od 15 dana i 10 meseci

Slika 46 prikazuje efekat pamćenja uzorka HS-0,3, a Slika 47 efekat pamćenja uzorka LS-0,3. Zapaža se da nakon kalčinacije na 500°C više nisu vidljivi karakteristični XRD pikovi LDH (oznaka °) već samo pikovi mešovitih oksida (oznaka *). Nakon samo dve nedelje kontakta sa vazduhom dolazi do delimične rekonstrukcije slojevite strukture, dok je nakon 10 meseci slojevita struktura potpuno rekonstruisana, što se i vidi iz karakterističnih XRD pikova. Interesantno je da je kod HS-0,3 uzorka, novonastala, rekonstruisana slojevita struktura urednija od slojevite strukture uzorka "roditelja". Nesimetrični pikovi kristalografskih ravni (102), (105) i (108), nastali usled delimično neuređene strukture tj. pakovanja slojeva LDH, postaju simetrični nakon efekta pamćenja, najverovatnije zbog dovoljnog vremena koje uzorak ima na raspolaganju za rekonstrukciju slojevite strukture, za razliku od skoro trenutne sinteze prilikom HS metode.

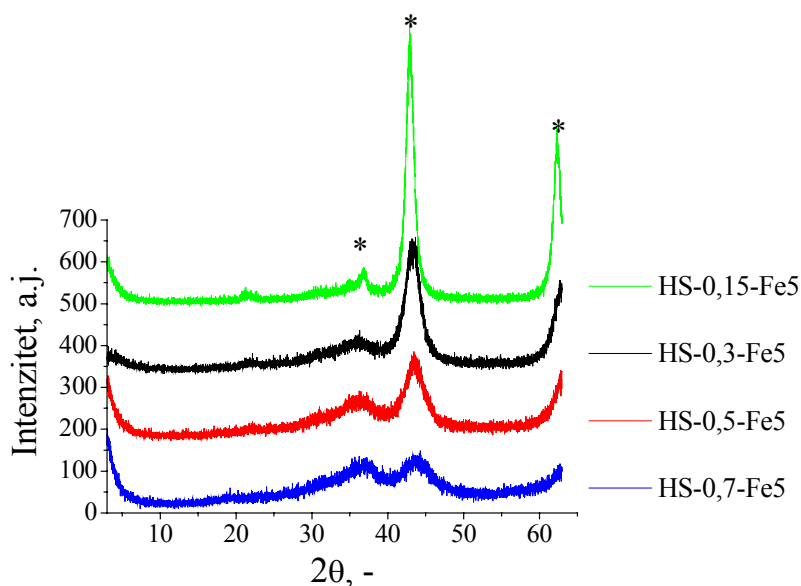
Ovo svojstvo, koje se zapaža čak i nakon nekoliko dana kontakta sa vazduhom, treba uzeti u obzir prilikom rukovanja sa mešovitim oksidima nastalim termičkom razgradnjom LDH.



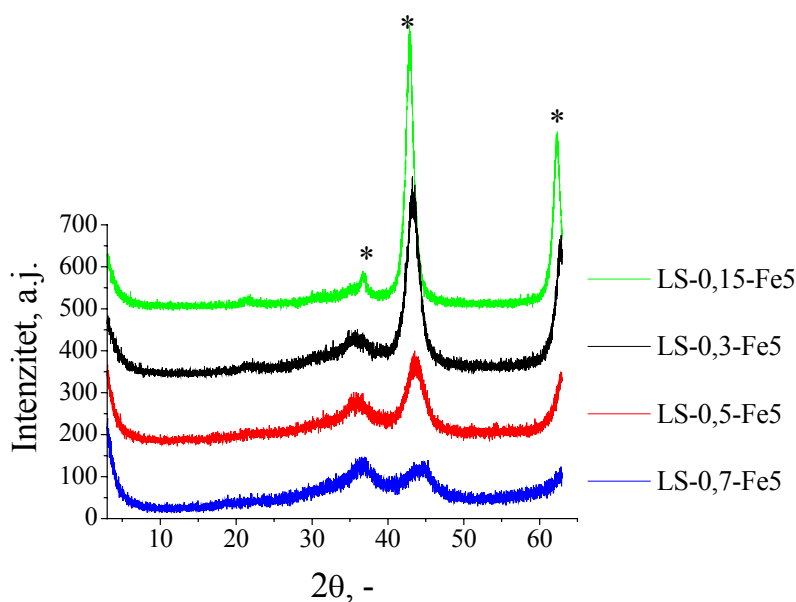
Slika 47. Difraktogram uzorka LS-0,3: netretiranog, nakon kalciniranja i nakon izlaganja atmosferskom vazduhu u trajanju od 15 dana i 10 meseci

4.5. XRD ANALIZA MEŠOVITIH OKSIDA

Kao što je u delu 4.3. već objašnjeno temperatura od 500°C odabrana je kao temperatura kalcinacije svih uzoraka. Slika 48 i Slika 49 prikazuju uticaj kalciniranja na Mg-Al-Fe uzorke različitog Mg/Al odnosa sintetisanih HS i LS metodom.



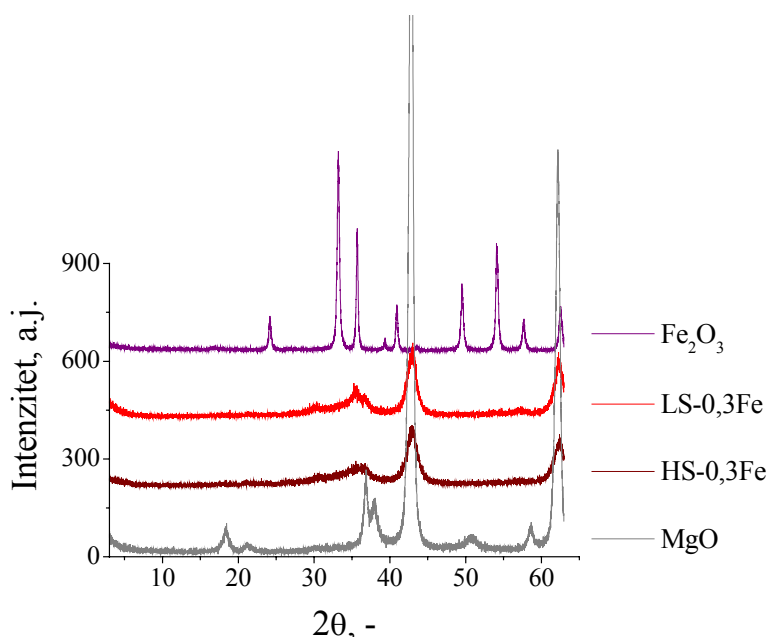
Slika 48. Difratoگرامи Mg-Al-Fe mešovityh oksida različitog Mg/Al odnosa nastalih kalciniranjem uzoraka sintetisanih HS metodom



Slika 49. Difratoگرامи Mg-Al-Fe mešovityh oksida različitog Mg/Al odnosa nastalih kalciniranjem uzoraka sintetisanih LS metodom

Nakon termičkog tretmana na temperaturi od 500°C, u skladu sa literaturnim navodima [1, 3, 8, 20], došlo je do kolapsa slojevite strukture i formiranja čvrstog rastvora mešovityh oksida Mg(Al)O kod svih ispitivanih uzoraka, što je i potvrđeno XRD analizom koja registruje samo prisustvo karakterističnih pikova mešovityh oksida tipa NaCl sa regularnom gusto pakovanom kubnom rešetkom kiseonika i tetraedatski koordinisanim M(III) jonima u intersticijalnom prostoru. XRD analiza nije potvrdila formiranje Al₂O₃ i Fe₂O₃ ni kod jednog uzorka. Sa porastom sadržaja M(III) jona karakteristični pikovi postaju širi, a njihovi intenziteti opadaju kod uzoraka dobijenih primenom obe metode sinteze.

XRD analizom nije potvrđeno izdvajanje faze gvožđe(III)-oksida u uzorcima Mg-Fe nakon kalciniranja (Slika 50), već samo pikovi koji odgovaraju mešovitom oksidu Mg(Fe)O.



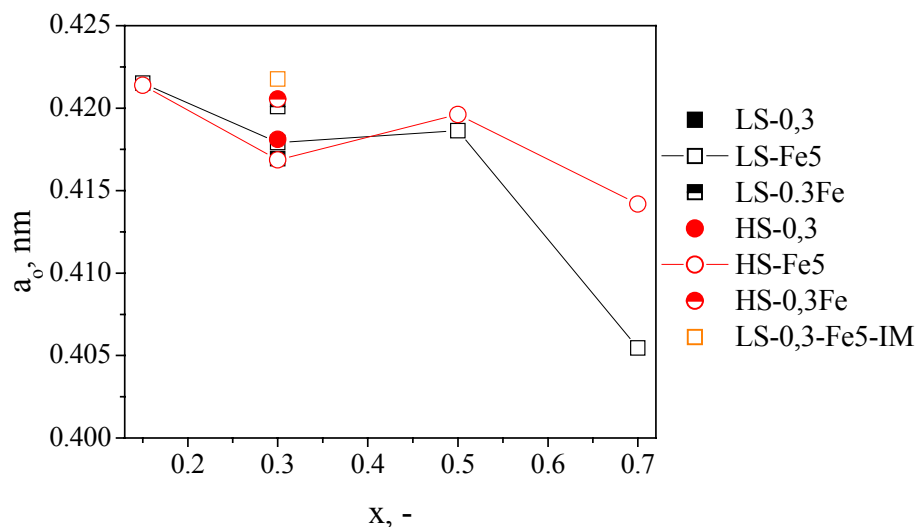
Slika 50. Difraktogrami Mg-Fe mešovityh oksida sa $x = 0,3$ nastalih kalciniranjem uzoraka sintetisanih LS i HS metodom poređeni sa difraktogramima MgO i Fe₂O₃

Tabela 7 prikazuje dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala, a_0 , gusto pakovane kubne rešetke mešovityh oksida i faze identifikovane XRD analizom nakon termičkog tretmana uzoraka.

Sa manjim odstupanjem od optimalnog opsega za sintezu jednofaznog LDH ($x = 0,15$ i $x = 0,5$) dolazi do povećanja vrednosti dimenzija elementarne ćelije kristala, a_0 , u odnosu na uzorke sintetisane u optimalnom opsegu sa $x = 0,3$ (Slika 51), dok kod uzoraka sa $x = 0,7$ dolazi do smanjenja vrednosti a_0 , naročito kod uzorka LS-0,7-Fe5. Mg-Fe oksidi imaju veće vrednosti a_0 u poređenju sa Mg-Al-Fe oksidima zbog većeg jonskog prečnika Fe³⁺ od Al³⁺.

Tabela 7. Strukturni parametri prikazanih uzoraka kalciniranih na 500°C; dimenzija elementarne ćelije kristala, a_0 , i faze identifikovane XRD analizom (Mg(Al)O, Mg(Al Fe) i Mg(Fe)O – mešoviti oksidi magnezijuma sa umetnutim Al ili Fe jonima u gusto pakovanu kubnu rešetku)

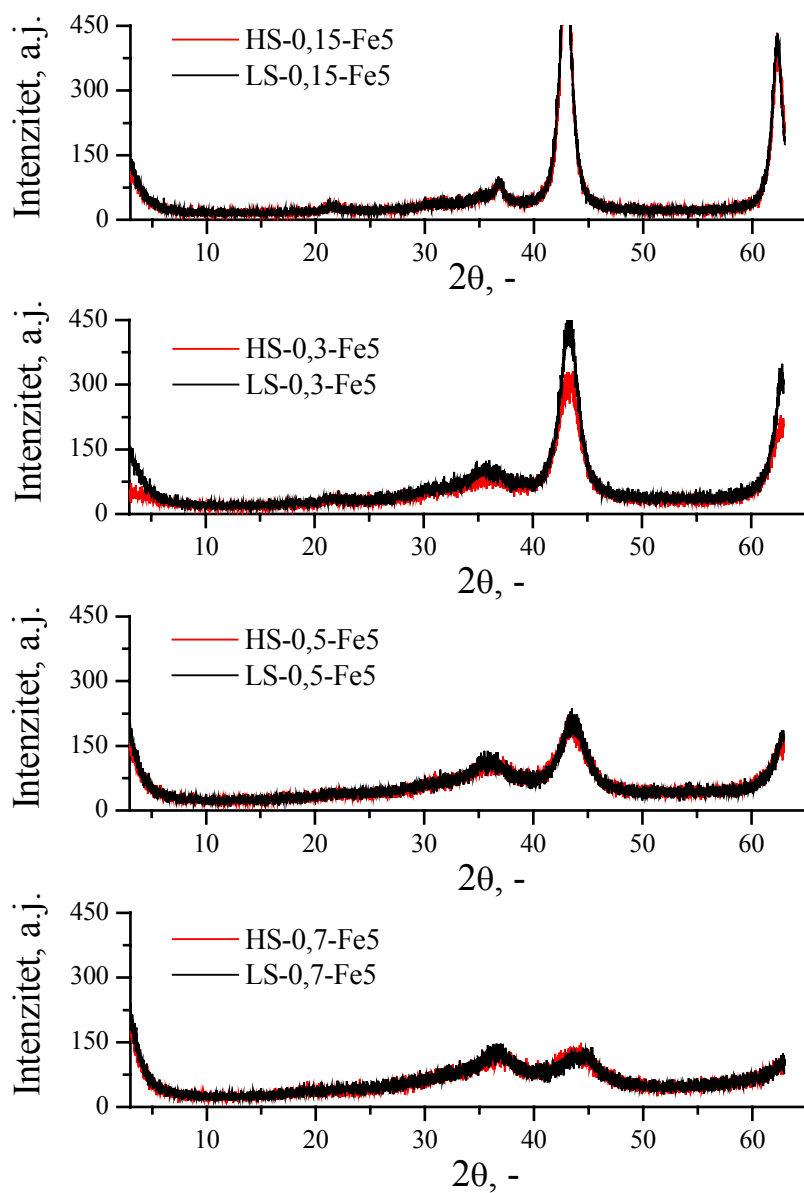
Uzorak:	XRD-faza	a_0 , nm	Uzorak:	XRD-faza	a_0 , nm
LS-0,3	Mg(Al)O	0,41693	HS-0,3	Mg(Al)O	0,41810
LS-0,15-Fe5	Mg(AlFe)O	0,42152	HS-0,15-Fe5	Mg(AlFe)O	0,42138
LS-0,3-Fe5	Mg(AlFe)O	0,41791	HS-0,3-Fe5	Mg(AlFe)O	0,41686
LS-0,5-Fe5	Mg(AlFe)O	0,41864	HS-0,5-Fe5	Mg(AlFe)O	0,41962
LS-0,7-Fe5	Mg(AlFe)O	0,40546	HS-0,7-Fe5	Mg(AlFe)O	0,41419
LS-0,3Fe	Mg(Fe)O	0,42010	HS-0,3Fe	Mg(Fe)O	0,42055
LS-0,3-Fe5-IM	Mg(AlFe)O	0,42176			



Slika 51. Zavisnost dimenzija elementarne ćelije kristala, a_0 , od hemijskog sastava prikazanih uzoraka kalciniranih na 500°C

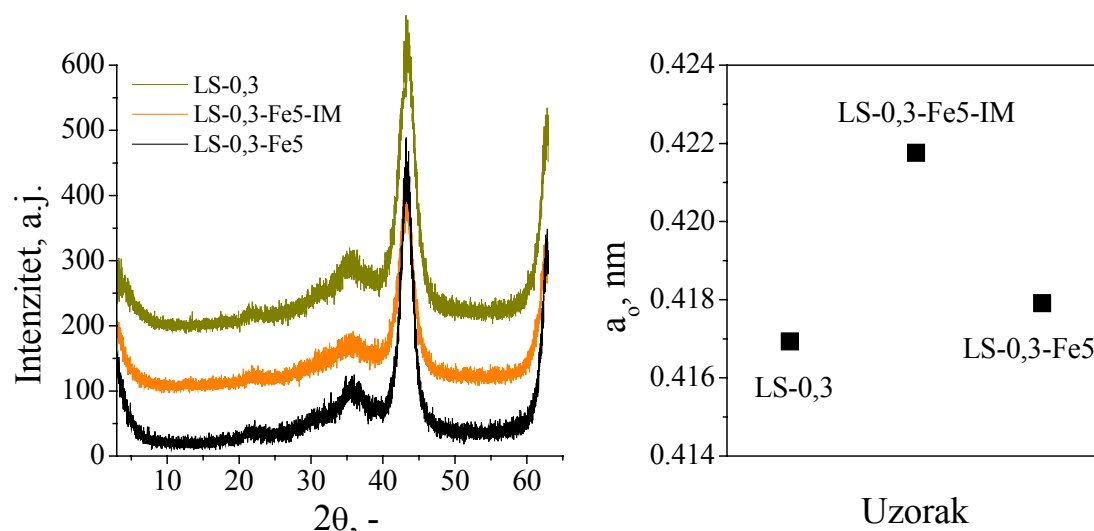
4.5.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU KALCINISANIH UZORAKA

Slika 52 pokazuje uticaj metode sinteze na kristalografsku strukturu kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka. Zapaža se veoma mala razlika među uzorcima istog hemijskog sastava sintetisanih različitim metodama. Jedina razlika ogleda se u intenzitetu pikova koji je nešto manji kod uzoraka sintetisanih HS metodom.



Slika 52. Difraktogrami kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka istog sastava sintetisanih HS i LS metodom

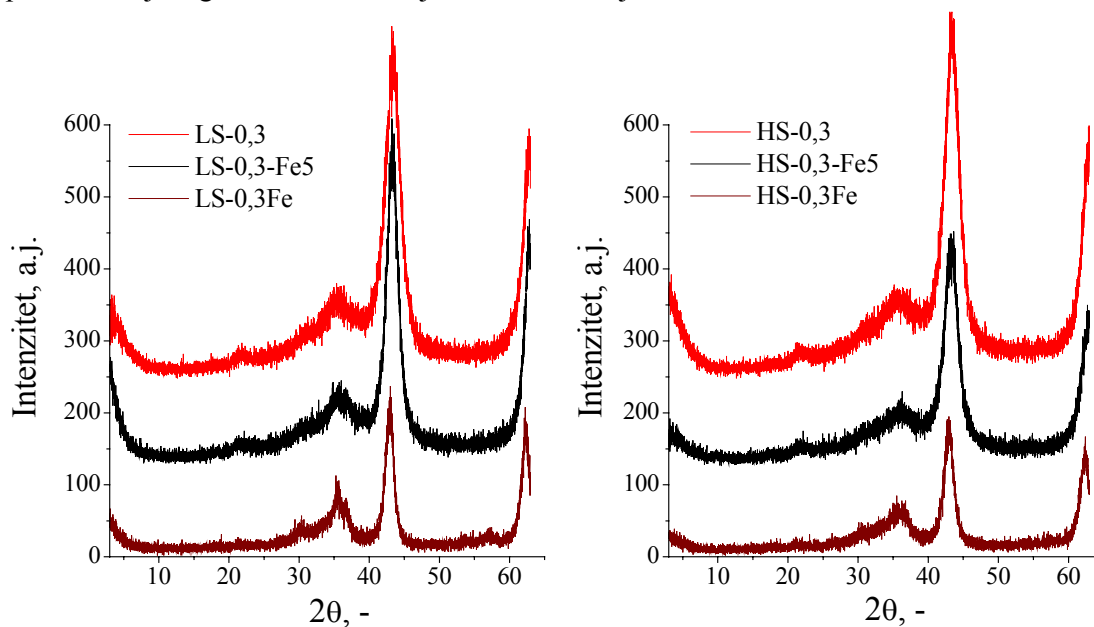
Poređenjem difraktograma uzorka LS-0,3-Fe5-IM dobijenog impregnacijom uzorka LS-0,3 sa 5% gvožđa, sa početnim LS-0,3 uzorkom i uzorkom LS-0,3-Fe5 ne zapažaju se velike razlike sem u manjem intenzitetu XRD pikova impregnisanog uzorka (Slika 53). Analiza dimenzija elementarne ćelije kristala a_0 uzorka sa istim sadržajem M(III) jona: LS-0,3 i LS-0,3-Fe5 pokazuje mali porast kod uzorka sa 5%Fe zbog većeg jonskog poluprečnika Fe^{3+} . Unošenjem 5 mol% gvožđa u uzorak LS-0,3 impregnacijom povećava se sadržaj M(III) jona i vrednost x te posledično i vrednost a_0 .



Slika 53. Difraktogrami kalciniranih LS-0,3; LS-0,3-Fe5-IM i LS-0,3-Fe5 uzoraka (levo) i njihove veličine dimenzija elementarne ćelije kristala, a_0 (desno)

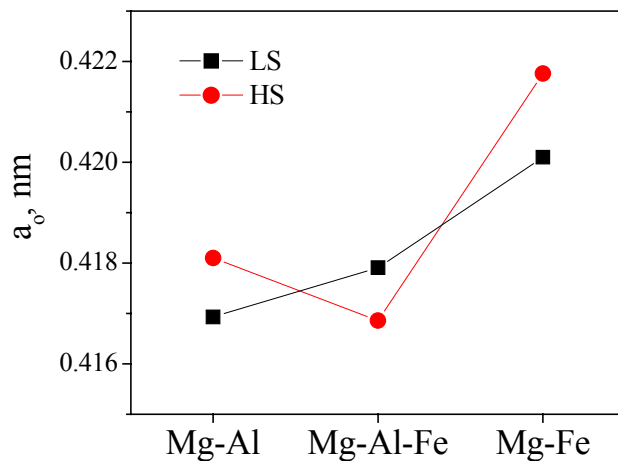
4.5.2. UTICAJ PRIRODE M(III) JONA NA KRISTALOGRAFSKU STRUKTURU KALCINISANIH UZORAKA

Slika 54 prikazuje uticaj prirode M(III) jona na kristalografsku strukturu mešovutih oksida nastalih kalciniranjem uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS i HS metodom, a Slika 55 uticaj prirode M(III) jona na veličinu dimenzija elementarne ćelije kristala a_0 . Na difraktogramima se zapaža da je kod Mg-Fe uzoraka, kod obe metode sinteze, intenzitet XRD pikova manji nego kod uzoraka koji sadrže aluminijum.



Slika 54. Uticaj prirode M(III) jona na kristalografsku strukturu mešovutih oksida nastalih kalciniranjem uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

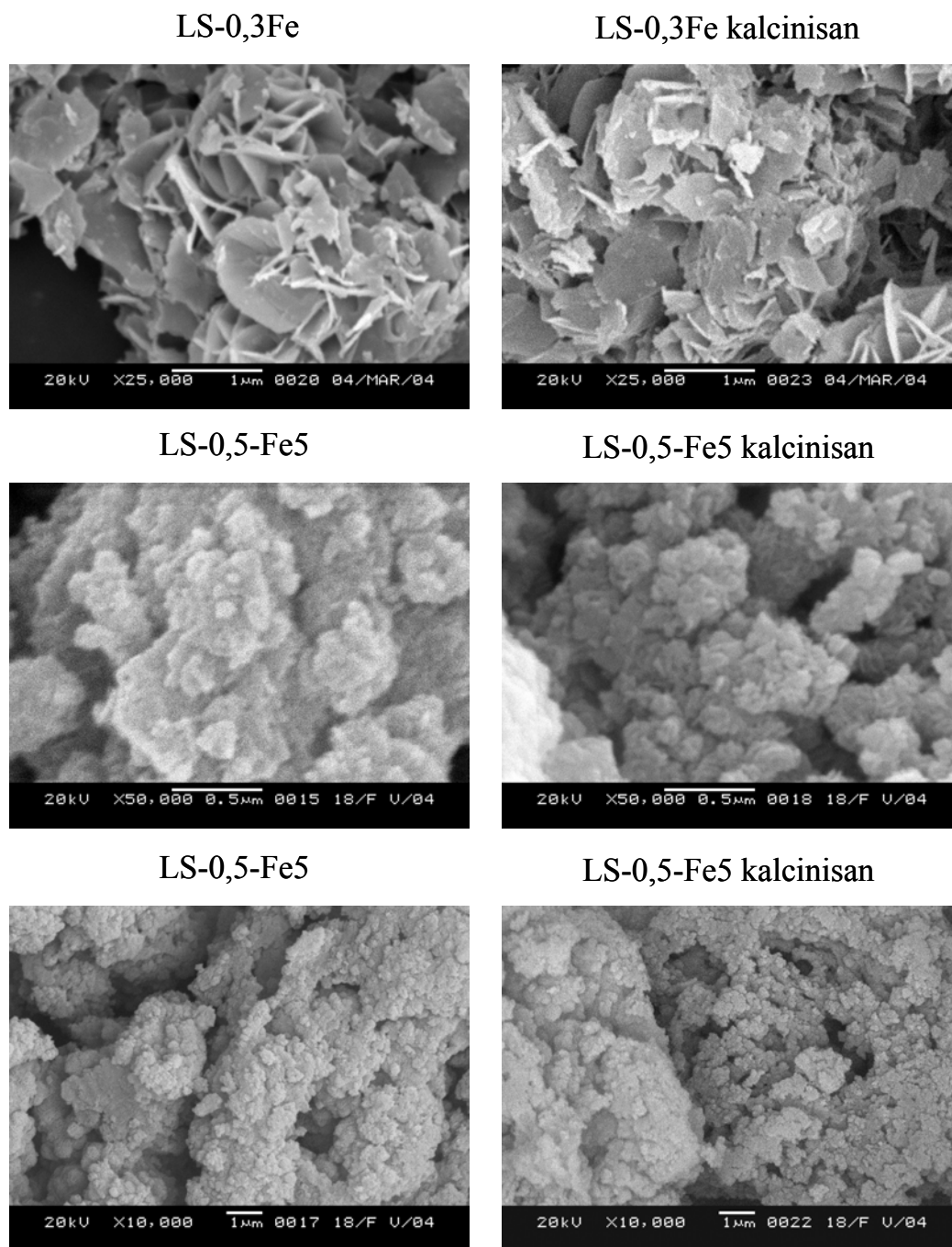
Dimenzije elementarne ćelije kristala, a_0 , rastu sa porastom sadržaja Fe u uzorku kao posledica većeg jonskog poluprečnika Fe^{3+} (Slika 55). Izuzetak je uzorak HS-0,3 sa većom vrednošću a_0 kod kojeg je i pre kalcinacije utvrđeno da je tokom sinteze došlo do ugradnje manje količine M(III) jona u poređenju sa uzorkom LS-0,3.



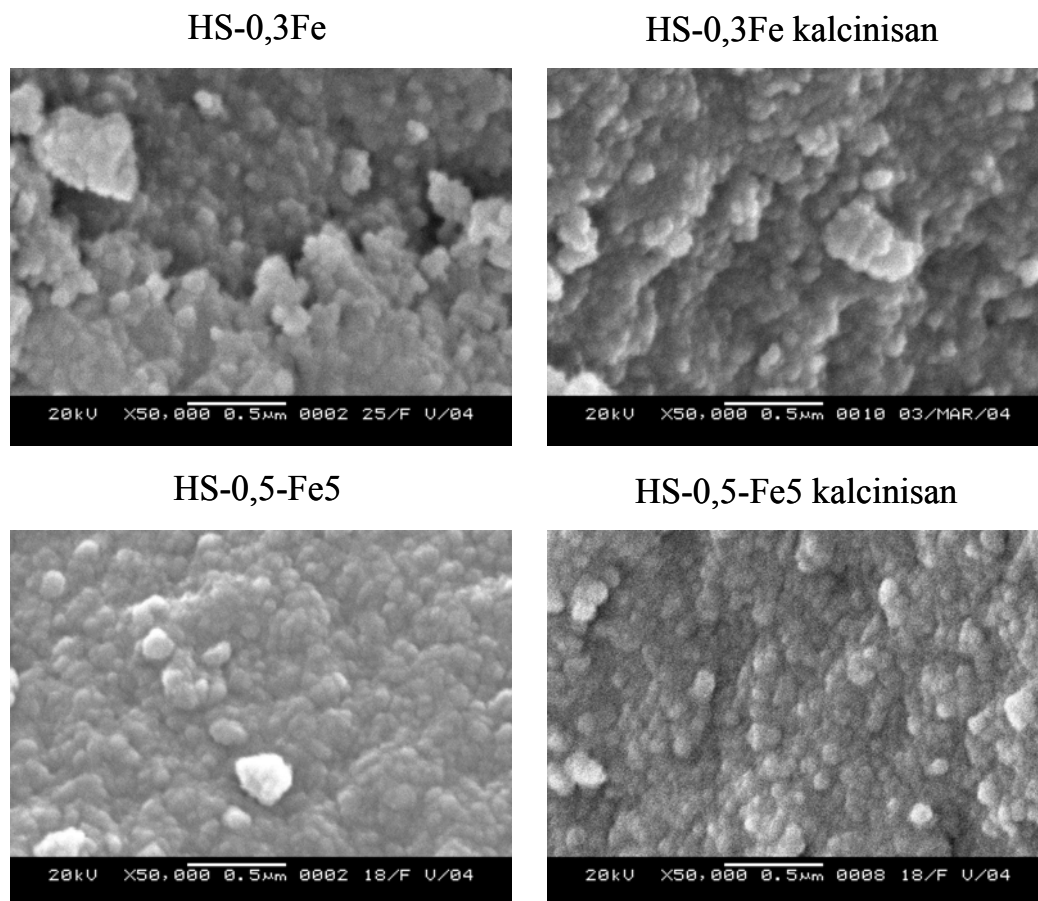
Slika 55. Uticaj prirode M(III) jona na veličinu dimenzija elementarne ćelije kristala, a_0 mešovityh oksida nastalih kalcinisanjem uzoraka sa $x = 0,3$

4.6. MORFOLOGIJA

Morfologija svih uzoraka ispitivana je skening elektronskom mikroskopijom. Analiza SEM snimaka uzoraka istog hemijskog sastava snimljenih nakon sinteze i nakon kalcinacije nije pokazala značajne promene u morfologiji (Slika 56 i Slika 57). Iako nakon termičke razgradnje dolazi do značajnih strukturnih promena, mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom slojevitih hidroksida zadržavaju morfologiju početnih slojevitih hidroksida. Zbog toga je dalja analiza morfologije rađena na kalcinisanim uzorcima.



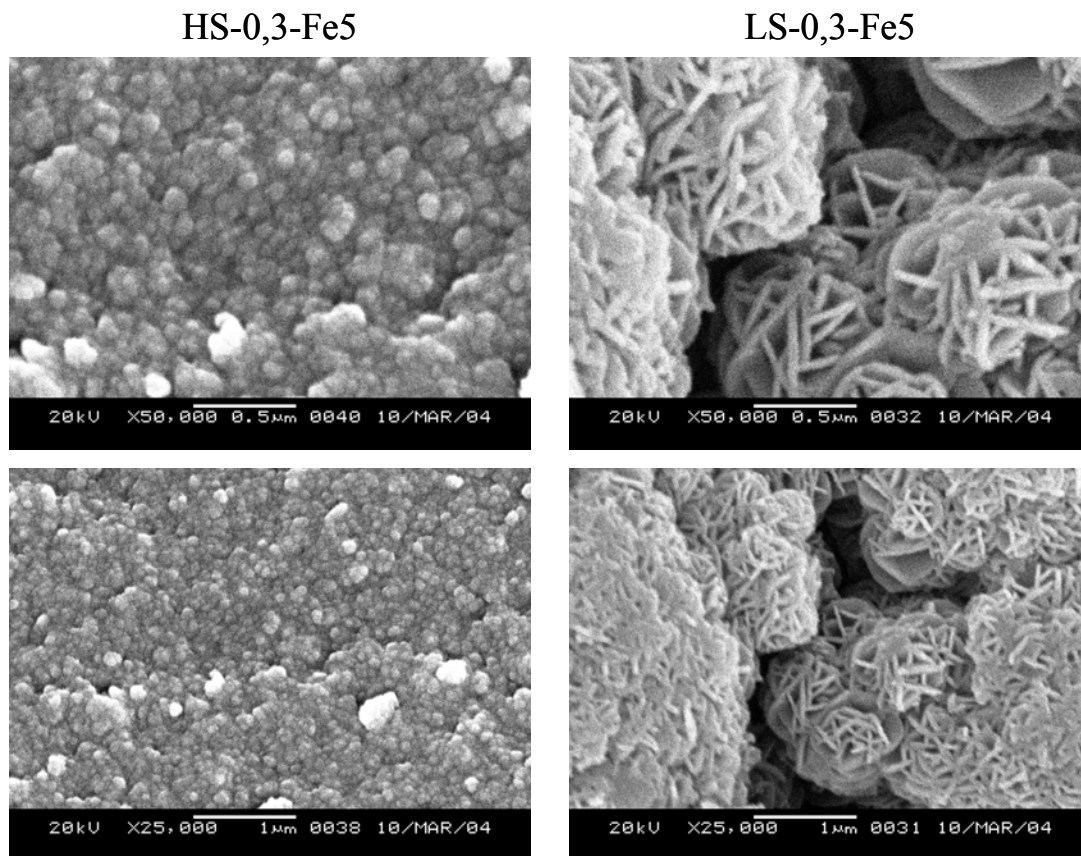
Slika 56. SEM snimci različitih LS uzoraka nakon sinteze (levo) i nakon kalcinacije (desno)



Slika 57. SEM snimci različitih HS uzoraka nakon sinteze (levo) i nakon kalcinacije (desno)

4.6.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA MORFOLOGIJU

SEM analiza je pokazala razliku u morfologiji uzoraka sintetisanih različitim sedimentacionim metodama (Slika 58). Svi HS uzorci imaju veliki broj aglomerata malih čestica čija se finija struktura nazire pri većim uvećanjima. Sinteza LS metodom daje manji broj aglomerata velikih, pločastih čestica spojenih po ivicama pod različitim uglovima. Razlika u morfologiji uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim sedimentacionim metodama potiče od razlike u koncentraciji rastvora za precipitaciju. Kod HS metode tj. metode velike prezasićenosti je, kao što i samo ime metode kaže, u inicijalnom rastvoru za precipitaciju koncentracija metalnih jona izuzetno velika, usled čega dolazi do formiranja velikog broja centara za nukleaciju i nastanka velikog broja manjih čestica. Kod metode manje prezasićenosti, LS metode, koncentracija polaznog rastvora je manja što uzrokuje nastanak manjeg broja centara za nukleaciju koji imaju dovoljno prostora za rast, te se formiraju aglomerati većih pločastih čestica. U literaturi je takođe zapažena slična morfologija Mg-Al-LDH sintetisanih pri konstantnom i promenljivom pH [12].



Slika 58. SEM snimci kalciniranih uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim sedimentacionim metodama: HS-0,3-Fe5 (levo) i LS-0,3-Fe5 (desno)

4.6.2. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU

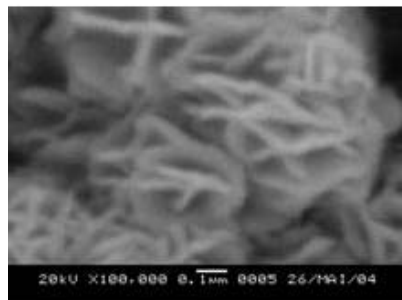
Uticaj hemijskog sastava na morfologiju uzoraka prikazan je u zavisnosti od metode sinteze i sadržaja M(III) jona.

4.6.2.1. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU LS UZORAKA

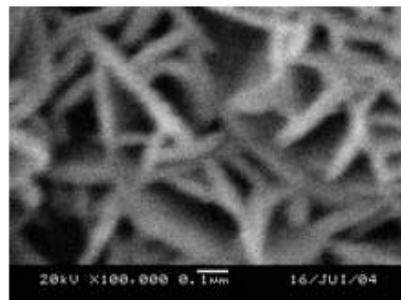
Slika 59 prikazuje kalcinirane Mg-Al-LDH uzorke različitog Mg/Al odnosa, sintetisane LS metodom. Zapaža se da uzorak LS-0,3 ima najveće čestice i da sa odstupanjem od optimalnog opsega za sintezu LDH dolazi do smanjenja čestica, a takođe i do smanjenja veličine agregata koje formiraju ove čestice (uzorak LS-0,15 ima manje čestice, a uzorak LS-0,5 najmanje).

Prilikom snimanja SEM snimaka uzoraka sa $x = 0,7$ pojavljivale su se smetnje i nije bilo moguće izoštriti sliku, najverovatnije usled velike količine aluminijuma u ovim uzorcima. Zbog toga su u radu prikazani samo uzorci sa $x = 0,7$ koji sadrže gvožđe.

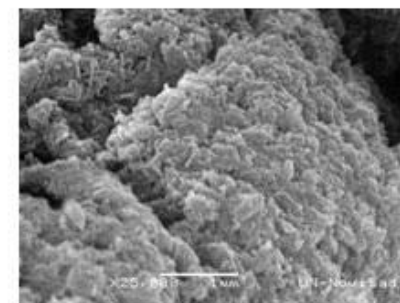
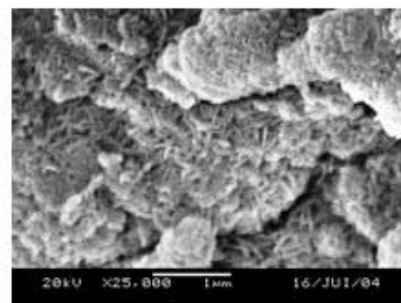
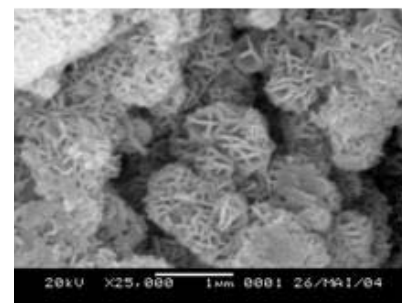
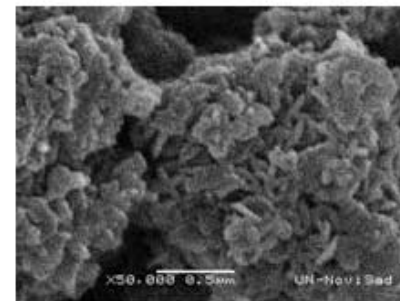
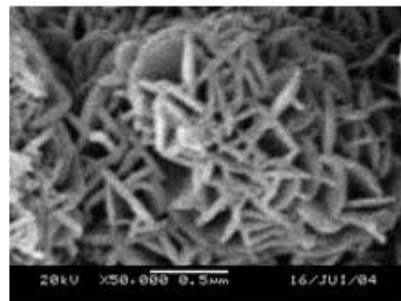
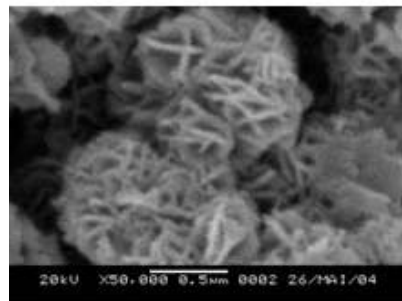
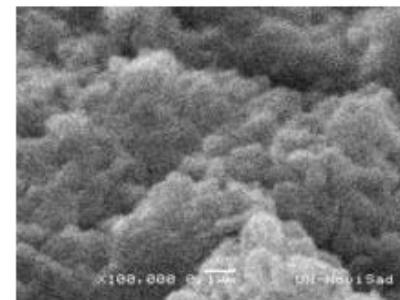
LS-0,15



LS-0,3

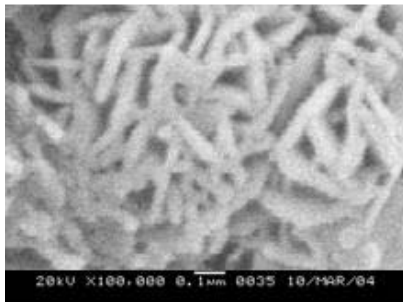


LS-0,5

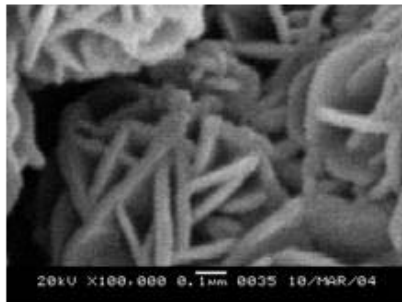


Slika 59. SEM snimci LS uzoraka pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)

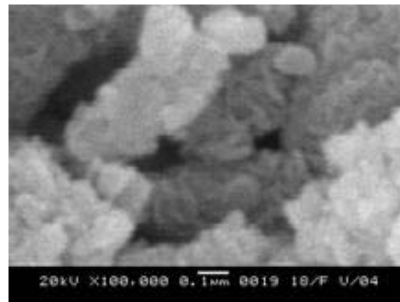
LS-0,15-Fe5



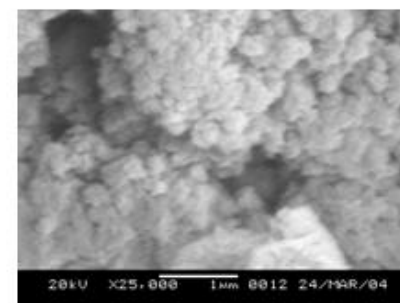
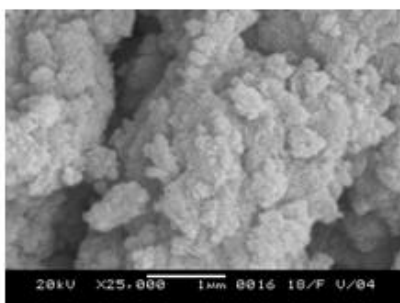
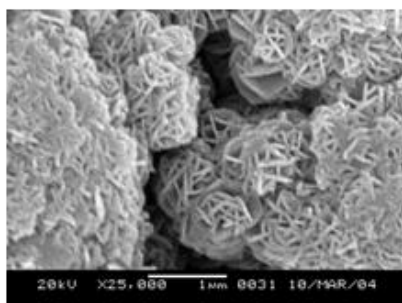
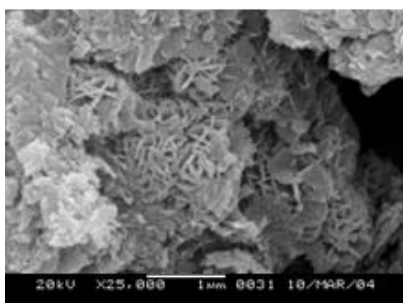
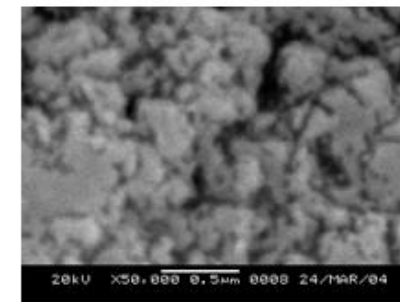
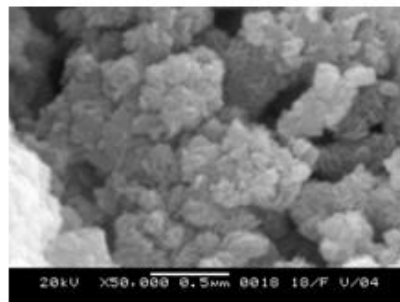
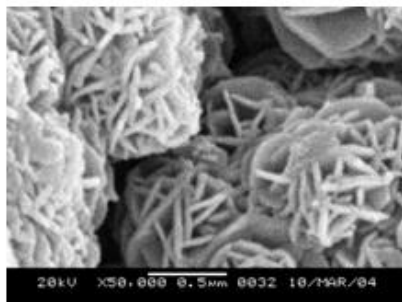
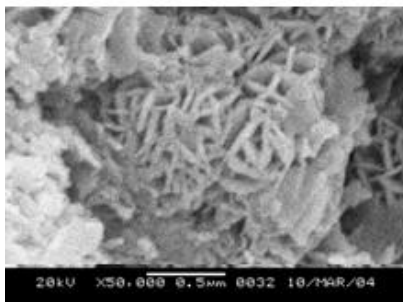
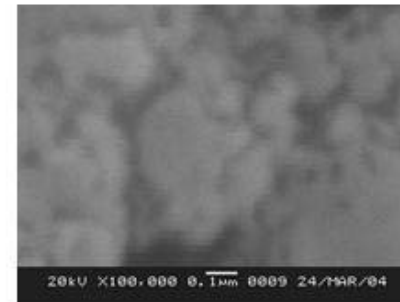
LS-0,3-Fe5



LS-0,5-Fe5



LS-0,7-Fe5



Slika 60. SEM snimci svih LS-Fe5 uzoraka pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)

Slika 60 prikazuje kalcinisanе Mg-Al-Fe-LDH uzorke sa 5 mol% Fe i različitim Mg/Al odnosom, sintetisane LS metodom. Kao i kod prethodno analiziranih uzoraka bez gvožđa, do većeg smanjenja čestica dolazi sa sve većim odstupanjem od optimalnog opsega za sintezu LDH. Kod ove serije uzoraka smanjenje veličine čestica i agregata koje one formiraju ima sledeći trend: LS-0,3-Fe5 > LS-0,15-Fe5 > LS-0,5-Fe5 > LS-0,7-Fe5. Kao što je već objavljivano u literaturi [44], joni aluminijuma očigledno predstavljaju centre nukleacije prilikom taloženja i kod uzoraka sa povećanim sadržajem aluminijuma, upravo su oni odgovorni za smanjenje veličine čestica.

4.6.2.2. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA MORFOLOGIJU HS UZORAKA

Kod uzoraka sintetisanih HS metodom nisu vidljive značajne razlike u morfologiji ni kod Mg-Al-LDH uzoraka sa različitim Mg/Al odnosom (Slika 61) ni kod Mg-Al-Fe-LDH uzoraka sa 5 mol% Fe i različitim Mg/Al odnosom (Slika 62). Jedino se kod uzorka sa $x = 0,7$ nazire prisustvo agregata većih dimenzija u odnosu na ostale uzorke, ali je zbog nejasnoće slika teško izvlačiti zaključke o morfologiji ovog uzorka.

4.6.3. UTICAJ SADRŽAJA GVOŽĐA NA MORFOLOGIJU

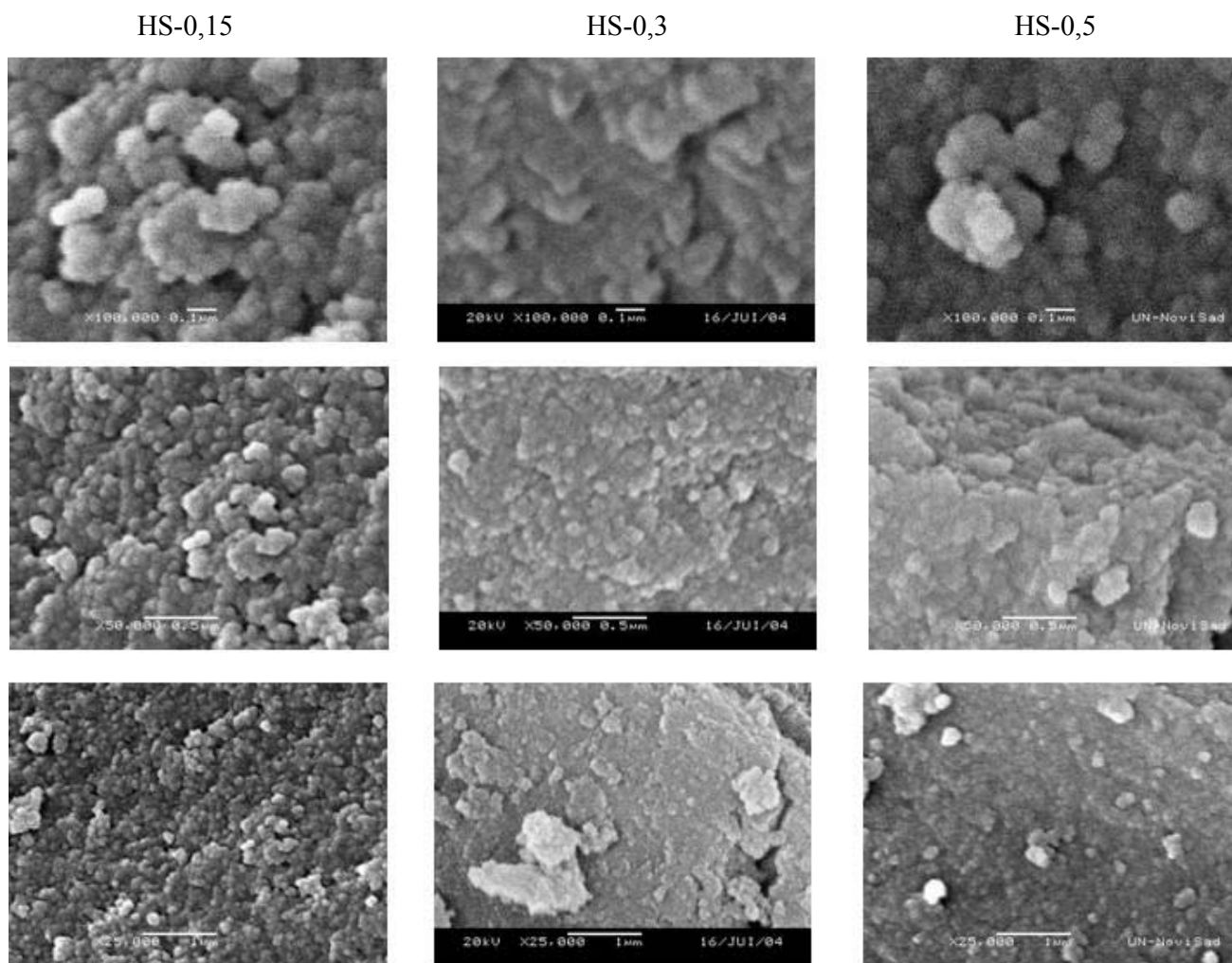
4.6.3.1. UTICAJ MALE KOLIČINE GVOŽĐA (5 mol%)

Izomorfna supstitucija male količine gvožđa (5 mol%) veoma malo utiče na morfologiju uzoraka i dovodi do blagog smanjenja veličina čestica kod uzoraka sintetisanih LS metodom (Slika 63), dok kod HS uzoraka ne postoje značajne razlike u morfologiji (Slika 64).

4.6.3.2. UTICAJ PRIRODE M(III) JONA

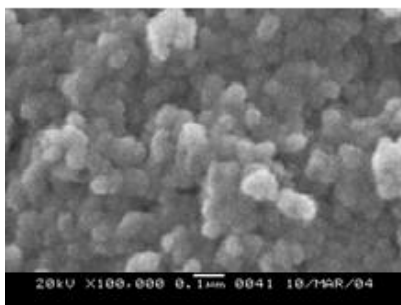
Slika 65 prikazuje LS uzorke sa jednakim sadržajem $x = 0,3$ različitih M(III) metala. Sa povećanjem sadržaja aluminijuma u uzorku dolazi do smanjenja veličina čestica. Uzorak LS-0,3 koji sadrži samo aluminijum ima najmanje čestice, dok uzorak LS-0,3Fe koji sadrži samo gvožđe ima najveće čestice. Uzorak LS-0,3-Fe5 koji sadrži aluminijum i 5% Fe ima nešto veće čestice od uzorka koji ne sadrži gvožđe. Ova zapažanja ponovo potvrđuju navode iz literature [44] da joni aluminijuma predstavljaju centre za nukleaciju i dovode do formiranja čestica manjih dimenzija.

Kod HS uzoraka se ponovo ne zapažaju značajne razlike u morfologiji u zavisnosti od prirode prisutnog M(III) metala (Slika 66).

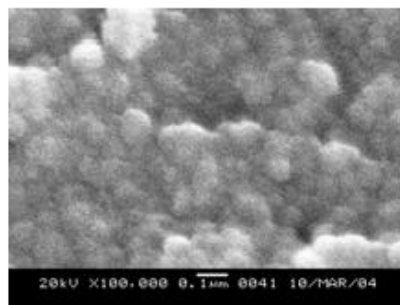


Slika 61. SEM snimci HS uzoraka pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)

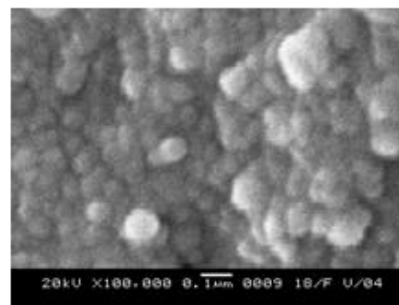
HS-0,15-Fe5



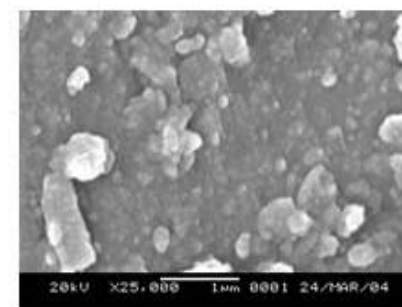
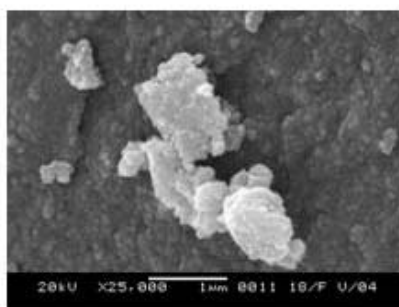
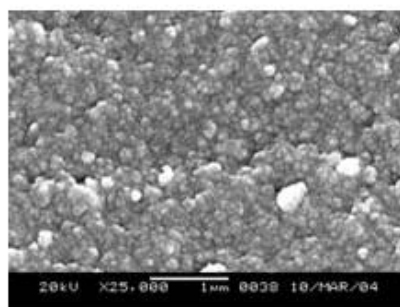
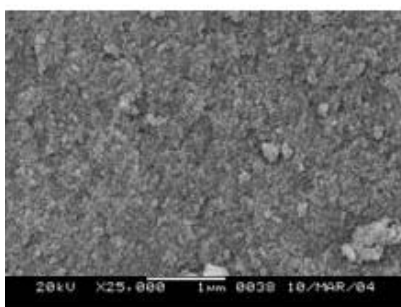
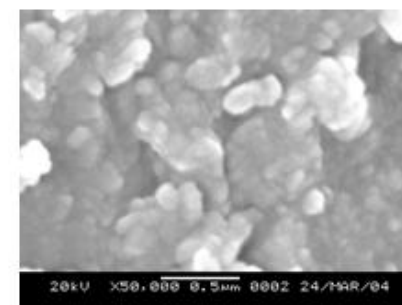
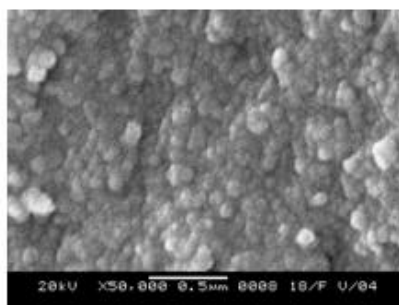
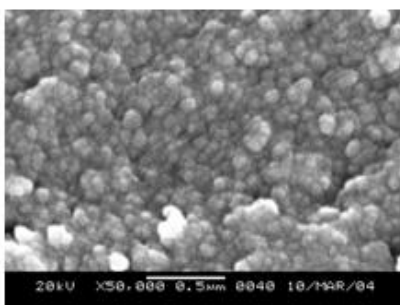
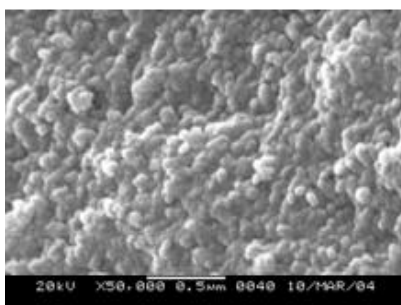
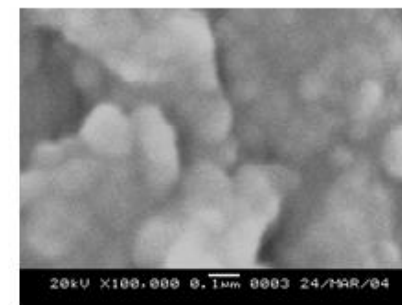
HS-0,3-Fe5



HS-0,5-Fe5

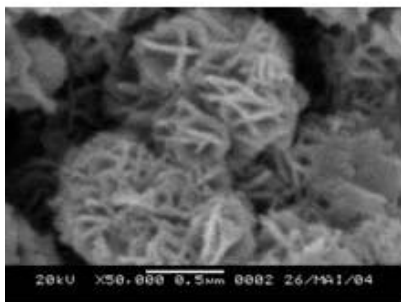


HS-0,7-Fe5

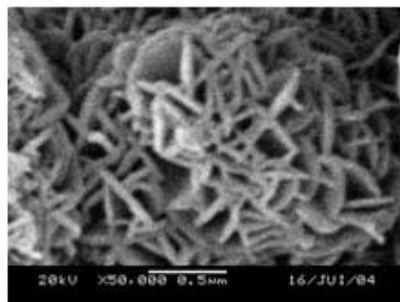


Slika 62. SEM snimci svih HS-Fe5 uzoraka pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)

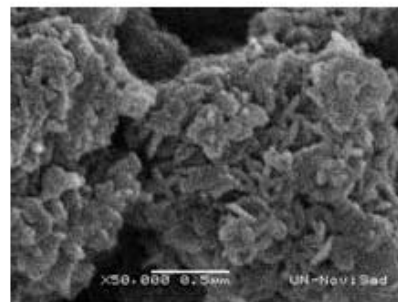
LS-0,15



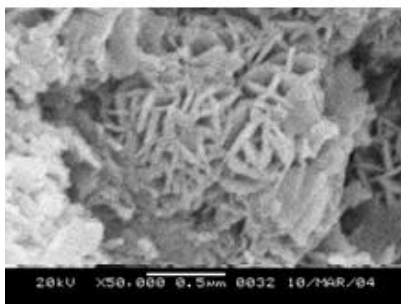
LS-0,3



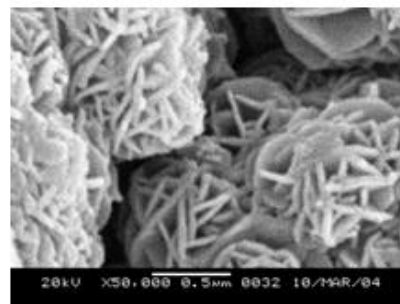
LS-0,5



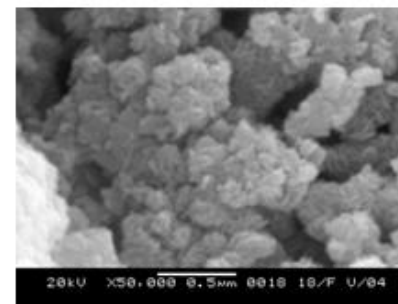
LS-0,15-Fe5



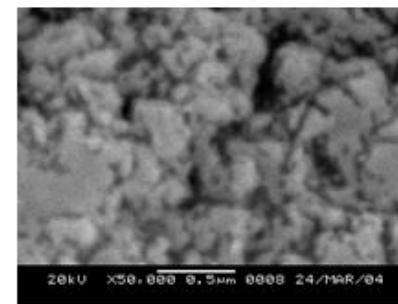
LS-0,3-Fe5



LS-0,5-Fe5

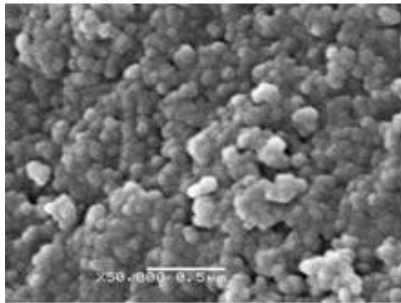


LS-0,7-Fe5

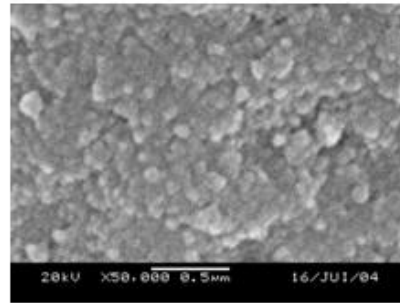


Slika 63. SEM snimci LS (gornji red) i LS-Fe5 uzoraka (donji red) pri uvećanju od 50 000x

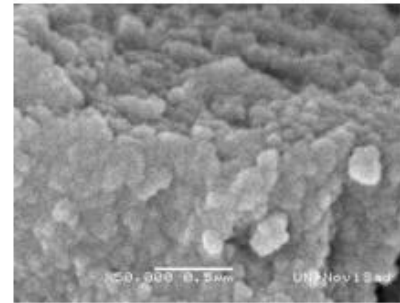
HS-0,15



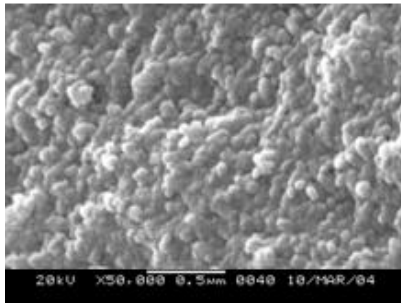
HS-0,3



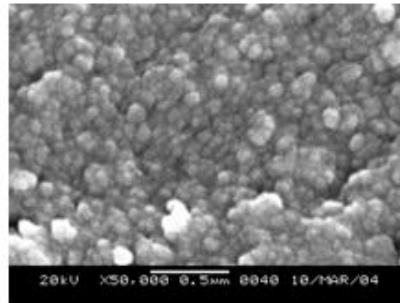
HS-0,5



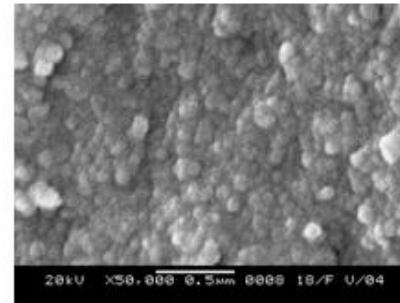
HS-0,15-Fe5



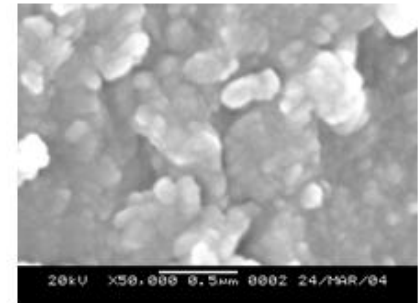
HS-0,3-Fe5



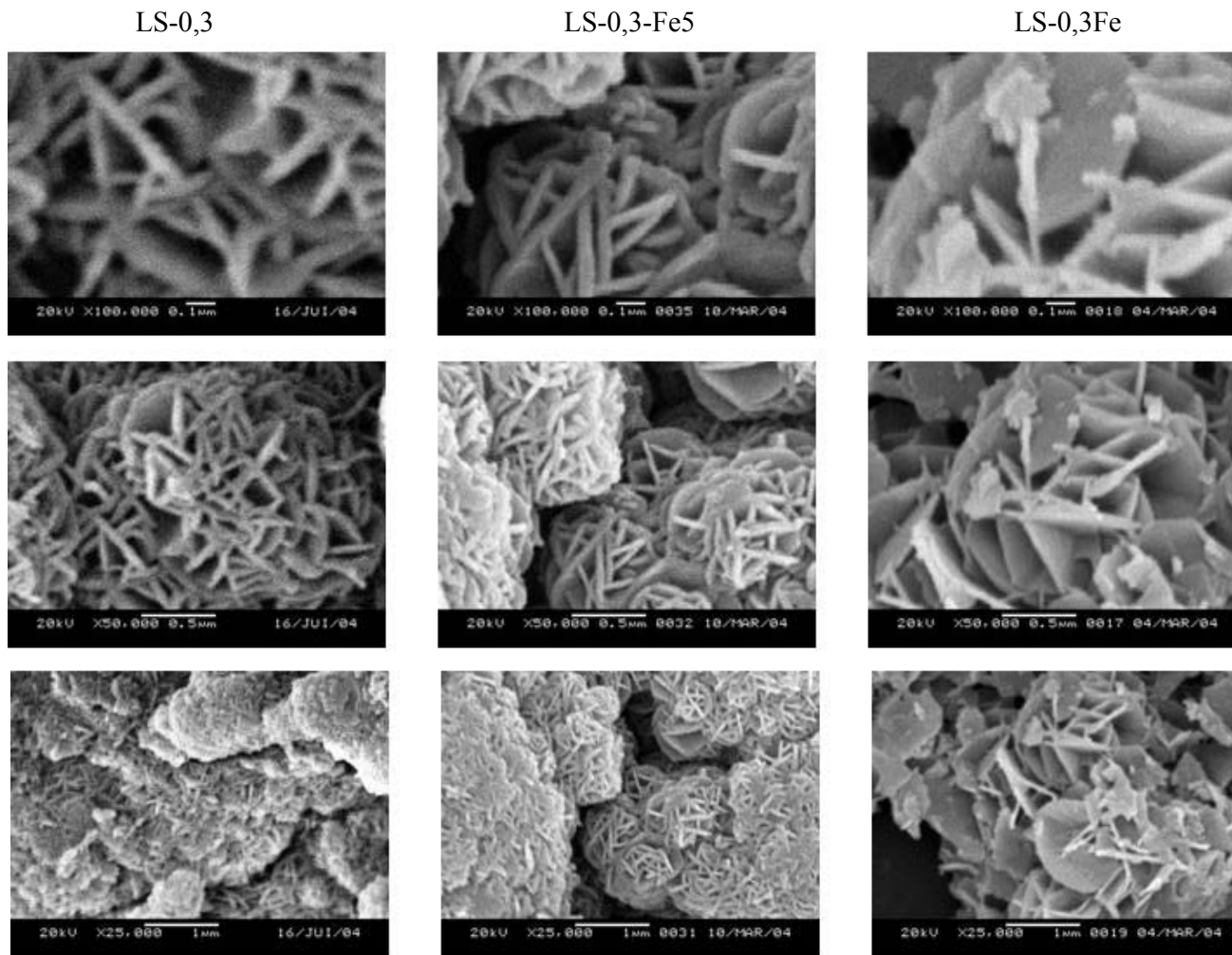
HS-0,5-Fe5



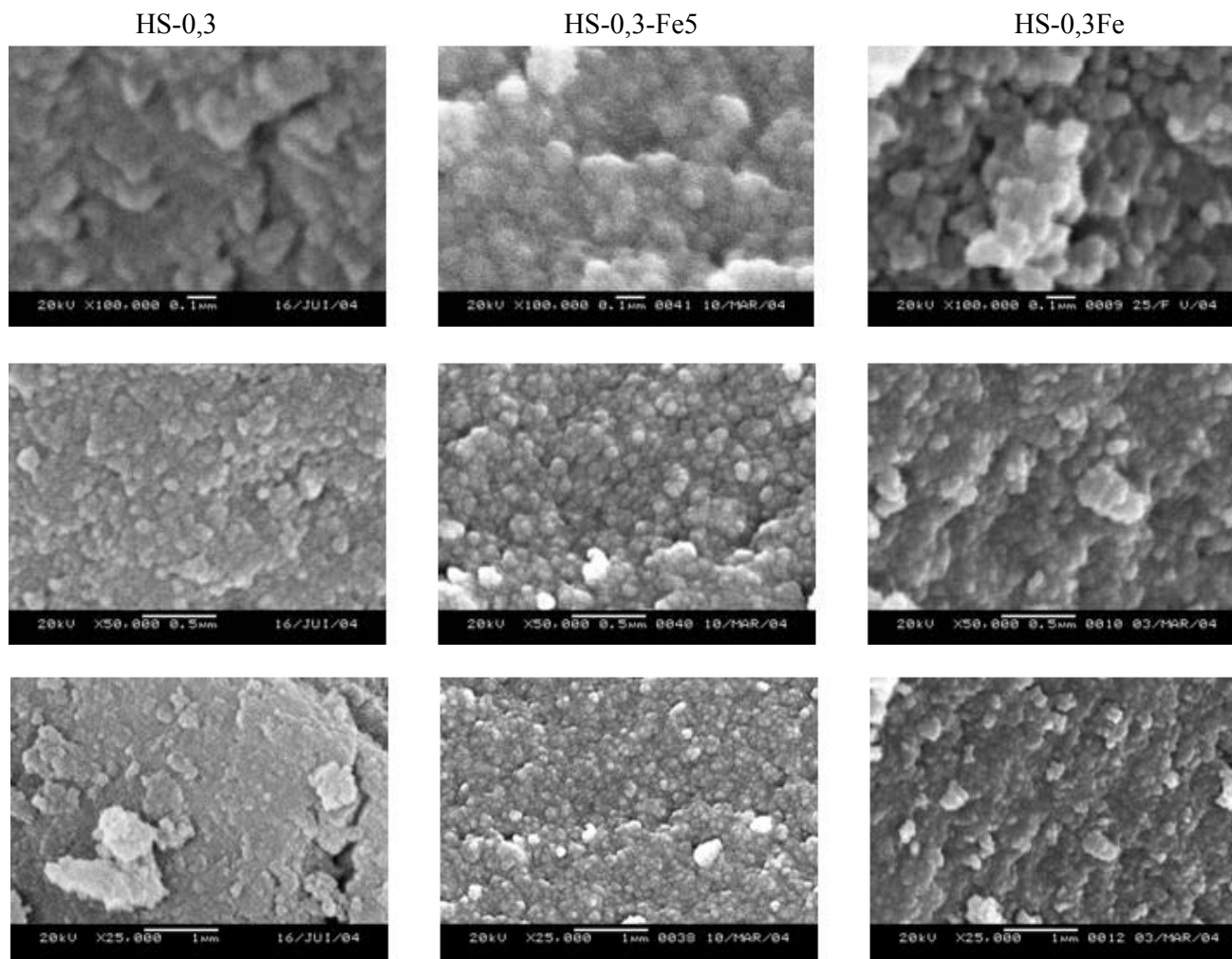
HS-0,7-Fe5



Slika 64. SEM snimci HS (gornji red) i HS-Fe5 uzoraka (donji red) pri uvećanju od 50 000x



Slika 65. SEM snimci LS uzoraka sa $x=0,3$ i različitim količinama aluminijuma i gvožđa pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)



Slika 66. SEM snimci HS uzoraka sa $x=0,3$ i različitim količinama aluminijuma i gvožđa pri uvećanjima od: 100 000x (gornji red); 50 000x (srednji red) i 25 000x (donji red)

4.7. TEKSTURA

Analiza teksturalnih karakteristika nakon kalcinacije zasnovana je na adsorpciono-desorpcionim izotermama uz primenu IUPAC klasifikacije [98].

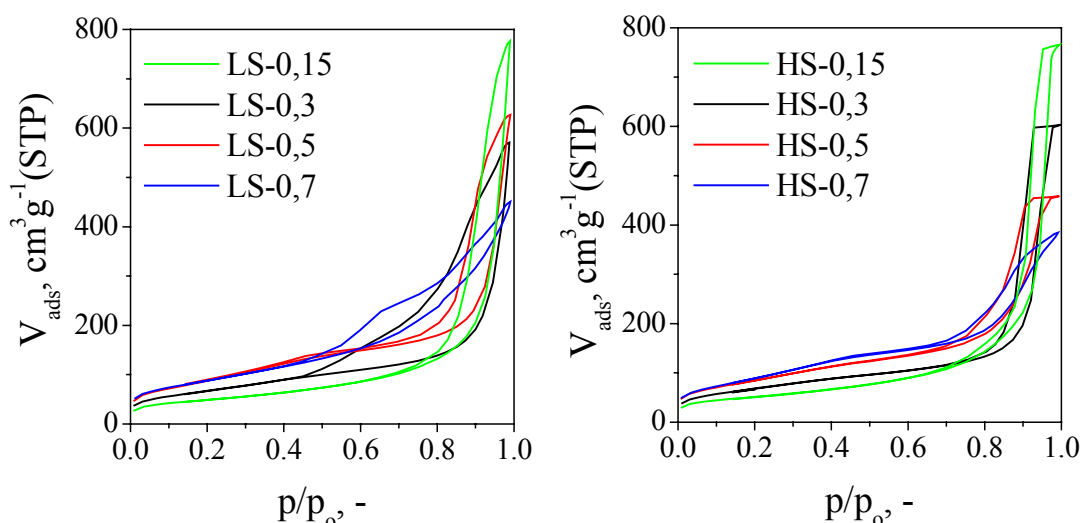
Raspodela pora po prečnicima za sve kalcinirane uzorke određena je primenom BJH metode i korišćena je adsorpciona grana izoterme. Razlozi za korišćenje adsorpcione grane izoterme objašnjeni su u delu 4.3.

4.7.1. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA TEKSTURU

Slika 67 i Slika 68 prikazuju adsorpcione izoterme kalciniranih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS i HS metodom. Primećuje se da svi HS uzorci imaju adsorpcione izoterme tipa IV sa histerezisnom petljom i platoonom na velikim relativnim pritiscima, p/p_o , naročito izraženim kod Mg-Al-Fe uzoraka sa povećanim sadržajem M(III) jona. Ove izoterme su tipične za mezoporozne materijale kao što su katalizatori i nosači katalizatora na bazi metalnih oksida.

Jednofazni HS uzorci ($x = 0,15$ i $x = 0,3$) imaju histerezisne petlje tipa H1 koje potiču od međučestične mezoporoznosti [12]. Ovakve histerezisne petlje su karakteristične za adsorbente sa uskom raspodelom relativno uniformnih, cilindričnih mezopora.

Višefazni HS uzorci ($x = 0,5$ i $x = 0,7$) imaju nešto različit oblik histerezisne petlje, tipa H2, koji se pripisuje materijalima sa kompleksnijom strukturom pora, uskim porama tipa prereza i značajnim efektima mreže pora. Analiza raspodela veličina pora preko desorpcione grane kod histerezisnih petlji tipa H2 dala bi potpuno pogrešnu sliku prave raspodele veličina pora, te je obavezno korišćenje adsorpcione grane [98]. Promenu oblika histerezisne petlje moguće je objasniti pojavom dodatne bajeritne faze kod ovih uzoraka.

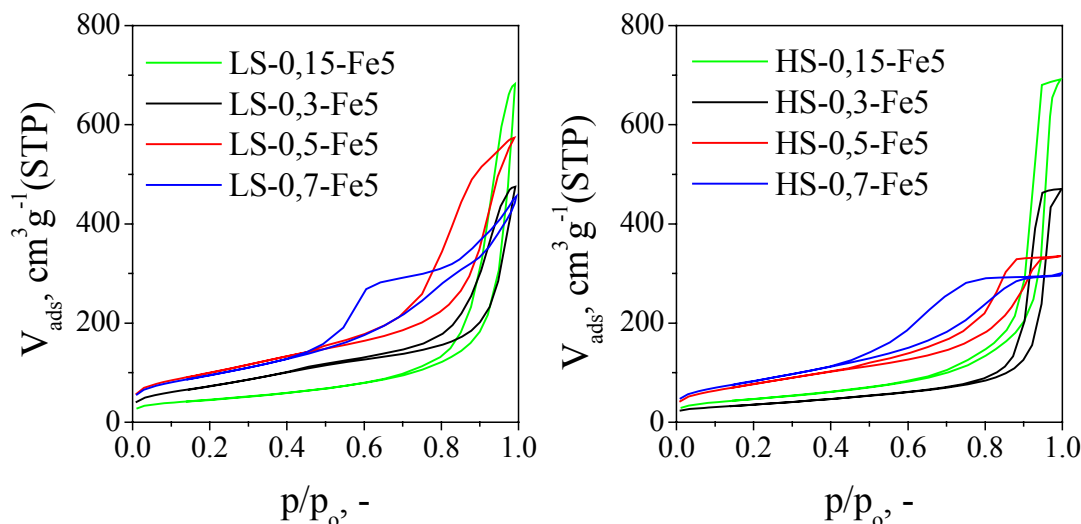


Slika 67. Niskotemperaturne adsorpcione izoterme kalciniranih Mg-Al uzoraka sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

Svi LS uzorci imaju adsorpcione izoterme tipa II sa histerezisnim petljama tipa H3 bez limitirajuće adsorpcije na visokim relativnim pritiscima što ukazuje da ovi uzorci nemaju

dobro definisanu mezoporoznu strukturu. Pojava histerezisne petlje tipa H3 je tipična za mikro- i mezoporozne materijale sa pločastim agregatima i neuniformnim porama tipa proreza, kao što su gline.

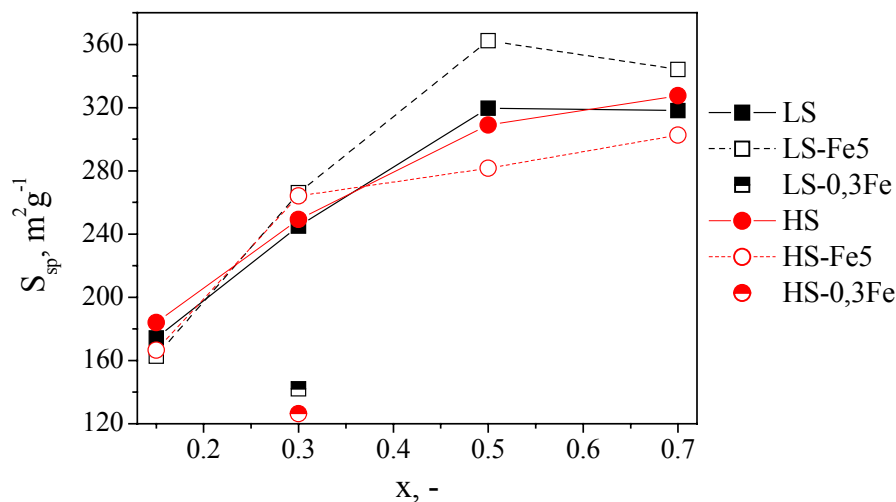
Višefazni LS uzorci sa $x = 0,7$ imaju sličan oblik histerezisne petlje kao ostali LS uzorci, ali histerezisna petlja u ovom slučaju predstavlja kombinaciju tipova H2 i H3, što bi se moglo objasniti, isto kao i kod HS uzoraka, uticajem dodatne bajeritne faze.



Slika 68. Niskotemperaturne adsorpcione izoterme kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

4.7.1.1. SPECIFIČNA POVRŠNA

Slika 69 prikazuje zavisnost specifične površine kalciniranih uzoraka, određene primenom BET metode [98], u zavisnosti od hemijskog sastava. Vrednost specifične površine nekalciniranih uzoraka kreće se oko 70 do 100 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nakon kalcinacije dolazi do znatnog povećanja specifične površine usled stvaranja finih pora oslobađanjem vode i CO_2 tokom termičke razgradnje LDH [5].

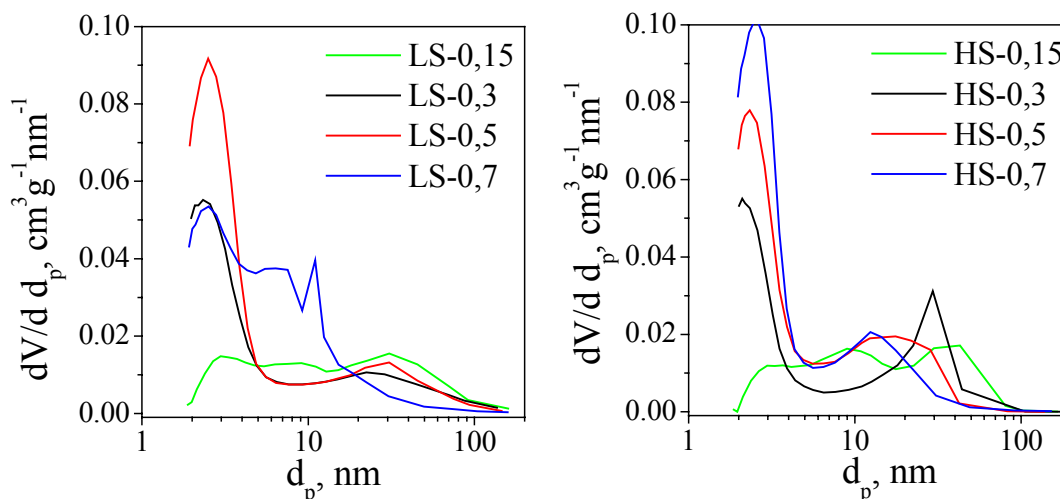


Slika 69. Zavisnost specifične površine od hemijskog sastava svih kalciniranih uzoraka

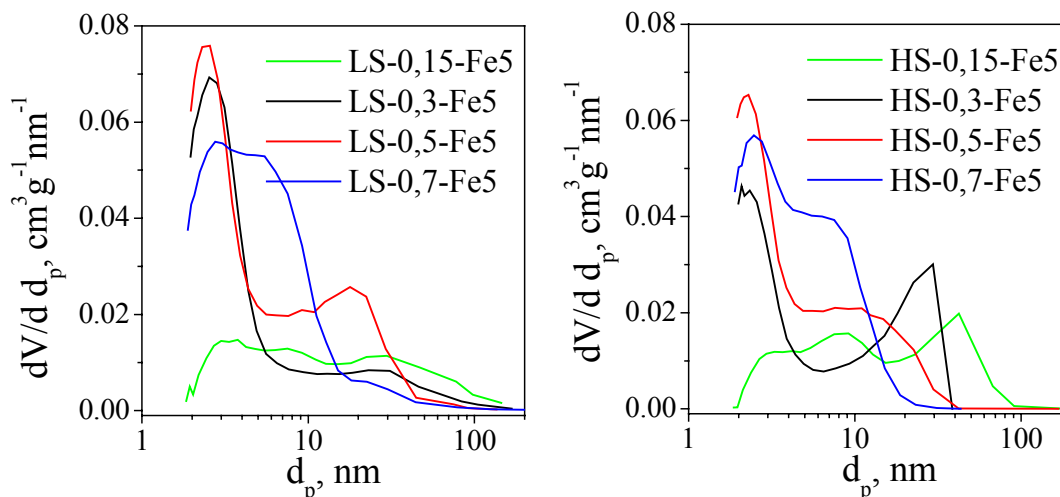
Sa porastom sadržaja M(III) jona raste generalno i specifična površina što se vidi i iz promene raspodele veličina pora po prečnicima (Slika 70 i Slika 71).

U intervalu $x=0,5$ i $0,7$ skoro da nema porasta specifične površine, a u slučaju višefaznih LS uzorka sa $x=0,7$ dolazi do pada specifične površine, najverovatnije zbog manje količine vezanih karbonata u međuslojevima LDH i formiranja dodatne bajeritne faze.

Simultano sa porastom sadržaja M(III) jona, kod svih kalciniranih uzoraka, menja se i raspodela veličina pora, udeo manjih mezopora se povećava dok se srednja vrednost prečnika većih mezopora smanjuje.



Slika 70. Raspodela pora kalciniranih Mg-Al uzoraka sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)



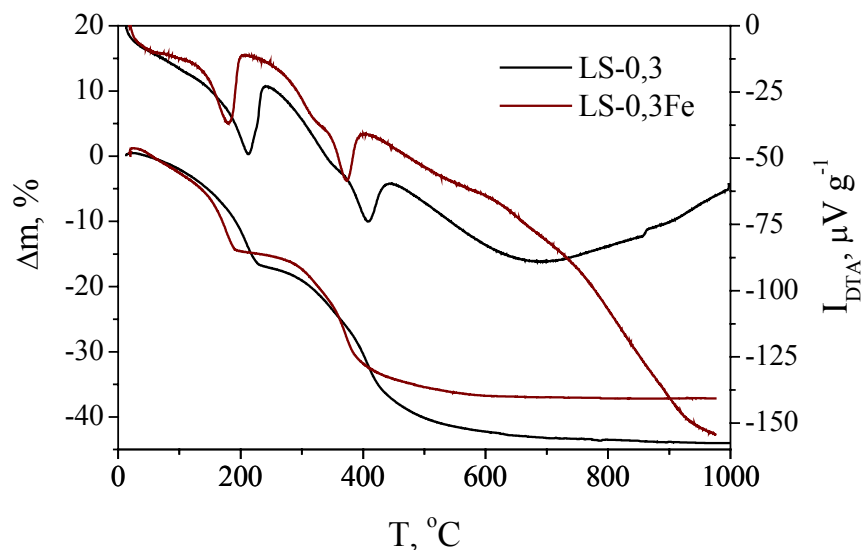
Slika 71. Raspodela pora kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

Svi HS uzorci imaju bimodalnu raspodelu pora (sem uzorka sa $x=0,15$ koji imaju trimodalnu raspodelu), sa manjim mezoporama prečnika od 2 - 3 nm i većim mezoporama čija se srednja vrednost prečnika smanjuje sa 40 nm na 9 nm sa porastom sadržaja M(III)

jona. Kod HS uzoraka $x = 0,15$ zapaža se prisustvo i treće vrste mezopora sa prečnicima od oko 10 nm.

LS uzorci sa $x = 0,3$ i $x = 0,5$, kao i HS uzorci, imaju bimodalnu raspodelu pora, dok LS uzorci sa $x = 0,15$ i $x = 0,7$ imaju trimodalnu raspodelu. Kod svih LS uzoraka, kao i kod HS uzoraka, manje pore su prečnika od 2 - 3 nm. Kod većih mezopora, srednja vrednost prečnika je nešto manja kod LS uzoraka i sa porastom sadržaja M(III) jona smanjuje se sa 30 nm na 10 nm. Kao i kod HS uzoraka, LS uzorci sa $x = 0,15$ imaju treću vrstu mezopora sa prečnicima od oko 10 nm. Kod LS uzoraka sa $x = 0,7$ treća vrsta mezopora ima vrednosti prečnika od oko 6 nm.

Mnogo manja specifična površina Mg-Fe uzoraka u poređenju sa Mg-Al i Mg-Al-Fe uzorcima pre može biti objašnjena manjom količinom adsorbovane i međuslojne vode nego njihovom morfologijom i većim česticama (Slika 65). Slika 72 prikazuje TG/DTA krive Mg-Al i Mg-Fe uzoraka sa jednakim sadržajem M(III) jona ($x = 0,3$) sintetisanih LS metodom. Na TG krivoj se jasno vidi značajno manji gubitak mase u prvom endotermnom prelazu usled prisustva manje količine međuslojne vode.

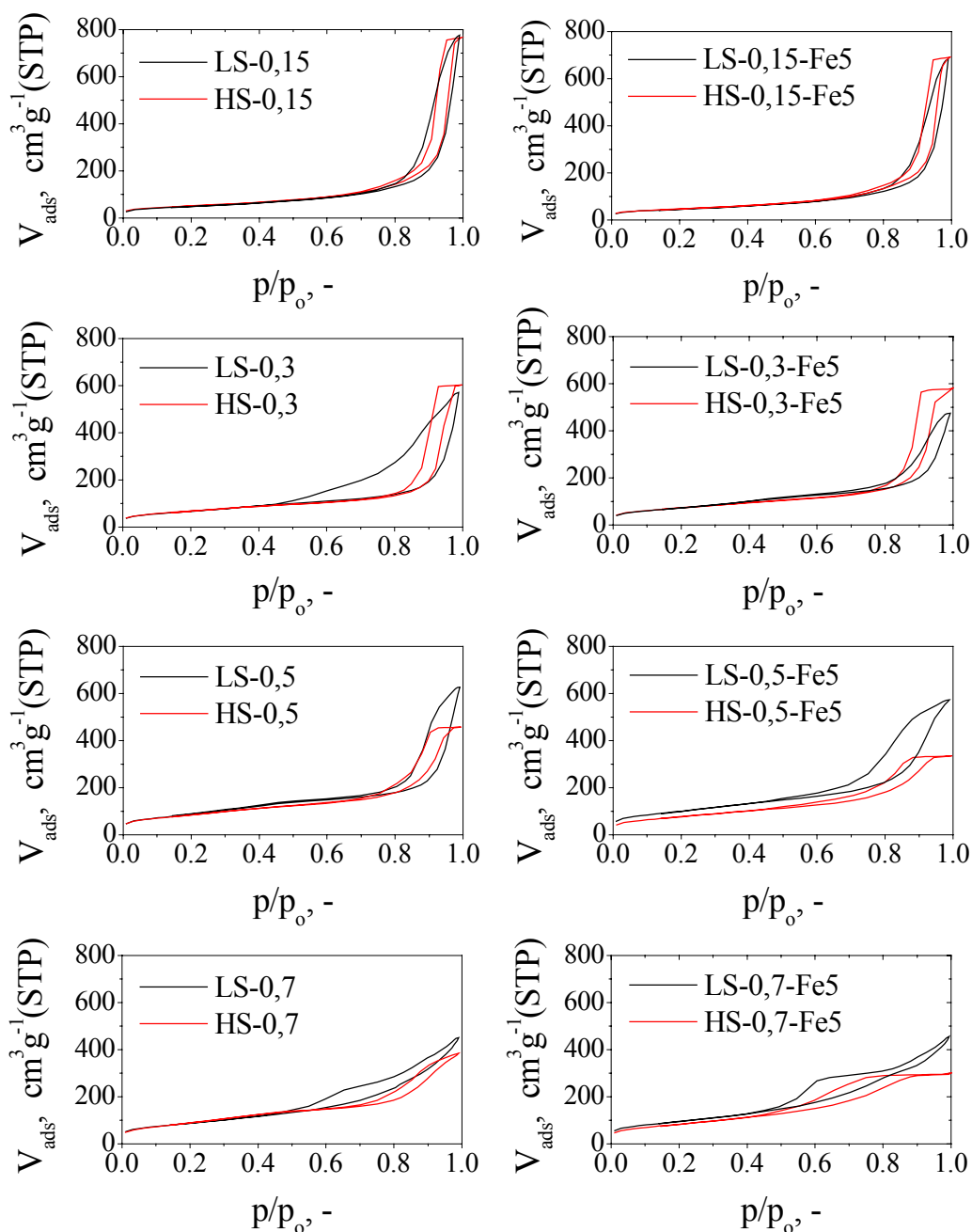


Slika 72. Poređenje TG/DTA krivih Mg-Al i Mg-Fe uzoraka sa jednakim sadržajem M(III) jona ($x = 0,3$) sintetisanih LS metodom

4.7.2. UTICAJ METODE SINTEZE NA TEKSTURU

Slika 73 prikazuje uticaj metode sinteze Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka na oblik adsorpcionih izoterma i histerezisnih petlji kalciniranih uzoraka istog hemijskog sastava. Kao što je u delu 4.7.1 već diskutovano, metoda sinteze utiče i na oblik adsorpcione izoterme i na tip histerezisne petlje.

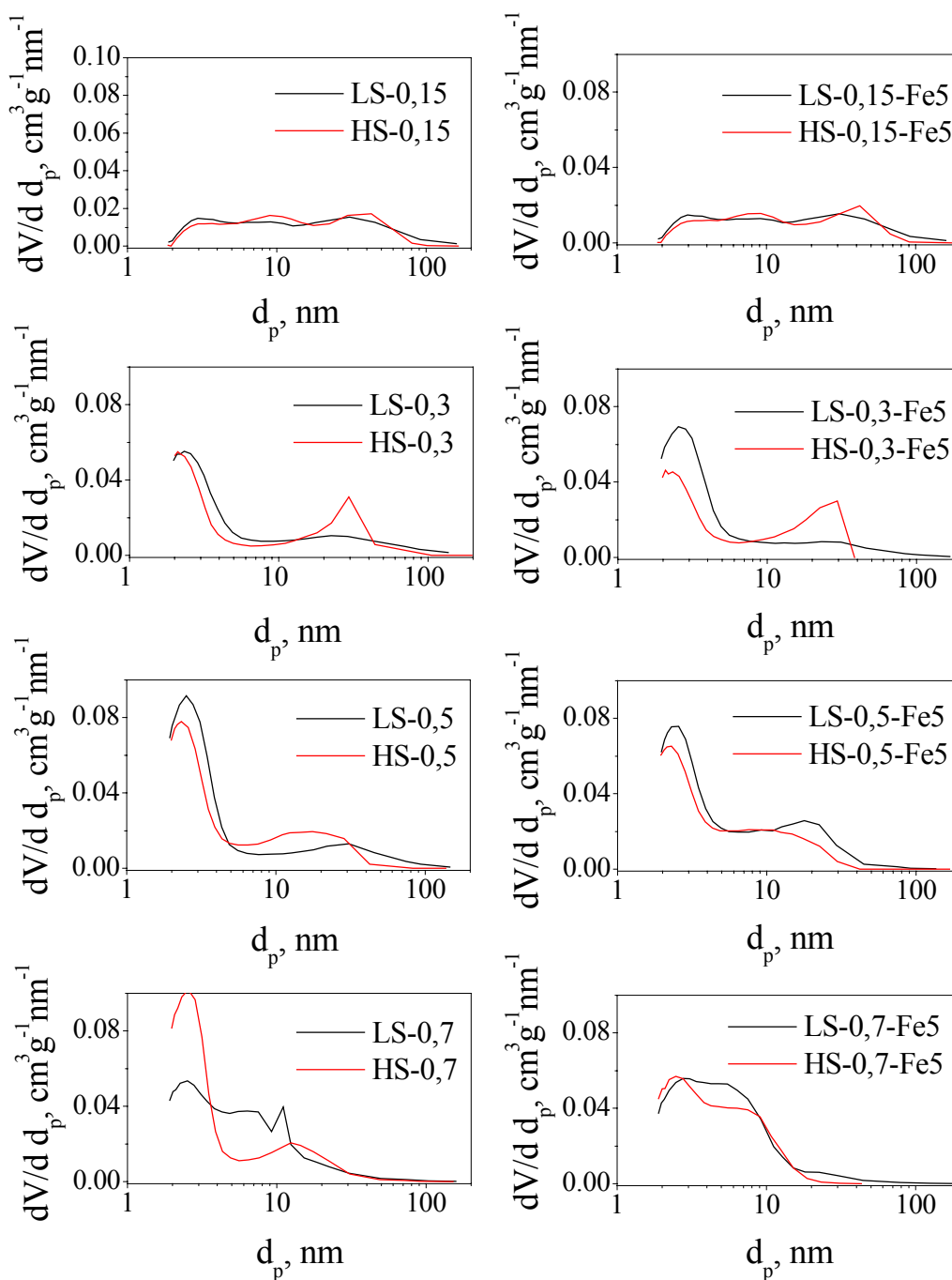
Popunjavanje pora pri nižim relativnim pritiscima ne zavisi od metode sinteze, što se ogleda i u veoma sličnim vrednostima specifične površine uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim metodama (Slika 69). Izuzetak su uzorci sa $x = 0,5$ kod kojih postoji i razlika u faznom sastavu zavisno od metode sinteze. U oblastima relativnih pritisaka iznad 0,8, pri kojima dolazi do višeslojne adsorpcije i kondenzacije u porama, uočavaju se značajne razlike u zavisnosti od metode sinteze, naročito prilikom pražnjenja pora tokom desorpcije. Najveće razlike se zapažaju kod višefaznih uzoraka.



Slika 73. Uticaj metode sinteze na oblik adsorpcijskih izoterma kalciniranih uzoraka istog hemijskog sastava kod Mg-Al uzoraka (levo) i Mg-Al-Fe uzoraka (desno)

Svi HS uzorci imaju adsorpcijske izoterme tipa IV sa platoom na velikim relativnim pritiscima, p/p_0 , i histerezisnim petljama tipa H1 kod jednofaznih i tipa H2 kod višefaznih uzoraka [98]. Mezoporoznost ovakvih materijala potiče od relativno uniformnih, cilindričnih, međučestičnih pora. Kod višefaznih uzoraka pojava dodatne faze čini mrežu pora još složenijom. Morfologija HS uzoraka sa velikim brojem malih agregata malih čestica potvrđuje ovakvu teksturu (Slika 64).

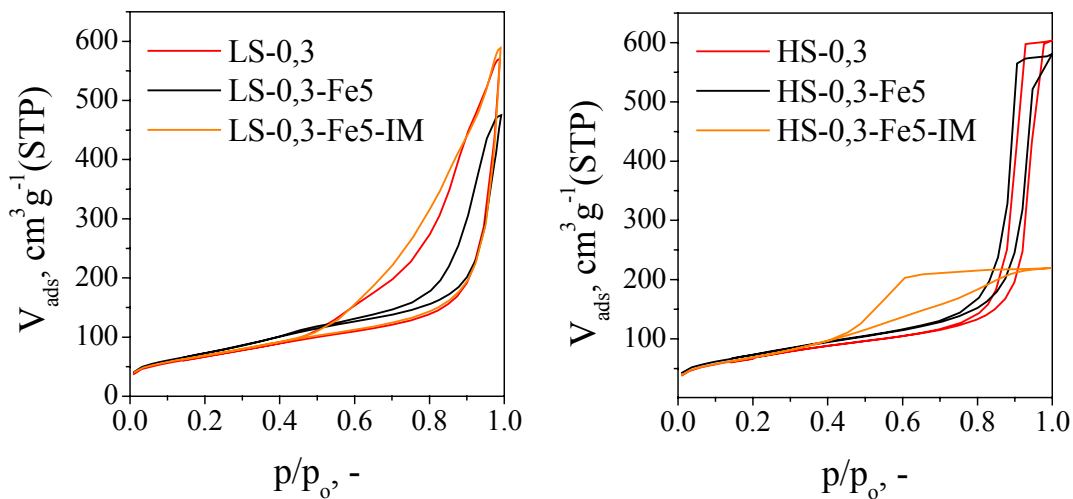
LS uzorci imaju adsorpcijske izoterme tipa II bez limitirajuće adsorpcije na visokim relativnim pritiscima i histerezisnim petljama tipa H3 kod jednofaznih i kombinacijom H3 i H4 kod višefaznih uzoraka [98]. Mezoporoznost ovakvih materijala potiče od loše definisane mezoporozne strukture pločastih agregata čestica i neuniformnih pora tipa proreza. Kod višefaznih uzoraka, kao i kod HS metode, pojava dodatne faze čini mrežu pora još složenijom. Morfologija LS uzoraka sa velikim agregatima pločastih čestica potvrđuje ovakvu teksturu (Slika 63).



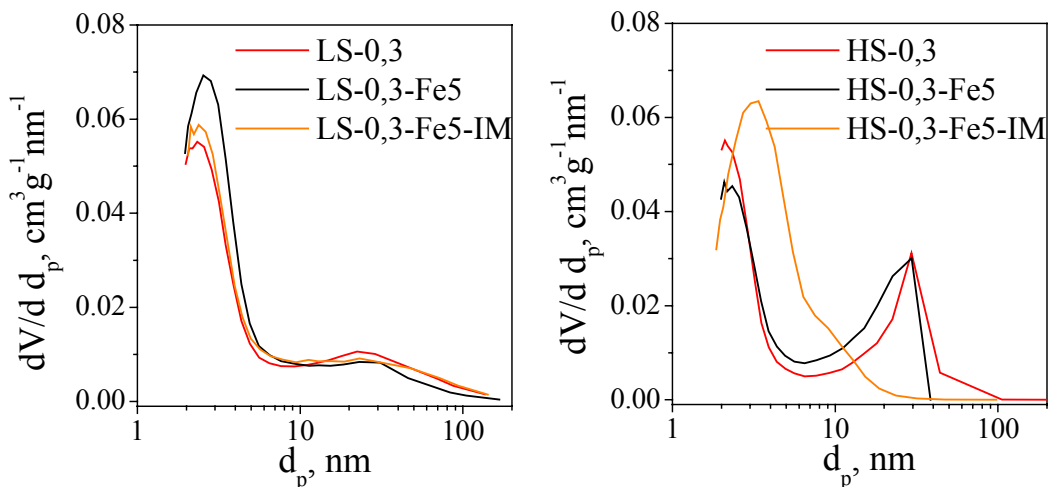
Slika 74. Uticaj metode sinteze na raspodelu pora uzoraka istog hemijskog sastava kod kalciniranih Mg-Al uzoraka (levo) i Mg-Al-Fe uzoraka (desno)

Slika 74 prikazuje uticaj metode sinteze na raspodelu pora kod kalciniranih uzoraka istog hemijskog sastava. Uzorci istog sastava sintetisani različitim metodama imaju veoma sličnu raspodelu pora. Izuzetak su uzorci sa $x=0,7$ gde se kod LS uzoraka pojavljuje trimodalna raspodela pora. Kao što je ranije napomenuto, promena raspodela pora po prečnicima sa povećanjem sadržaja M(III) jona praćena je i adekvatnom promenom specifične površine.

Slika 75 prikazuje uticaj impregnacije na teksturu. Kod impregnisaniog LS uzorka ne zapažaju se razlike u obliku adsorpcione izoterme u odnosu na polazni LS-0,3 na kojem je i vršena impregnacija 5% Fe. Poređenjem sa uzorkom LS-0,3-Fe5 zapaža se oblik izoterme i histerezisne petlje sa istim trendom pri punjenju pora i razlikama pri pražnjenju pora. Sva tri uzorka imaju istu raspodelu pora, jedino uzorak LS-0,3-Fe5 ima veći udeo manjih mezopora i veću površinu (Slika 76 i Tabela 8).



Slika 75. Niskotemperaturne adsorpcione izoterme kalciniranih Mg-Al uzoraka; Mg-Al-Fe uzoraka i Mg-Al uzoraka sa impregnisanim Fe, sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)



Slika 76. Raspodela pora kalciniranih Mg-Al uzoraka; Mg-Al-Fe uzoraka i Mg-Al uzoraka sa impregnisanim Fe, sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

Kod impregnisanog HS uzorka postoje značajne razlike u obliku adsorpcione izoterme i histerezisne petlje u poređenju sa početnim HS-0,3 uzorkom i uzorkom HS-0,3-Fe5. Nakon integracije HS-0,3 uzorka histerezisna petlja H1 karakteristična za usku raspodelu mezopora prelazi u tip H2 sa složenijom mrežom pora, što se vidi i iz raspodele pora po prečnicima (Slika 76).

Tabela 8. Specifične površine, S_{sp} , Mg-Al uzoraka sa $x = 0,3$; impregnisanih uzoraka Mg-Al uzoraka Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$

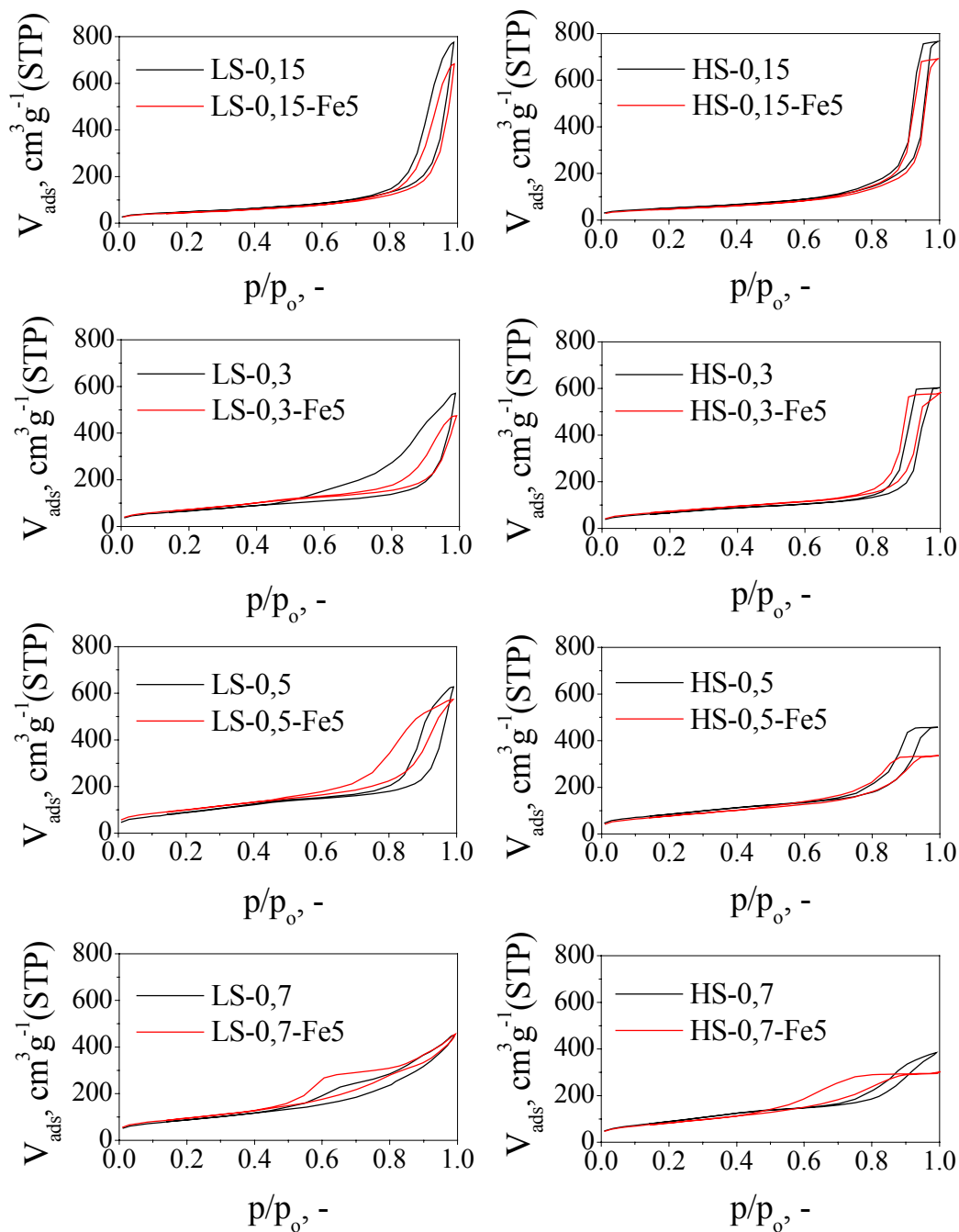
	$S_{sp}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$		$S_{sp}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$
LS-0,3	244,96	HS-0,3	249,24
LS-0,3-Fe5-IM	251,15	HS-0,3-Fe5-IM	250,06
LS-0,3-Fe5	266,10	HS-0,3-Fe5	264,14

4.7.3. UTICAJ GVOŽDA NA TEKSTURU

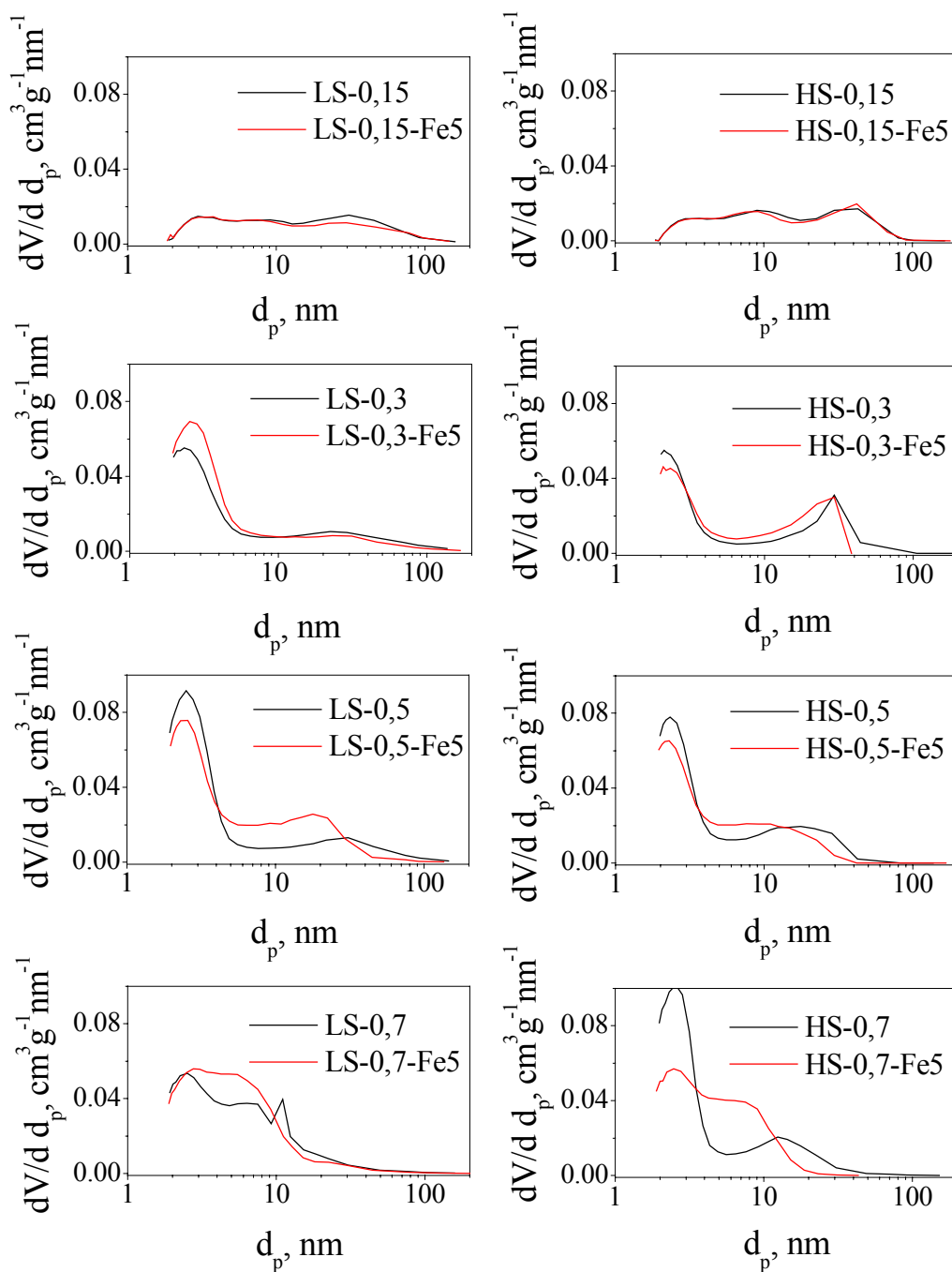
Slika 77 prikazuje adsorpcione izoterme kalciniranih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih istom metodom, sa jednakim sadržajem M(III) jona. Prisustvo 5% gvožđa ne dovodi do značajnih promena oblika adsorpcione izoterme i histerezisne petlje.

Najveća promena zapaža se kod uzorka HS-0,7-Fe5 kod kojeg se značajno povećava plato pri višim relativnim pritiscima u odnosu na uzorak HS-0,7. Takođe, uvođenje 5% gvožđa u strukturu početnih LDH ne uslovljava značajne razlika u raspodeli pora (Slika 78). Jedino se kod uzorka HS-0,7-Fe5 ponovo primećuje razlika u teksturi sa smanjenim udelom manjih mezopora u ukupnoj poroznosti i manjim prečnikom većih mezopora, što rezultira i manjom specifičnom površinom u poređenju sa uzorkom HS-0,7.

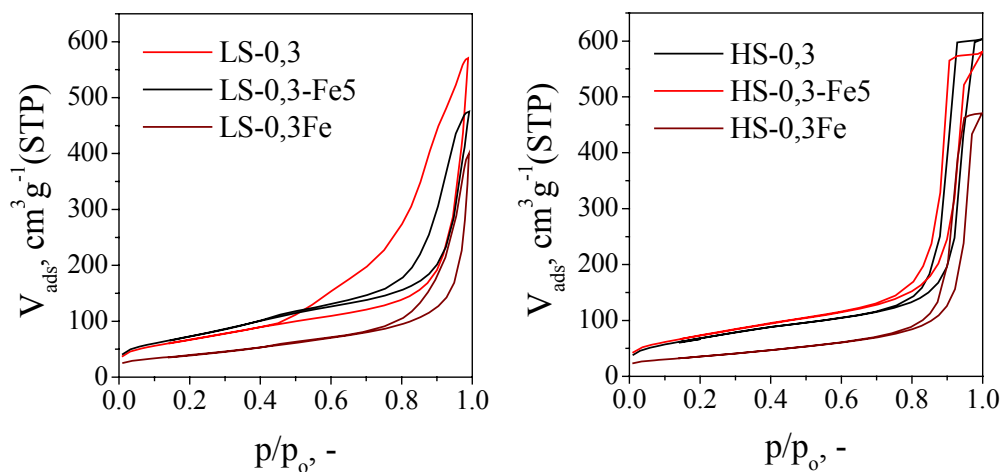
Slika 79 prikazuje adsorpcione izoterme kalciniranih uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih istom metodom, uz prisustvo različitih M(III) jona. Vrsta M(III) jona očigledno ne utiče na oblik adsorpcione izoterme i histerezisne petlje, već na njih utiču metoda sinteze i sadržaj M(III) jona. Međutim, vrsta M(III) jona utiče na veličinu specifične površine nakon termičkog tretmana (Slika 80). Male količine gvožđa kod Mg-Al-Fe uzoraka dovode do blagog povećanja specifične površine, dok veće količine gvožđa kod Mg-Fe uzoraka dovode do značajnog smanjenja specifične površine. Prisustvo manje količine međuslojne vode kod uzorka Mg-Fe, na koje ukazuju rezultati TG analize (Slika 72), može biti razlog smanjenja površine. Ovu tvrdnju potkrepljuje i raspodela pora Mg-Fe uzoraka koja je slična raspodeli pora drugih uzoraka sa $x = 0,3$. Razlika postoji jedino u udelu manjih mezopora (ca. 2.5 nm) kod uzoraka Mg-Fe, što objašnjava i manju specifičnu površinu ovog uzorka (Slika 81).



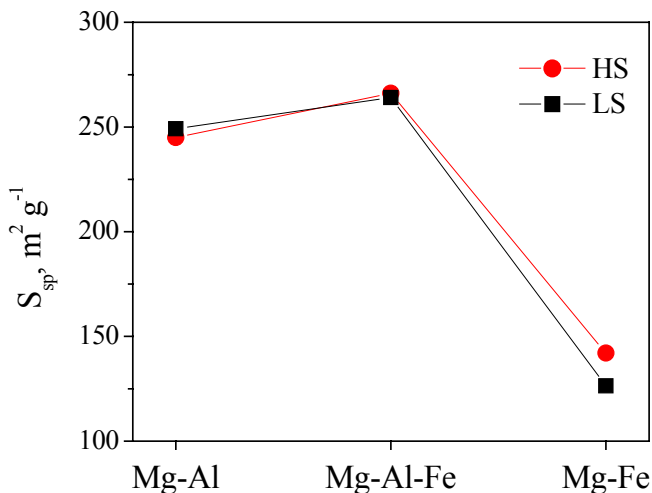
Slika 77. Poređenje adsorpcionih izoterma kalciniranih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sa jednakim sadržajem M(III) jona sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)



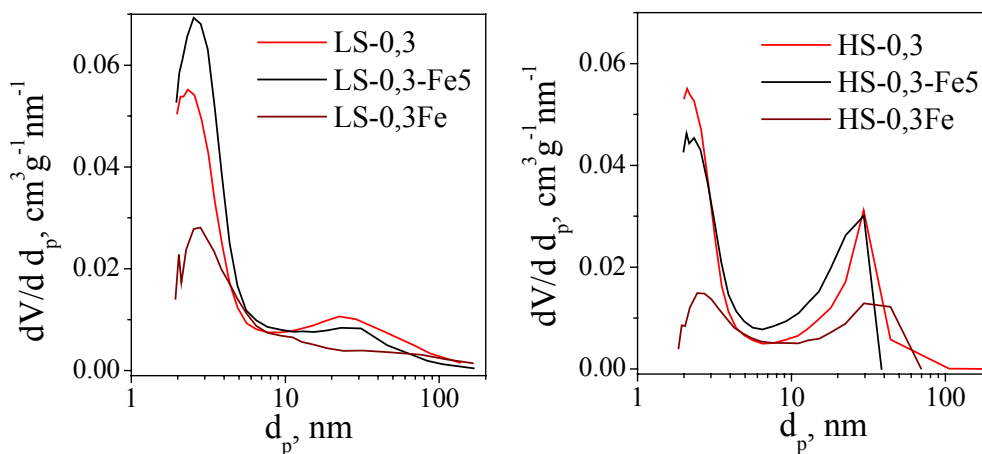
Slika 78. Raspodela pora kalciniranih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sa jednakim sadržajem M(III) jona sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)



Slika 79. Uticaj prirode M(III) jona na oblik adsorpcijskih izoterma kalciniranih uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)



Slika 80. Uticaj prirode M(III) jona na specifičnu površinu kalciniranih uzoraka sa $x = 0,3$

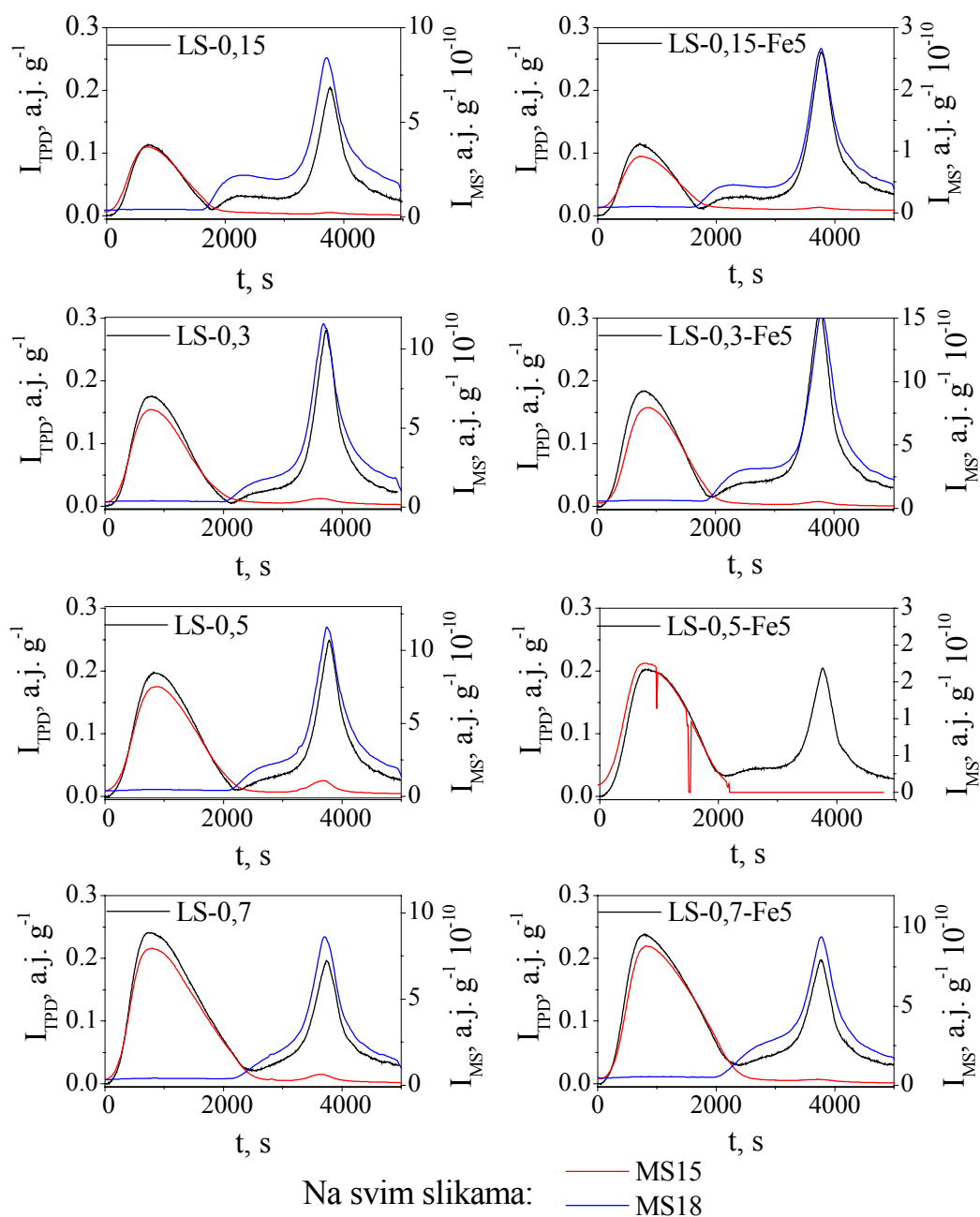


Slika 81. Raspodela pora kalciniranih Mg-Al; Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka sa $x = 0,3$ sintetisanih LS metodom (levo) i HS metodom (desno)

4.8. KISELO-BAZNE KARAKTERISTIKE

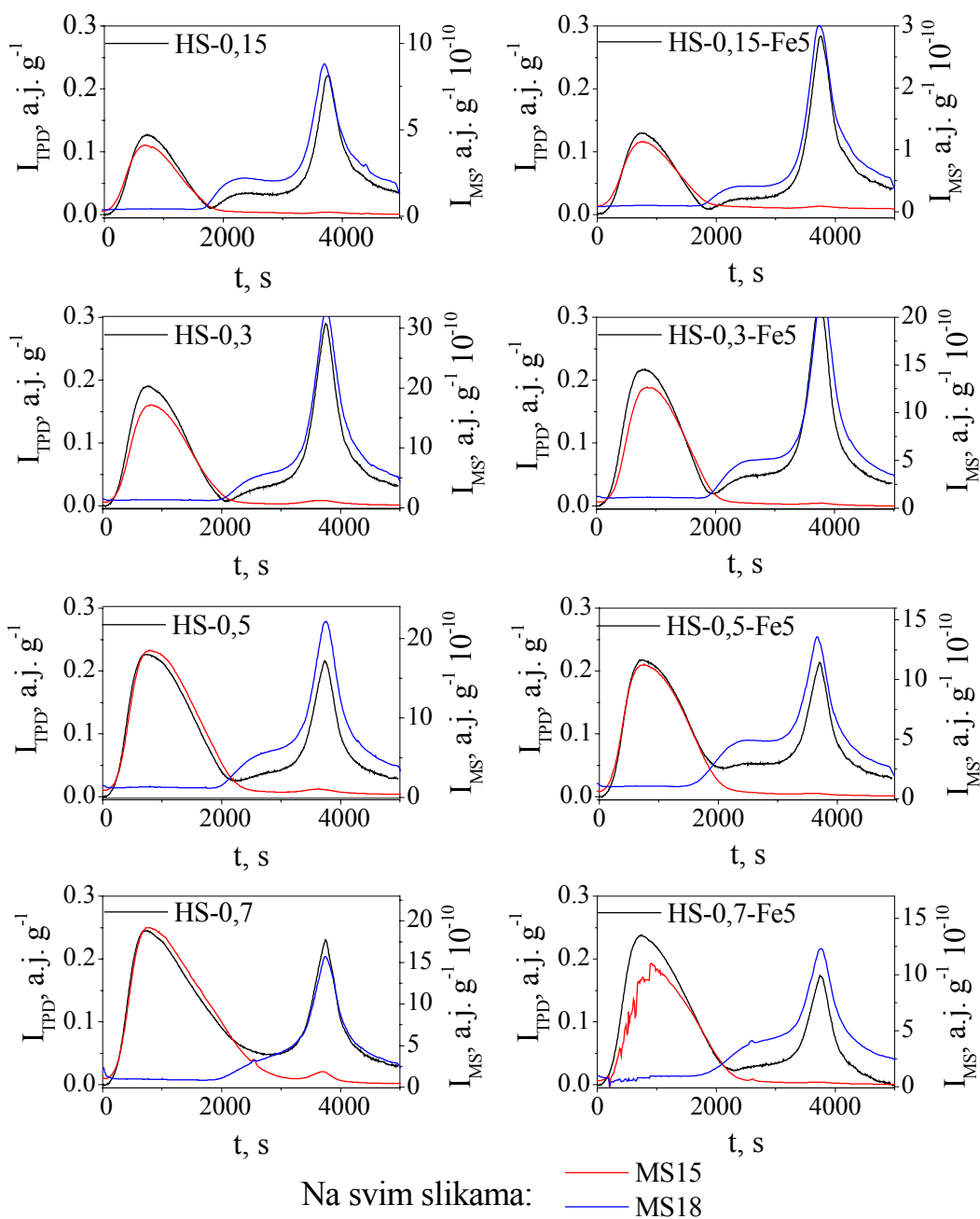
4.8.1. ODREĐIVANJE KISELOSTI TPD METODOM

Kiselost svih kalciniranih uzoraka merena je temperaturno-programiranom desorpcijom amonijaka (TPD NH_3), a produkti desorpcije analizirani su detektorom termičke provodljivosti, TCD i masenim spektroskopom, MS.



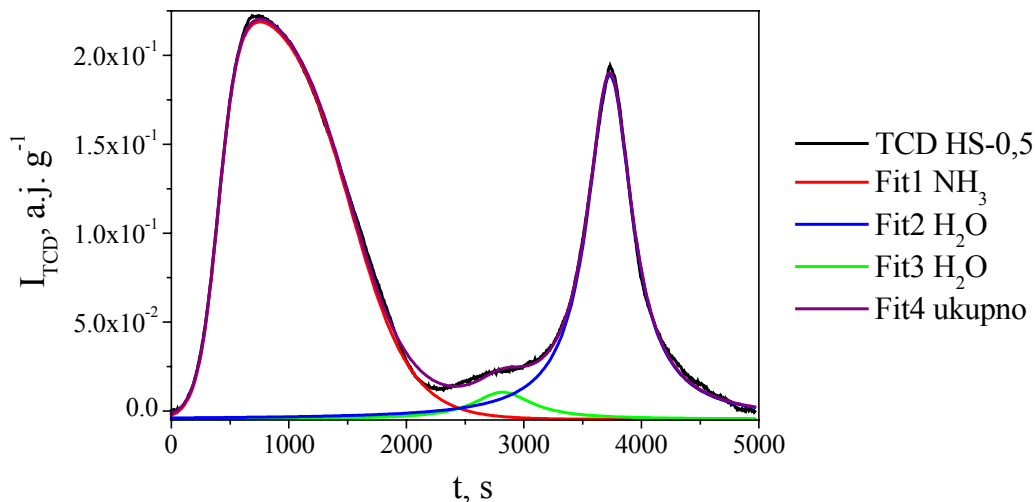
Slika 82. TPD krive registrovane TCD detektorom (crno) i masenim spektroskopom (crveno i plavo) kalciniranih Mg-Al (levo) i Mg-Al-Fe uzoraka (desno) sintetisanih LS metodom

Slika 82 i Slika 83 prikazuje rezultate TPD analize uz primenu obe metode detekcije kod kalciniranih Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih istim metodama. TCD kod svih uzoraka beleži tri desorpciona pika. Masenom spektroskopijom je utvrđeno da prvi asimetrični pik, sa maksimumom u intervalu temperatura od 120° do 140°C, odgovara desorpciji amonijaka sa površine uzoraka, dok drugi, manji i razvučen pik koji se pojavljuje u intervalu temperatura od 300° do 400°C, kao i treći, oštar i simetričan pik sa maksimumom na 590°C, potiču od desorpcije vode.



Slika 83. TPD krive registrovane TCD detektorom (crno) i masenim spektroskopom (crveno i plavo) kalciniranih Mg-Al (levo) i Mg-Al-Fe uzoraka (desno) sintetisanih HS metodom

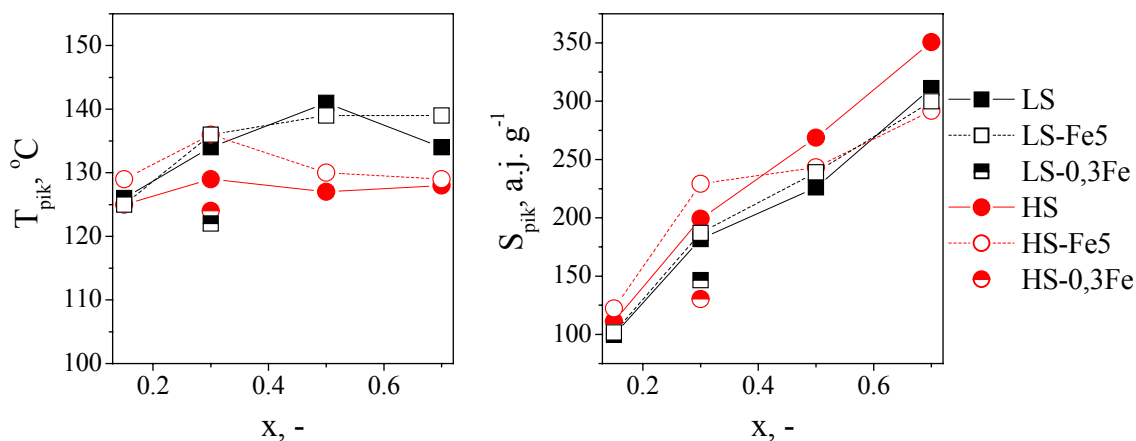
Dekonvolucija TPD krivih dobijenih TCD detektorom vršena je pomoću programa Origin 6.1, OriginLab Corporation. Slika 84 prikazuje primer dekonvolucije TPD krive uzorka HS-0,5. Dekonvolucijom su razdvojeni pikovi koji odgovaraju desorpciji amonijaka od pikova desorpcije vode.



Slika 84. TPD kriva uzorka HS-0,5 registrovana TCD detektorom (crno); fitovane krive desorpcije NH_3 (crveno); H_2O (plavo i zeleno) i zbirna kriva fitovanih vrednosti (ljubičasto)

4.8.2. KOLIČINA I JAČINA KISELIH CENTARA

Jačine kiselih centara određivana je pomoću temperature maksimuma prvog pika TPD krive koji odgovara desorpciji NH_3 . Kao merilo količine kiselih centara uzimana je površina prvog pika TPD krive dobijena dekonvolucijom osnovne krive.



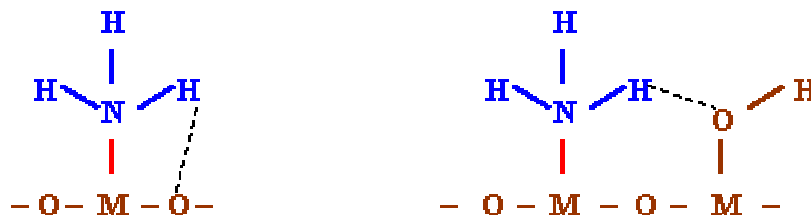
Slika 85. Zavisnost jačine (levo) i količine kiselih centara (desno) od hemijskog sastava svih sintetisanih uzoraka

Slika 85 prikazuje zavisnost jačine i količine kiselih centara od hemijskog sastava svih sintetisanih uzoraka. Svi HS uzorci imaju kisele centre približno iste jačine nezavisno od hemijskog sastava. Izuzetak je jedino uzorak HS-0,3-Fe5 koji ima najveću jačinu kiselih centara u HS seriji uzoraka. LS uzorci imaju nešto više temperature prvog TPD pika od HS uzoraka, što govori o većoj jačini kiselih centara. Kod LS uzoraka se zapaža zavisnost jačine kiselih centara od hemijskog sastava. Sa porastom sadržaja M(III) jona kod jednofaznih LS uzoraka dolazi do povećanja jačine kiselih centara. Višefazni LS uzorci sa $x = 0,7$ imaju centre manje jačine od uzoraka sa $x = 0,5$.

Mg-Fe uzorci imaju najmanju jačinu kiselih centara, što je i očekivano jer generalno aluminijum ima veću kiselost od gvožđa.

Količina kiselih centara raste kod svih uzoraka sa porastom sadržaja M(III) jona. HS uzorci imaju veću količinu kiselih centara od LS uzoraka, sa izuzetkom višefaznih HS uzoraka koji imaju istu količinu kiselih centara kao i LS uzorci sa istim sadržajem M(III) jona. Mg-Fe uzorci imaju najmanju količinu kiselih centara poređeno sa Mg-Al i Mg-Al-Fe uzorcima istog sadržaja M(III) jona.

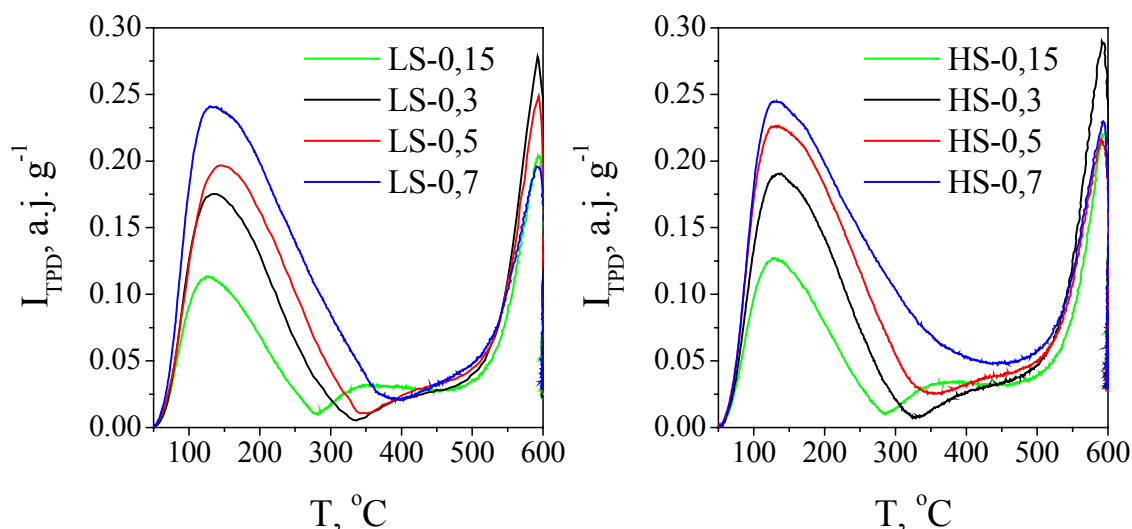
Prema literaturnim navodima Mg-Al mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom LDH imaju kisele centre Lewis-ovog tipa srednje jačine [11, 24, 26, 27,]. Amonijak se vezuje za Lewis-ove kisele centre mešovitog oksida preko azota, a vodoničnom vezom za atome kiseonika na površini. Slika 86 prikazuje najverovatnije mehanizme vezivanja.



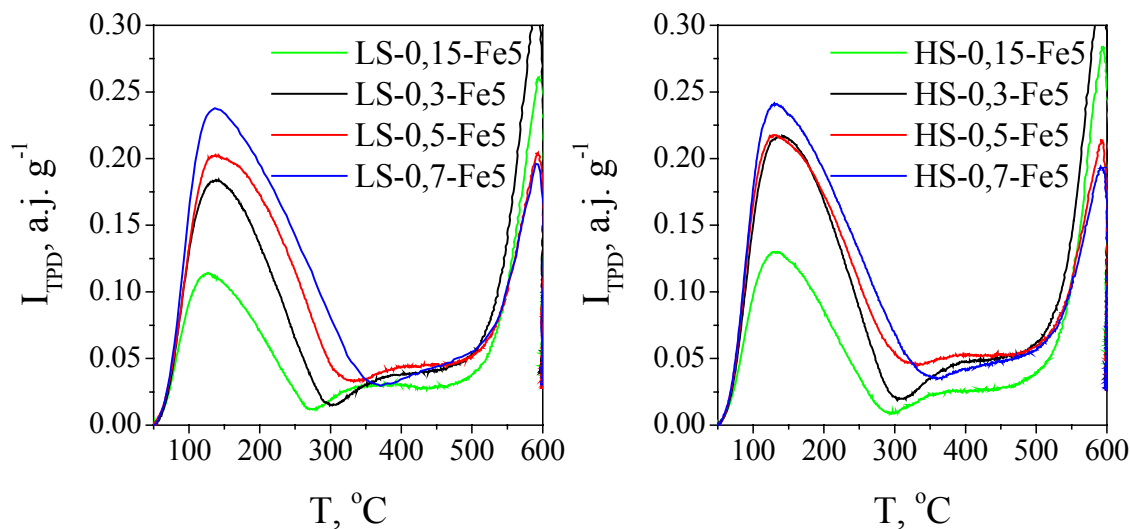
Slika 86. Dva najverovatnija mehanizma vezivanja NH₃ za površinu mešovitog oksida [24]

4.8.3. UTICAJ HEMIJSKOG SASTAVA NA KISELOST UZORAKA

Sa porastom sadržaja M(III) jona i kod Mg-Al i kod Mg-Al-Fe uzoraka raste i sadržaj kiselih centara u uzorku (Slika 87 i Slika 88). Uzorak HS-0,3-Fe5 (Slika 88) ima, za razliku od drugih uzoraka sa $x = 0,3$, veću kiselost koja je približno jednaka kiselosti uzorka sa većim sadržajem M(III) jona, uzorku HS-0,5-Fe5.



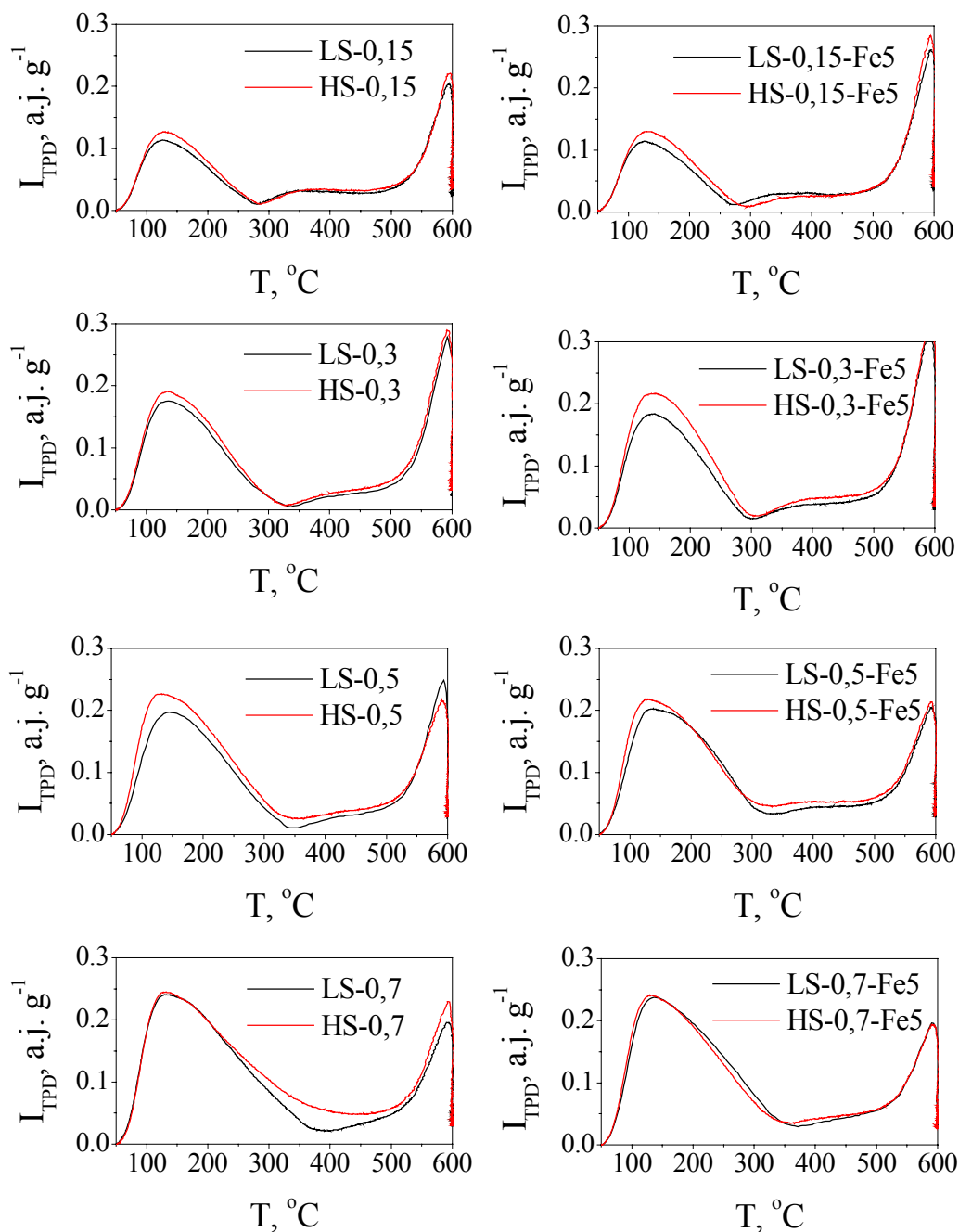
Slika 87. Uticaj hemijskog sastava na količinu desorbovanog NH_3 registrovano TCD detektorom u zavisnosti od temperature kod Mg-Al uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS (desno) metodom



Slika 88. Uticaj hemijskog sastava na količinu desorbovanog NH_3 registrovano TCD detektorom u zavisnosti od temperature kod Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS (desno) metodom

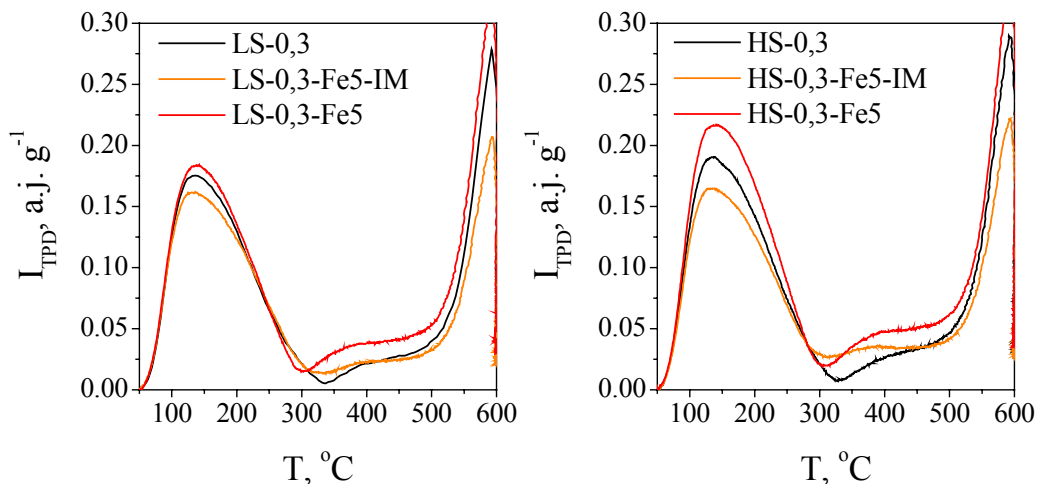
4.8.4. UTICAJ METODE SINTENZE NA KISELOST

Kao što je već rečeno u delu 4.8.2, a prikazano je i na slici Slika 89, LS uzorci imaju kisele centre veće jačine od HS uzoraka (više temperature prvog TPD pika), dok je poređenjem površina ispod prvog TPD pika utvrđeno da jednofazni HS uzorci imaju veću, a dvofazni HS uzorci istu količinu kiselih centara kao LS uzorci. Sa porastom količine M(III) jona povećava se kiselost uzoraka kod obe metode sinteze.



Slika 89. Uticaj metode sinteze na količinu desorbovanog NH_3 registrovano TCD detektorom u zavisnosti od temperature kod Mg-Al (levo) i Mg-Al-Fe uzoraka (desno) istog hemijskog sastava

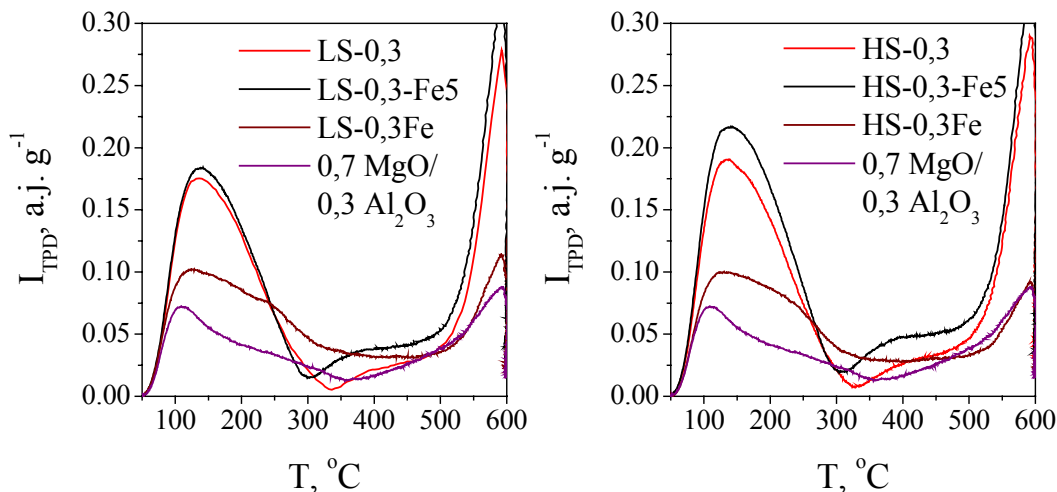
Slika 90 prikazuje uticaj unošenja 5% Fe metodom impregnacije uzoraka Mg-Al sa $x = 0,3$ na kiselost. Oba impregnisana uzorka imaju istu jačinu i količinu kiselih centara, nezavisno od metode sinteze početnih Mg-Al uzoraka. Kod obe metode sinteze i jačina i količina kiselih centara je manja kod impregnisanih uzoraka nego kod početnih Mg-Al uzoraka i Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$.



Slika 90. Uticaj impregnacije na količinu desorbovanog NH_3 registrovano TCD detektorom u zavisnosti od temperature kod LS (levo) i HS uzoraka (desno)

4.8.5. UTICAJ GVOŽĐA NA KISELOST

Slika 91 prikazuje uticaj prirode i porekla M(III) jona na kiselost. Veći sadržaj gvožđa kod Mg-Fe uzoraka dovodi do smanjenja kiselosti u poređenju sa Mg-Al i Mg-Al-Fe uzorcima sa istim sadržajem M(III) jona, kao što je i očekivano zbog manje kiselosti gvožđa u odnosu na aluminijum.

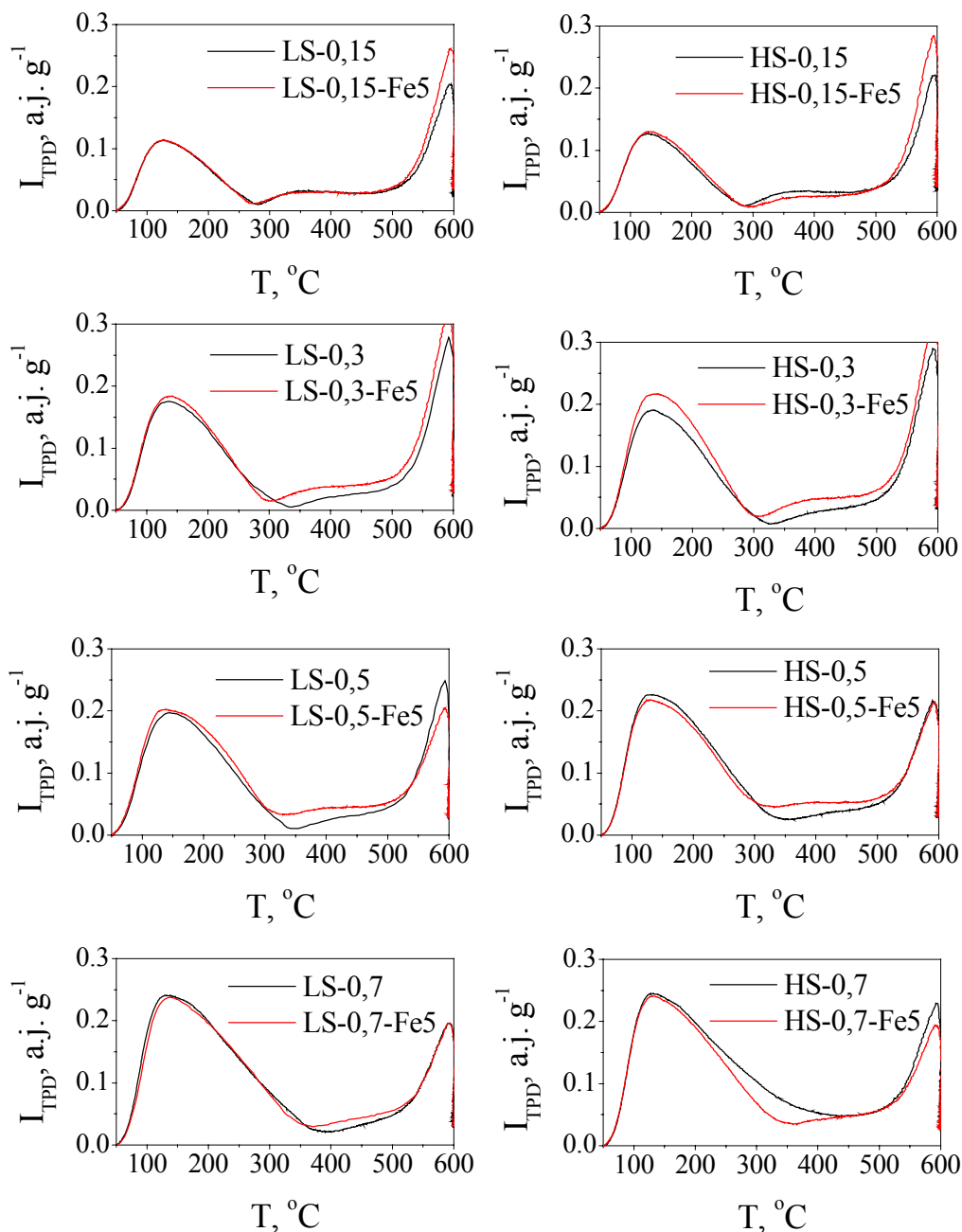


Slika 91. Uticaj prirode M(III) jona na količinu desorbovanog NH_3 kod svih uzoraka sa $x = 0,3$ i smeše 70% MgO / 30% Al_2O_3 sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

Poređenjem TPD krivih Mg-Fe uzoraka koji sadrže 30% gvožđa sa TPD krivama uzorka pripremljenog mehaničkim mešanjem 70% magnezijum-oksida i 30% aluminijum-

oksida, utvrđeno je da Mg-Fe uzorci dobijeni termičkom razgradnjom LDH imaju značajno veću i jačinu i količinu kiselih centara od mehaničke smеше. Jedno od objašnjenja za ovakvo ponašanje Mg-Fe uzoraka bi moglo biti postojanje Lewis-ovih kiselih centara i na Mg^{2+} katjonima. Naime u literaturi je već objavljeno za Mg-Al okside nastale termičkom razgradnjom LDH da površinski Lewis-ovi kiseli centri potiču i od Al^{3+} i od Mg^{2+} katjona [22].

Mala količina gvožđa kod Mg-Al-Fe uzoraka nije značajno promenila kiselost uzoraka u poređenju sa Mg-Al uzorcima sa istim sadržajem M(III) jona (Slika 92). Izuzetak je jedino uzorak HS-0,3-Fe5 koji ima veću količinu jačih kiselih centara od svih uzoraka sa $x = 0,3$.



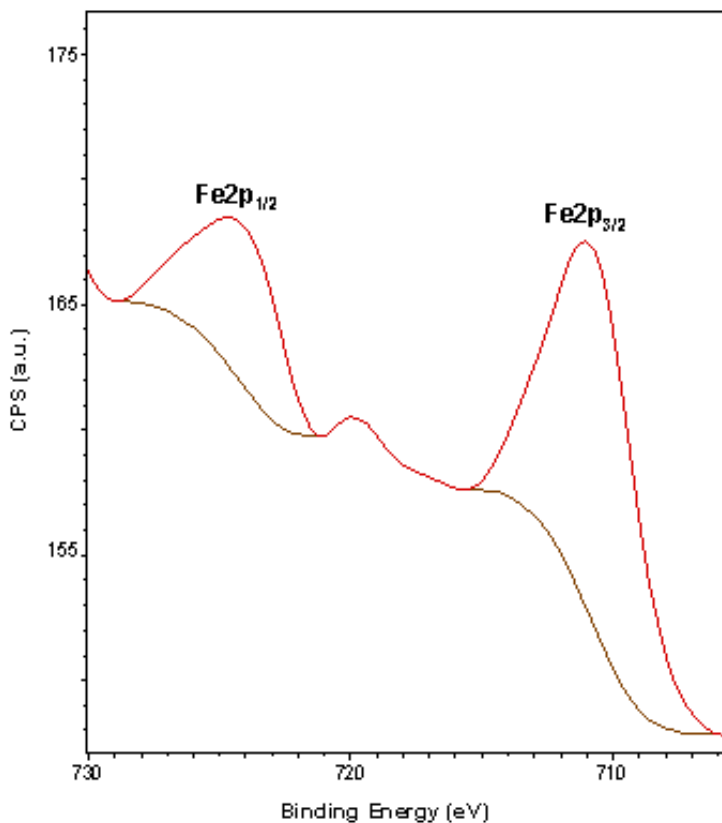
Slika 92. Uticaj prirode M(III) jona na količinu desorbovanog NH_3 registrovano TCD detektorom u zavisnosti od temperature kod LS (levo) i HS uzoraka (desno)

4.9. XPS ANALIZA

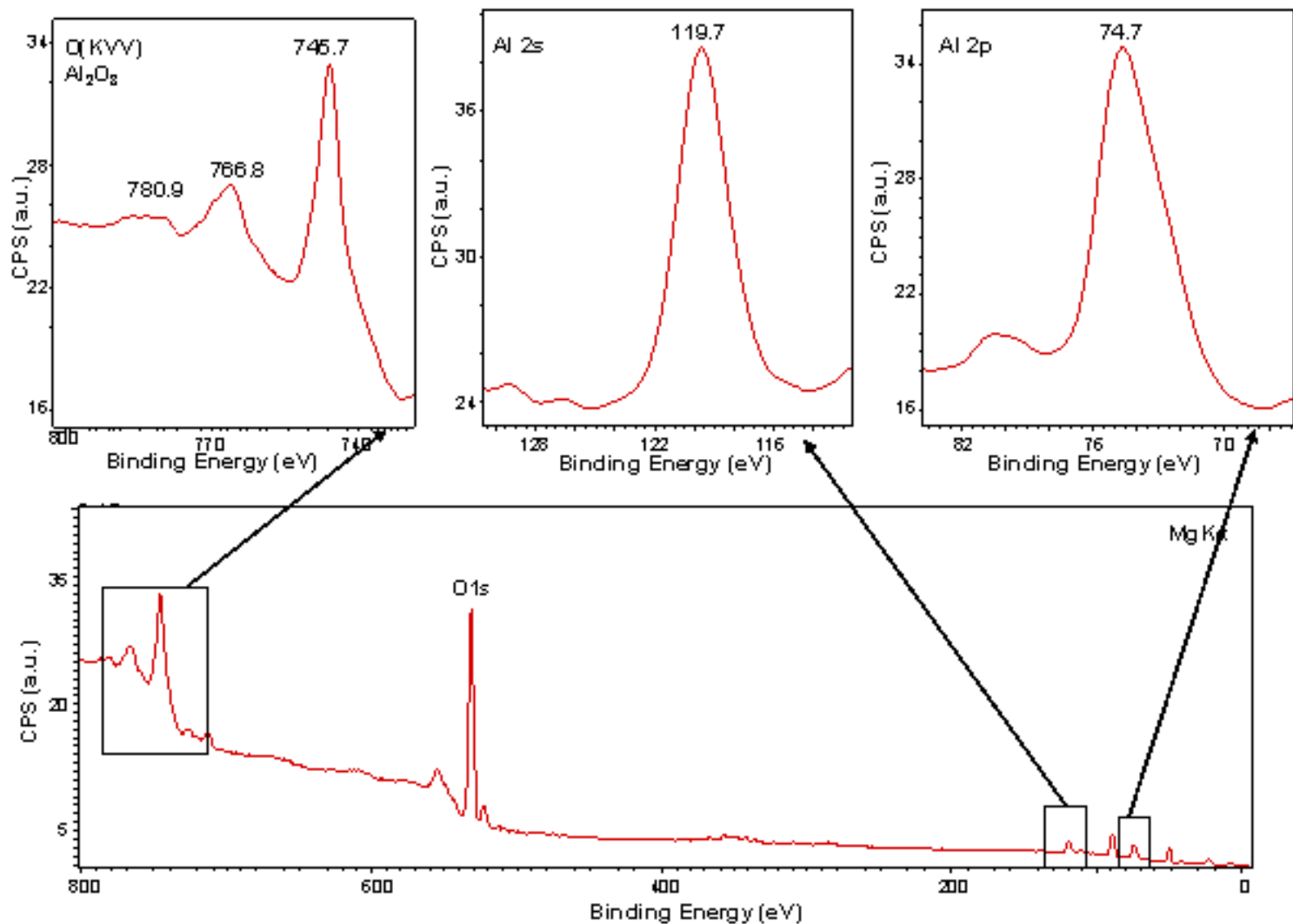
Rezultati XPS analize, objavljeni ranije u diplomskom radu [100] dali su dodatne podatke o prirodi površinskih vrsta u uzorcima različitog tipa. U opštem XPS spektru svih kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih obema metodama dobijenom uz primenu magnezijum anode uočeni su karakteristični pikovi aluminijuma u oksidacionom stanju Al^{3+} okruženog jonima kiseonika sa vrednostima energije veze jednakim onima kod aluminijum oksida (Slika 94). U spektru visoke rezolucije prisutna su dva karakteristična pika gvožđa: $\text{Fe } 2p_{1/2}$, $\text{Fe } 2p_{3/2}$, (Slika 93). Nizak sadržaj gvožđa u uzorcima (5 mol%) mogao se detektovati i kvantitativno interpretirati uprkos slabom intenzitetu karakterističnih pikova. Kod svih Mg-Al-Fe uzoraka utvrđeno je prisustvo gvožđa u oksidacionom stanju Fe^{3+} . U opštem XPS spektru svih kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih obema metodama dobijenom uz primenu aluminijum anode uočeni su karakteristični pikovi magnezijuma u oksidacionom stanju Mg^{2+} okruženog jonima kiseonika sa vrednostima energije veze jednakim energijama veze kod magnezijum oksida (Slika 95).

Analiza okruženja gvožđa pokazala je kod svih Mg-Al-Fe uzoraka prisustvo Al^{3+} i Mg^{2+} jona okruženih kiseonikom što potvrđuje formiranje mešovitih Mg-Al-Fe oksida nakon termičke razgradnje LDH.

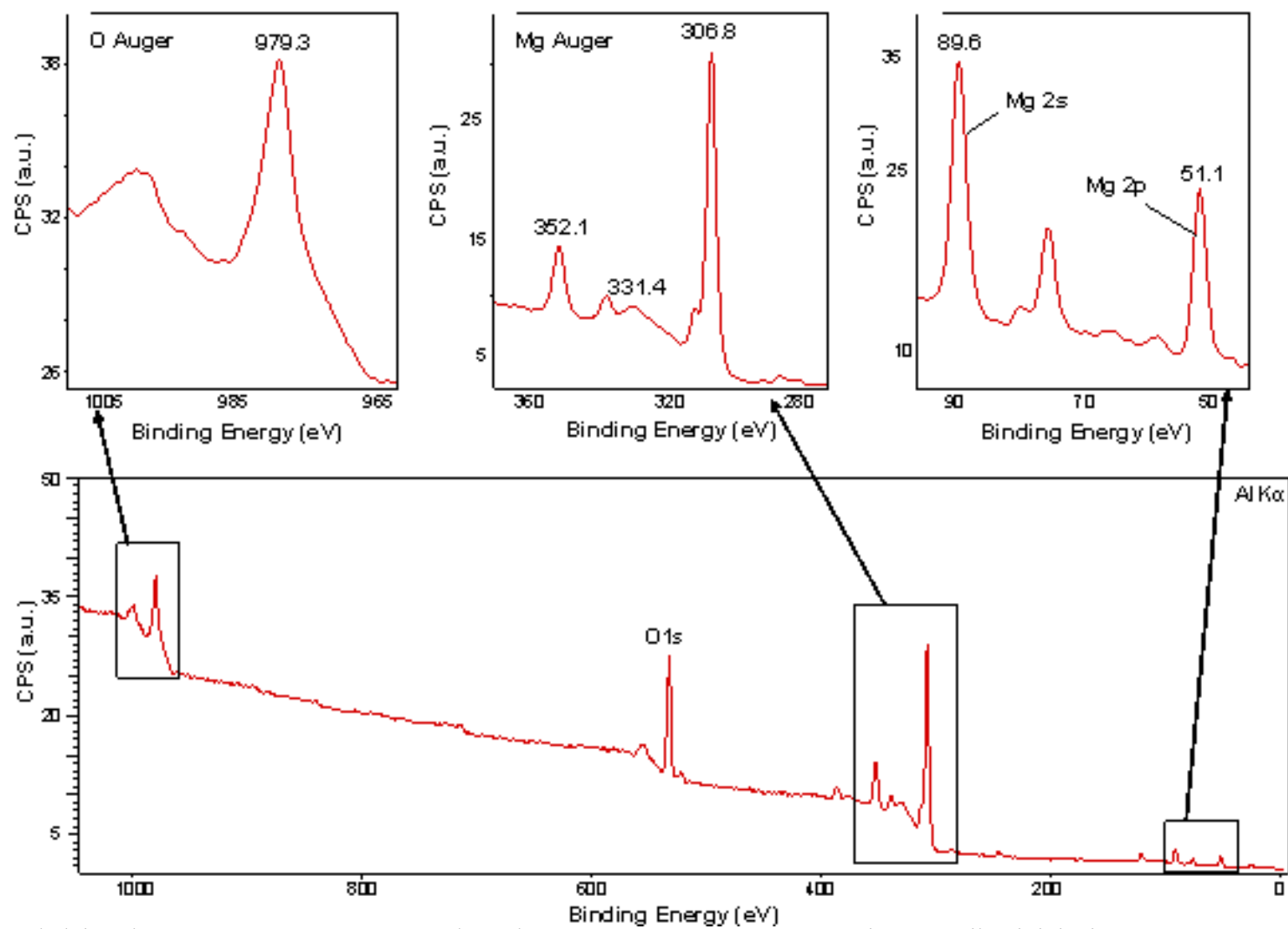
Poređenjem XPS spektara Mg-Al-Fe uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim koprecipitacionim metodama, nisu uočene značajne razlike u prirodi površinskih vrsta.



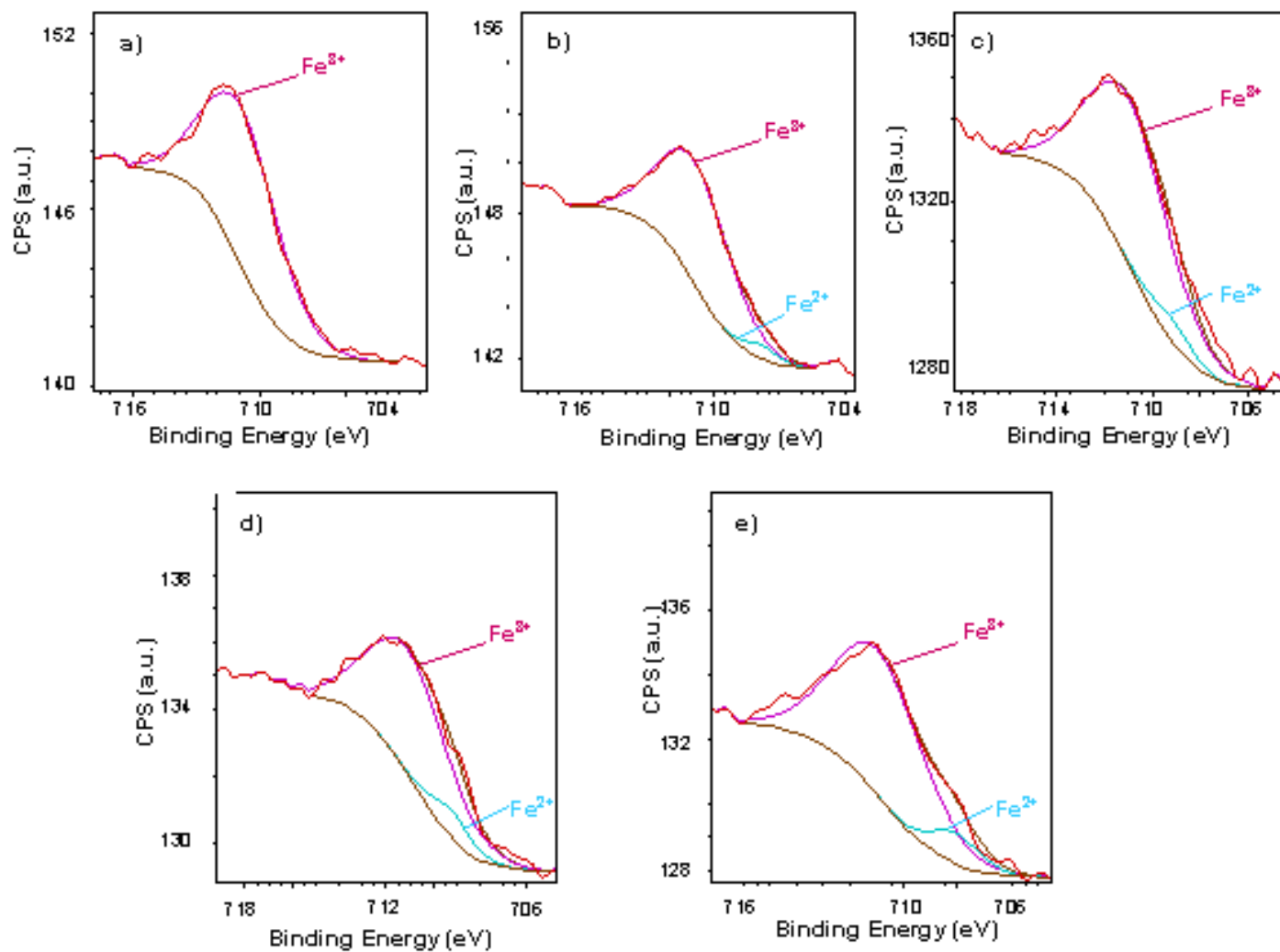
Slika 93. $\text{Fe } 2p_{1/2}$ i $\text{Fe } 2p_{3/2}$ pikovi vrednosti energija veza 724,5 i 710,8 eV respektivno za HS-0,3-Fe5 uzorak meren Mg-anodom [100]



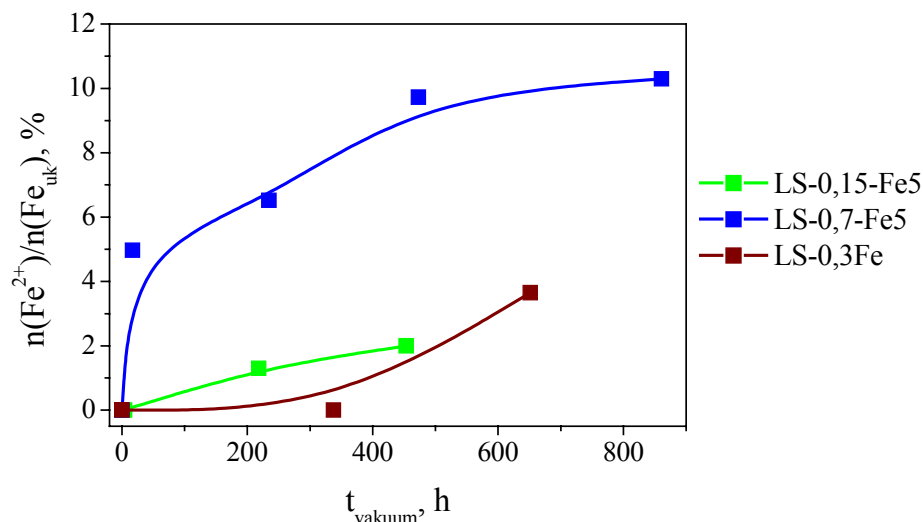
Slika 94. Pregledni spektar za HS-0,3-Fe5 meren Mg-anodom; O(KVV), Al2s i Al2p pikovi tipični za Al_2O_3 [100]



Slika 95. Pregledni spektar za HS-0,3-Fe5 meren sa Al-anodom; O Auger, Mg Auger, Mg 2s i Mg 2p pikovi tipični za MgO [100]



Slika 96. XPS spektar Fe_{2p_{3/2}} regiona za uzorak LS-0.7-Fe5 posle a) 0,08 h; b) 16,8 h; c) 234,2 h; d) 473,15 h; e) 860,82 h u vakuumu [100]

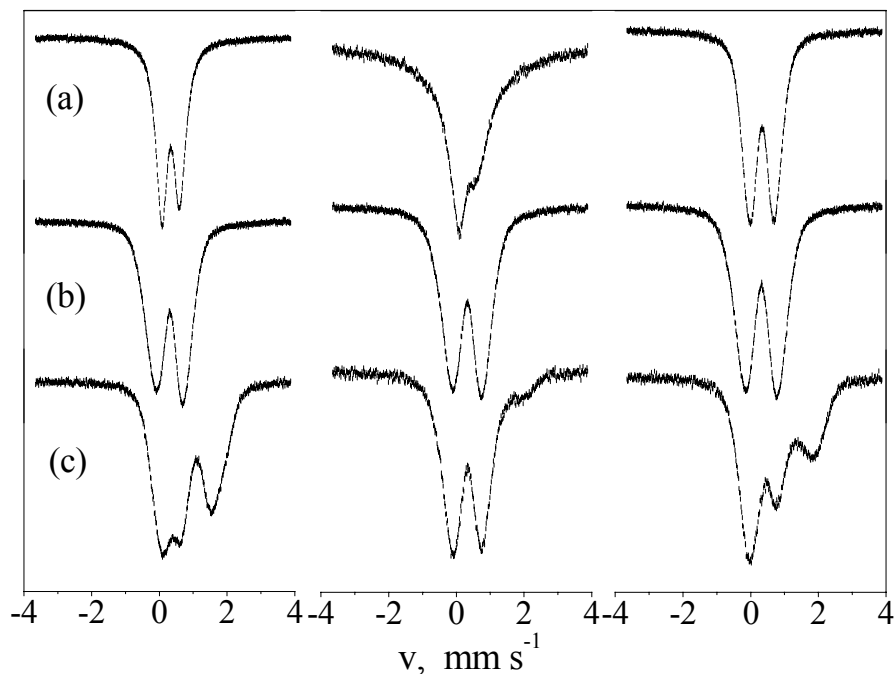


Slika 97. Uticaj hemijskog sastava na redukcija Fe³⁺ indukovanu dugim vremenskom izlaganjem visokom vakuumu kod uzoraka LS-0,15-Fe5; LS-0,7-Fe5 i LS-0,3Fe

XPS analiza primenjena je u komparativnoj analizi uticaja hemijskog sastava kalciniranih Mg-Al-Fe i Mg-Fe na redukcionu sposobnost Fe³⁺ u vakuumu, kao prirodnoj redukcionoj sredini. Uzorci LS-0,15-Fe5; LS-0,7-Fe5 i LS-0,3Fe su izlagani visokom vakuumu u periodu od 36 dana tokom kojeg su povremeno vršena XPS merenja. Slika 96 prikazuje deo XPS spektra Fe2p_{3/2} regiona za uzorak LS-0,7-Fe5 nakon višednevnog izlaganja vakuumu. Dekonvolucija karakterističnog Fe2p_{3/2} pika potvrđuje postepenu redukciju Fe³⁺ u Fe²⁺ sa produženjem vremena izlaganja vakuumu. Slika 97 prikazuje uticaj hemijskog sastava na redukcija Fe³⁺ indukovanu dugim vremenskom izlaganjem visokom vakuumu kod uzoraka LS-0,15-Fe5; LS-0,7-Fe5 i LS-0,3Fe. Poređenjem uzorka LS-0,15-Fe5 sa uzorkom LS-0,7-Fe5, koji imaju isti sadržaj gvožđa (5 mol%) i različit sadržaj aluminijum (10 mol% i 65 mol% respektivno), zapaža se da sa povećanjem sadržaja aluminijuma dolazi do porasta stepena redukcije gvožđa pri istom vremenu tretmana u vakuumu. S druge strane, poređenjem redukcionog ponašanja Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzorka zapaža se da odsustvo aluminijuma kod Mg-Fe uzorka otežava redukciju gvožđa.

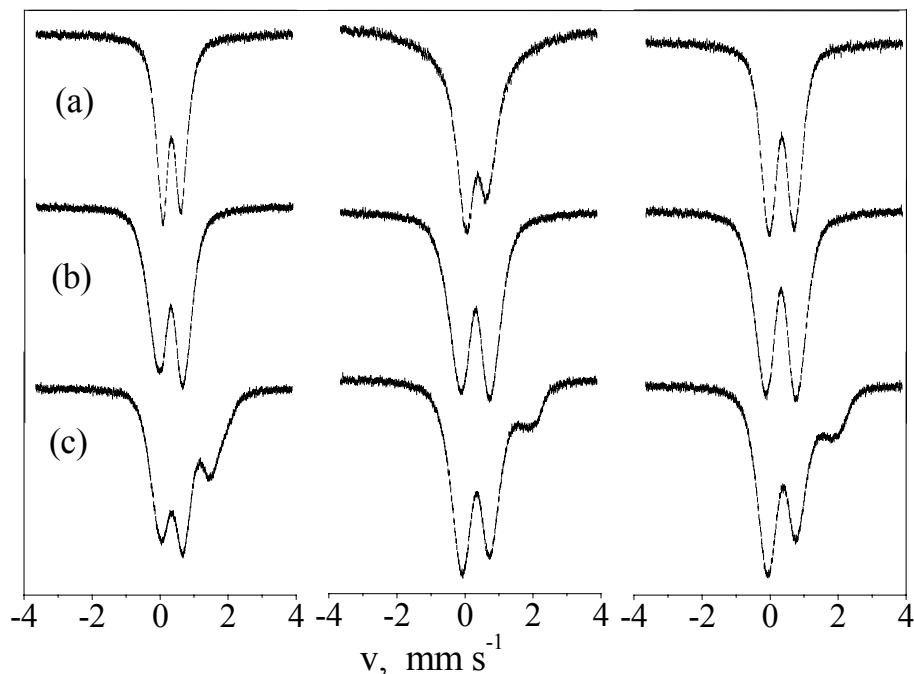
4.10. ANALIZA GVOŽDA MOESSBAUER SPEKTROKOPIJOM

Slika 98 i Slika 99 prikazuju Moessbauer spektre Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$ i $x = 0,5$ i Mg-Fe uzoraka sintetisanih HS i LS metodom respektivno i to: nakon sinteze, nakon kalcinacije na 500°C i nakon *in situ* tretmana u atmosferi ugljen-monoksida na temperaturi od 340°C .



Slika 98. Moessbauer spektri uzoraka HS-0,3Fe (desno), HS-0,3-Fe5 (sredina) i HS-0,5-Fe5 (levo) snimanih: (a) nakon sinteze; (b) nakon kalcinacije na 500°C i (c) tretiranih sa CO na temperaturi od 340°C

Moessbauer-parametri (izomerni pomak, IS ; kvadrupolno cepanje, QS ; širina linije, LW ; relativni intenzitet, RI i odnos ukupnog intenziteta spektra i bazne linije, I/BL) i vrste gvožđa registrovani Moessbauer spektroskopijom nakon sinteze, nakon kalcinacije na 500°C i nakon *in situ* tretmana sa ugljen-monoksidom na temperaturi od 340°C prikazani su tabelarno: za Mg-Al-Fe uzorke sa $x = 0,3$ (Tabela 9); za Mg-Al-Fe uzorke sa $x = 0,5$ (Tabela 10) i za Mg-Fe uzorke (Tabela 11).



Slika 99. Moessbauer spektri uzoraka LS-0,3Fe (desno), LS-0,3-Fe5 (sredina) i LS-0,5-Fe5 (levo) snimanih: (a) nakon sinteze; (b) nakon kalcinacije na 500°C i (c) tretiranih sa CO na temperaturi od 340°C

4.10.1. MOESSBAUER ANALIZA SINTETISANIH UZORAKA

Moessbauer spektri sintetisanih uzoraka pokazuju dublete karakteristične za Fe^{3+} jone nastale usled nuklearnog kvadrupolnog hiperfinog cepanja energetske nivoa jezgra. Kvadrupolno cepanje, QS , je posledica interakcije kvadrupolnog momenta jezgra i gradijenta električnog polja sredine u kojoj se jezgro nalazi. Spektri sintetisanih uzoraka pokazuju asimetriju Fe^{3+} dubleta. Asimetrija se može objasniti ili relaksacionim efektima nastalim između Fe^{3+} jona razdvojenih u prostoru [101] ili distribucijom kvadrupolnog cepanja kao što za LDH materijale predložio Koch [42]. Asimetrični dubleti sličnih LDH materijala su objavljeni u literaturi [40, 42, 77], te se dobijeni spektri sintetisanih uzoraka mogu tumačiti kao spektri materijala sa slojevitom strukturom. Ovi rezultati, uz prethodno prodiskutovane rezultate XRD analize, potvrđuju uspešnu sintezu slojevitih hidroksida. Asimetrija dubleta je najizraženija kod Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$ i može se interpretirati kao potvrda prisustva Fe^{3+} jona unutar slojeva LDH. Na bazi opšte prihvaćenih metoda interpretacije spektara objavljenih u literaturi [42] kod uzoraka sa $x = 0,3$ korišćeno je posebno fitovanje gde širine dubleta nisu uzete kao ograničavajući faktor.

Uzorci sa $x = 0,5$ imaju mnogo slabije izraženu asimetriju dubleta, što ukazuje na izraženiju asimetriju okruženja. Zapažaju se dva različita okruženja gvožđa pripisana dvema različitim Fe^{3+} vrstama: jedan deo gvožđa je lociran unutar slojeva i ima oktaedarsku koordinaciju ($QS = 0,61 \text{ mm s}^{-1}$ i $0,68 \text{ mm s}^{-1}$), dok se drugi deo najverovatnije nalazi izvan slojeva ili u međuslojevima. Sinteza LDH kod ovih uzoraka nije bila tako uspešna kao kod uzoraka sa $x = 0,3$ znajući da je limit za inkorporaciju M(III) jona u matricu LDH baš oko $x = 0,5$. I boja uzoraka takođe potvrđuje ovu pretpostavku jer Mg-Al-Fe uzorci sa $x = 0,5$

imaju intenzivniju braon boju od uzoraka sa $x = 0,3$ (Slika 14 i Slika 15). Iako je XRD analiza kod LS-0,5-Fe5 uzorka potvrdila samo LDH fazu, obojenost uzorka i Moessbauer analiza potvrđuju pretpostavku o prisustvu gvožđa izvan matrice LDH (*eng. extra framework iron*) kod ovog uzorka.

Za razliku od uzorka LS-0,5-Fe5, kod uzorka HS-0,5-Fe5 je XRD analizom ustanovljeno formiranje bajeritne faze tokom sinteze, a Moessbauer rezultati ukazuju na postojanje treće vrste gvožđa: $\text{Fe}^{(2;3)+}$. Ova vrsta ima srednje vrednosti $IS \sim 0.43 \text{ mm s}^{-1}$, veće od vrednosti za Fe^{3+} ($IS_{\text{Fe}^{3+}} < 0.35 \text{ mm s}^{-1}$) i manje od vrednosti za Fe^{2+} ($IS_{\text{Fe}^{2+}} > 0.8 \text{ mm s}^{-1}$). Njena interpretacija bi mogla biti nukleacija strukture slične magnetitu ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), sa intermedijarnim valentnim stanjem, kod kojeg su Fe^{2+} i Fe^{3+} pozicije pomešane i potiču od Fe-OH-Fe veza. Međutim ovakvo intermedijarno valentno stanje može da se razvije samo kod susednih Fe-O-Fe parova. Vrednosti parametra $QS \sim 0.80 \text{ mm s}^{-1}$ je slična prethodno pripisanoj za tetraedarske lokacije, te se i u slučaju ove treće komponente može pretpostaviti tetraedarska koordinacija.

4.10.2.MOESSBAUER ANALIZA KALCINISANIH UZORAKA

Kod uzoraka ispitivanih nakon kalcinisanja na 500°C dolazi do značajnog povećanja vrednosti I/BL parametra. Parametar I/BL predstavlja odnos ukupnog intenziteta spektra i bazne linije, a koreliše se sa verovatnoćom Moessbauer efekta. Sa porastom jačine veze raste udeo uzorka te posledično i vrednost I/BL [102], što ukazuje da nakon kalcinacije dolazi do intenzivnih promena u strukturi i jačeg vezivanja jona gvožđa sa okolinom. Povećanje od oko 50% jasno ukazuje da nakon kalcinacije otvorena, dvodimenzionalna, slojevita struktura okruženja gvožđa prelazi u zatvorenu, trodimenzionalnu matricu, strukture slične magnezijum oksidu - periklasu, sa gusto pakovanom kubnom rešetkom.

Spektri različitih uzoraka postaju mnogo sličniji nakon kalcinacije, što ukazuje da termički tretman dovodi do formiranja sličnih struktura kod svih uzoraka. Spektri se mogu interpretirati slično kao i pre kalcinisanja. Prisutne su tri komponente gvožđa: dve različite Fe^{3+} (sa manjom i većom simetrijom okruženja) i jedna intervalentna, označena sa $\text{Fe}^{(2;3)+}$. Zapažene različite koordinacije gvožđa su u skladu sa pretpostavkom o kolapsu slojevite strukture LDH nakon kalcinacije i formiranju kondenzovane faze kod koje su M(II) joni i deo M(III) jona locirani u oktaedarskim, a ostatak M(III) jona u tetraedarskim pozicijama. Razlika u koordinaciji Fe^{3+} postoji pošto sa porastom simetrije okruženja vrednost IS raste dok vrednost QS opada [103], te vrste Fe^{3+} sa vrednostima $IS \sim 0,3 \text{ mm s}^{-1}$ i $QS \sim 1,46 \text{ mm s}^{-1}$ predstavljaju gvožđe sa oktaedarskom koordinacijom, $\text{Fe}^{3+}_{\text{okta}}$, dok vrste Fe^{3+} sa vrednostima $IS \sim 0,24 \text{ mm s}^{-1}$ i $QS \sim 0,85 \text{ mm s}^{-1}$, gvožđe sa tetraedarskom koordinacijom, $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}$. Udeo jona gvožđa koji zauzimaju tetraedarske pozicije je veći od udela gvožđa sa oktaedarskim pozicijama. Izuzetak je uzorak LS-0,3-Fe5 sa većim udelom oktaedarski koordinisanog gvožđa. Treća vrsta gvožđa ima vrednosti $IS \sim 0.43 \text{ mm s}^{-1}$, veće od vrednosti za Fe^{3+} ($IS_{\text{Fe}^{3+}} < 0.35 \text{ mm s}^{-1}$) i manje od vrednosti za Fe^{2+} ($IS_{\text{Fe}^{2+}} > 0.8 \text{ mm s}^{-1}$), te joj je pripisano intervalentno stanje $\text{Fe}^{(2;3)+}$.

Jedno od tumačenja vrsta gvožđa $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}$ i $\text{Fe}^{(2;3)+}$ moglo bi biti formiranje spinela oksida kod koje ove dve vrste gvožđa zauzimaju različite položaje u matrici spinela [45, 78, 80]. Pošto Moessbauer spektroskopija daje informacije o bliskom okruženju gvožđa, može se pretpostaviti da nakon termičkog tretmana na temperaturi od 500°C dolazi do formiranja spinelne strukture u okolini gvožđa koju XRD analiza ne detektuje. Formiranje spinelne faze se XRD metodom zapaža tek pri termičkim tretmanima na temperaturama višim od 800°C .

4.10.3. MOESSBAUER ANALIZA UZORAKA TRETIRANIH SA CO

Moessbauer analiza je rađena i nakon *in situ* tretmana sa CO na temperaturi od 340°C. Početna namera je bila dokazivanje postojanja $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ lanaca uz pretpostavku da se redukcija gvožđa ugljen-monoksidom odvija ekstrakcijom kiseonika iz lanaca uz simultanu redukciju dva susedna Fe^{3+} jona do Fe^{2+} . Ovakav način redukcije je manje izražen kod Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$ i redukuje samo 10% i 23% kod HS i LS uzoraka, respektivno. Međutim, sa porastom sadržaja M(III) jona raste i količina redukovano gvožđa: 50% kod HS i 29% kod LS uzorka sa $x = 0,5$.

Nakon redukcije sa CO, komponenta $\text{Fe}^{(2;3)+}$ nestaje, što je u skladu sa pretpostavkom intervalentnosti ove komponente prisutnoj u $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ lancima. Udeo redukovano gvožđa je veći od udela prisutne $\text{Fe}^{(2;3)+}$ komponente u mešovitim oksidima nastalim nakon kalcinacije, što ukazuje da se deo Fe^{3+} jona iz $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ lanaca takođe redukuje. Jedno od objašnjenja prisustva Fe-O-Fe-O lanaca je i prisustvo male količine ferihidritne faze, (gvožđe(III)hidroksi-oksidi-tetrahidrat, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) formirane još tokom sinteze LDH. Moguće je da je ova ferihidritna faza inkorporirana u bajeritnoj fazi detektovanoj XRD analizom. Otkrivanje $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Moessbauer spektroskopijom nije veoma uspešno jer su parametri ovog jedinjenja veoma slični parametrima vrste $\text{Fe}^{3+}_{\text{okta}}$. Narandžasto-braon boja uzoraka je dodatna indikacija prisustva nekristalne faze gvožđe(III)hidroksi-oksidi-tetrahidrata. Ovakva zapažanja su već objavljena u literaturi [77, 78], a date pretpostavke su dokazane niskotemperaturnom (4,2 K) Moessbauer spektroskopijom.

Nakon redukcije se zapažaju dve koordinacije redukovano Fe^{2+} , što je u skladu sa dva tipa koordinacije Fe^{3+} jona prisutnih nakon kalcinacije, jer oba tipa Fe^{3+} jona mogu činiti Fe-O-Fe veze. Veće vrednosti IS i QS ($IS > 1,0 \text{ mm s}^{-1}$, $QS > 1,8 \text{ mm s}^{-1}$) ukazuju na oktaedarsku koordinaciju Fe^{2+} vrste, a vrednosti IS od 0,8 do 0,9 mm s^{-1} ; i vrednosti QS od 1,2 do 1,6 mm s^{-1} na tetraedarsku koordinaciju Fe^{2+} vrste [67]. Redukcija je najizraženija kod Mg-Fe uzoraka sa najvećim sadržajem gvožđa kod kojih je 74% kod HS-0,3Fe odnosno 55% gvožđa kod LS-0,3Fe prisutno u redukovano Fe^{2+} obliku.

Tabela 9. Moessbauer-parametri i vrste gvožđa uzoraka HS-0,3-Fe5 i LS-0,3-Fe5 nakon sinteze; nakon kalcinacije na temperaturi od 500°C i nakon tretmana sa CO na temperaturi od 340°C

Uzorak:		HS-0,3-Fe5					LS-0,3-Fe5				
	Fe vrste	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.
LDH	Fe ³⁺ (sp) ^a	0,34	0,58	0,75	50	7,36	0,34	0,67	0,65	50	8,17
	u sloju			1,16	50				0,80	50	
	Σ										
Kalcinac. 500 °C	Fe ³⁺ _{okta}	0,30	1,47	0,55	25	13,66	0,29	1,45	0,45	45	13,86
	Fe ³⁺ _{tetra}	0,24	0,81	0,44	44		0,23	0,79	0,56	28	
	Fe ^{(2;3)+} _{tetra}	0,44	0,80	0,40	31		0,43	0,76	0,38	27	
	Σ										
Tretirano sa CO na 340 °C	Fe ³⁺	0,32	1,12	0,60	55	14,07	0,31	1,10	0,63	53	14,00
	Fe ³⁺	0,33	0,69	0,44	35		0,33	0,64	0,39	24	
	Fe ²⁺ _{tetra}						1,00	1,60	0,69	18	
	Fe ²⁺ _{okta}	1,02	1,92	0,65	10		1,00	2,25	0,29	5	
	Σ										

^a Posebno fitovanje: dublet je fitovan pretpostavljajući isti intenzitet, ali ne i istu širinu (kao što je uobičajeno kod svih ostalih fitovanja)

Tabela 10. Moessbauer-parametri i vrste gvožđa uzoraka HS-0,5-Fe5 i LS-0,5-Fe5 nakon sinteze; nakon kalcinacije na temperaturi od 500°C i nakon tretmana sa CO na temperaturi od 340°C

Uzorak:		HS-0,5-Fe5					LS-0,5-Fe5				
	Fe vrste	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.
LDH	Fe ³⁺ _{izvan}	0,36	1,19	0,35	16	10,89	0,35	1,00	0,40	42	8,23
	Fe ³⁺ _{u sloju}	0,27	0,68	0,37	46		0,34	0,61	0,40	58	
	Fe ^{(2/3)+}	0,43	0,68	0,34	37						
	Σ										
Kalcinac. 500 °C	Fe ³⁺ _{okta}	0,31	1,47	0,53	32	14,69	0,31	1,42	0,52	35	11,40
	Fe ³⁺ _{tetra}	0,24	0,85	0,40	39		0,25	0,81	0,39	42	
	Fe ^{(2;3)+} _{tetra}	0,43	0,84	0,37	29		0,44	0,80	0,33	23	
	Σ										
Tretirano sa CO na 340 °C	Fe ³⁺	0,36	1,19	0,51	21	14,82	0,35	1,22	0,55	30	12,21
	Fe ³⁺	0,32	0,78	0,48	29		0,36	0,72	0,48	41	
	Fe ²⁺ _{tetra}	0,82	1,46	0,58	18		0,91	1,61	0,68	20	
	Fe ²⁺ _{okta}	1,05	1,81	0,62	32		0,96	2,23	0,42	9	
	Σ										

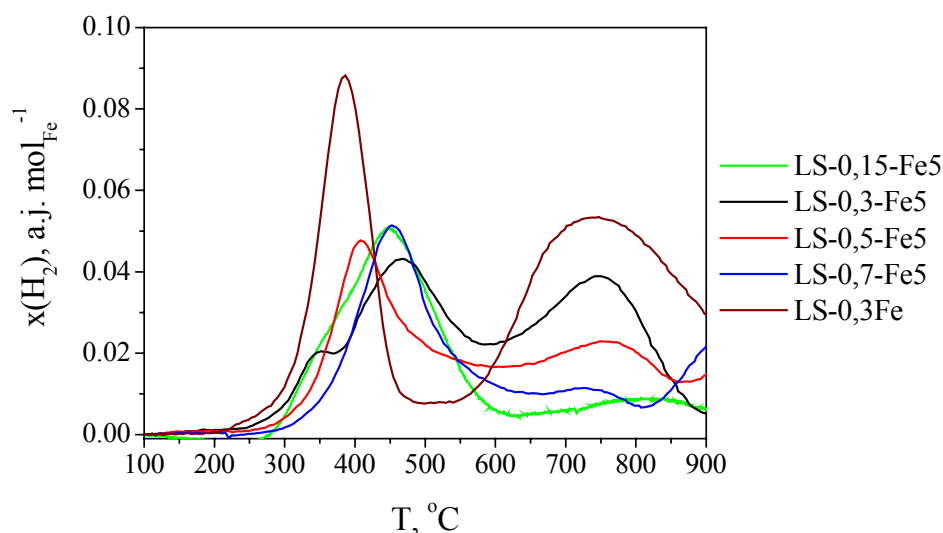
Tabela 11. Moessbauer-parametri i vrste gvožđa uzoraka HS-0,3Fe i LS-0,3Fe nakon sinteze; nakon kalcinacije na temperaturi od 500°C i nakon tretmana sa CO na temperaturi od 340°C

Uzorak		HS-0,3Fe					LS-0,3Fe				
	Fe vrste	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %	<i>I/BL</i> , a.j.
LDH	Fe ³⁺ (sp.) ^a	0,34	0,54	0,38	50	11,43	0,35	0,56	0,39	50	7,39
	u sloju			0,43	50				0,41	50	
	Σ										
Kalcinac. 500 °C	Fe ³⁺ _{okta}	0,31	1,46	0,53	32	18,02	0,27	1,30	0,42	21	11,15
	Fe ³⁺ _{tetra}	0,24	0,85	0,40	39		0,21	0,69	0,39	40	
	Fe ^{(2;3)+} _{tetra}	0,43	0,84	0,37	29		0,39	0,66	0,37	40	
	Σ										
Tretirano sa CO na 340 °C	Fe ³⁺	0,30	1,01	0,32	12	18,21	0,32	1,02	0,42	24	11,74
	Fe ³⁺	0,32	0,63	0,31	14		0,35	0,63	0,32	22	
	Fe ²⁺ _{tetra}	0,94	1,20	0,69	64		0,94	1,15	0,72	52	
	Fe ²⁺ _{okta}	1,02	1,82	0,37	10		1,05	1,78	0,24	3	
	Σ										

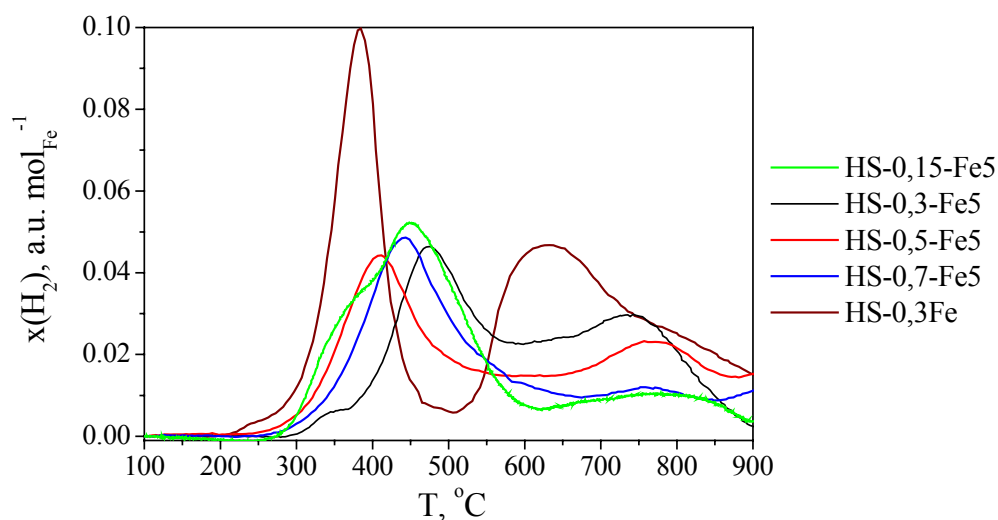
^a Posebno fitovanje: dublet je fitovan pretpostavljajući isti intenzitet, ali ne i istu širinu (kao što je uobičajeno kod svih ostalih fitovanja)

4.11. REDUKCIONO-OKSIDACIONE (REDOKS) KARAKTERISTIKE

Krive dobijene temperaturno programiranom redukcijom vodonikom svih kalciniranih uzoraka sa gvoždem imaju dva karakteristična pika na temperaturama nižim od 900°C (Slika 100 i Slika 101). Kod svih uzoraka do maksimalne ispitivane temperature od 1000°C TPR signal nije dostigao baznu liniju, te se pretpostavlja da do temperature od 1000°C nije izvršena potpuna redukcija gvožđa. Potrošnja vodonika je izražena po molu gvožđa da bi se omogućilo poređenje uzoraka sa različitim sadržajem Fe. Svi HS i LS uzorci istog hemijskog sastava imaju veoma slične TPR krive sa malim razlikama u temperaturama oba TPR maksimuma (Tabela 12).



Slika 100. TPR krive kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka različitog hemijskog sastava sintetisanih LS metodom

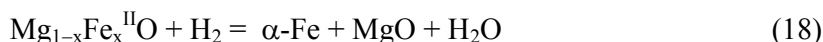
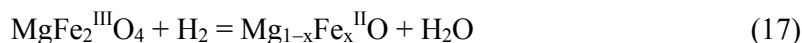


Slika 101. TPR krive kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka različitog hemijskog sastava sintetisanih HS metodom

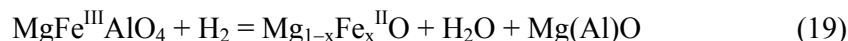
Tabela 12. Temperature prvog, T_1 i drugog, T_2 , TPR maksimuma svih uzoraka sa gvoždem

	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$		$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
LS-0,3Fe	385	736	HS-0,3Fe	385	625
LS-0,15-Fe5	448	816	HS-0,15-Fe5	450	789
LS-0,3-Fe5	466	745	HS-0,3-Fe5	473	737
LS-0,5-Fe5	409	760	HS-0,5-Fe5	409	764
LS-0,7-Fe5	454	746	HS-0,7-Fe5	442	762
LS-0,3-Fe5-IM	462	844	HS-0,3-Fe5-IM	437	959

TPR krive kalciniranih Mg-Fe uzoraka imaju dva odvojena pika, prvi oštar i simetričan, a drugi širok i asimetričan. Slično ponašanje prilikom temperaturno programirane redukcije vodonikom je već objavljeno u literaturi za mešovite okside dobijene iz Mg-Fe-LDH sa različitim sadržajem gvožđa, u intervalu od 10% do 50% Fe [40], sa 25% Fe [38] i sa 50% Fe [39] uz zaključak da prisustvo Mg^{2+} jona otežava redukciju gvožđa i da dva TPR pika potiču od redukcije $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ u prvom prelazu i redukcije $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ u drugom, predstavljenih sledećim jednačinama:



Za razliku od kalciniranih Mg-Fe uzoraka, TPR krive kalciniranih Mg-Al-Fe uzoraka imaju široke pikove koji se preklapaju i pomereni su ka višim temperaturama. Preklapanje pikova govori o početku drugog redukcionog stupnja ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$) pre nego što se do kraja završi prvi redukcionni stupanj ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). Ovakvo ponašanje sugerise prisustvo jačih interakcija između Mg, Al i Fe jona i kiseonika u mešovitom oksidu. Slično redukciono ponašanje je zabeleženo i u literaturi kod mešovitih oksida nastalih termičkom razgradnjom Mg-Al-Fe-LDH (sa 50% Mg, promenljivim Al/Fe odnosom i sadržajem Fe variranim između 12,5% i 50% [39] i sa 30% Mg, promenljivim Al/Fe odnosom i sadržajem Fe variranim između 11% i 17% [38]), gde je prvi prelaz objašnjen parcijalnom redukcijom $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ i prikazan sledećom jednačinom:



dok je drugi prelaz objašnjen simultanom redukcijom preostalog Fe^{3+} do Fe^{2+} , prema jednačini (19) i redukcijom Fe^{2+} iz $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{O}$ do $\alpha\text{-Fe}$, prema jednačini (18).

Poređenjem TPR krivih uzoraka sa istim sadržajem M(III) jona, ali različitim sadržajem gvožđa, može se zaključiti da aluminijum intenzivira interakcije između metalnih jona i kiseonika u mešovitom oksidu, pošto otežava redukciju gvožđa. Ovo je takođe u skladu sa zaključkom termijske analize da prisustvo aluminijuma jača veze i stabilise slojevitou strukturu LDH. U literaturi je takođe objavljeno da prisustvo katjona aluminijuma unutar LDH matrice otežava redukciju gvožđa [39]. Međutim, kao što je zapaženo XPS, Moessbauer i TPR analizom, na redukciju gvožđa utiče i formiranje čvrstih rastvora mešovitih oksida nakon kalcinacije, a u slučaju uzoraka sa dodatnom bajeritnom fazom postojanje katjona aluminijuma izvan LDH slojeva olakšava redukciju gvožđa.

Temperature maksimuma prvog TPR pika unutar Mg-Al-Fe serije uzoraka rastu sledećim redosledom:

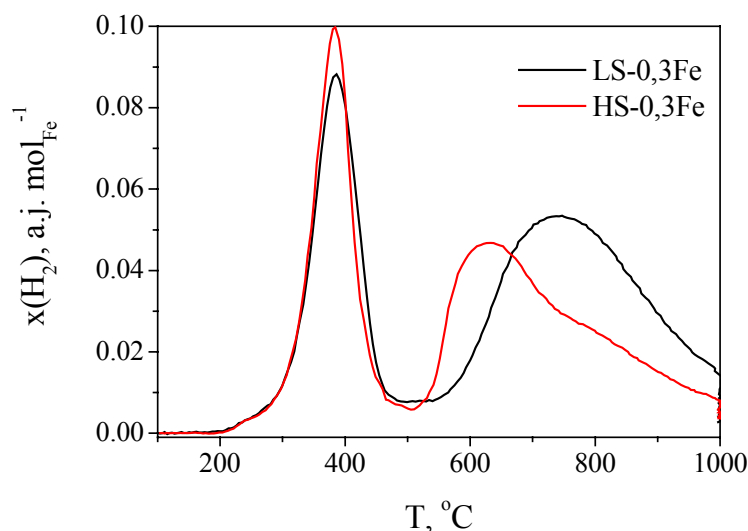
$$T_I(x = 0,5) < T_I(x = 0,7) < T_I(x = 0,15) < T_I(x = 0,3) \quad (20)$$

Porast temperature prvog TPR pika praćen je opadanjem temperature drugog TPR pika (nastalog usled redukcije $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ i redukcije preostalog $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). Nastupanje drugog TPR prelaza na nižim temperaturama konkuriše redukciji prvog stupnja, te je za odvijanje potpune $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ redukcije ili barem redukcije u većem obimu poželjno da temperature drugog TPR prelaza budu što više.

Pošto je limit za inkorporaciju M(III) jona u LDH matricu oko $x = 0,5$ uzorci sa ovim sadržajem M(III) jona imaju najslabije interakcije između različitih metalnih jona i kiseonika te posledično i najniže temperature maksimuma prvog TPR pika, poredeći sa drugim Mg-Al-Fe uzorcima. Nasuprot njima uzorci sa $x = 0,3$ su sintetisani unutar optimalnog opsega sa dobijanje jednofaznih LDH, imaju karakteristične XRD pikove najjačeg intenziteta, najjače veze između različitih metalnih jona i kiseonika u oksidu i zbog toga kod njih najteže dolazi do redukcije gvožđa (najviše temperature prvog TPR pika).

4.11.1. UTICAJ METODE SINTENZE NA REDOKS KARAKTERISTIKE

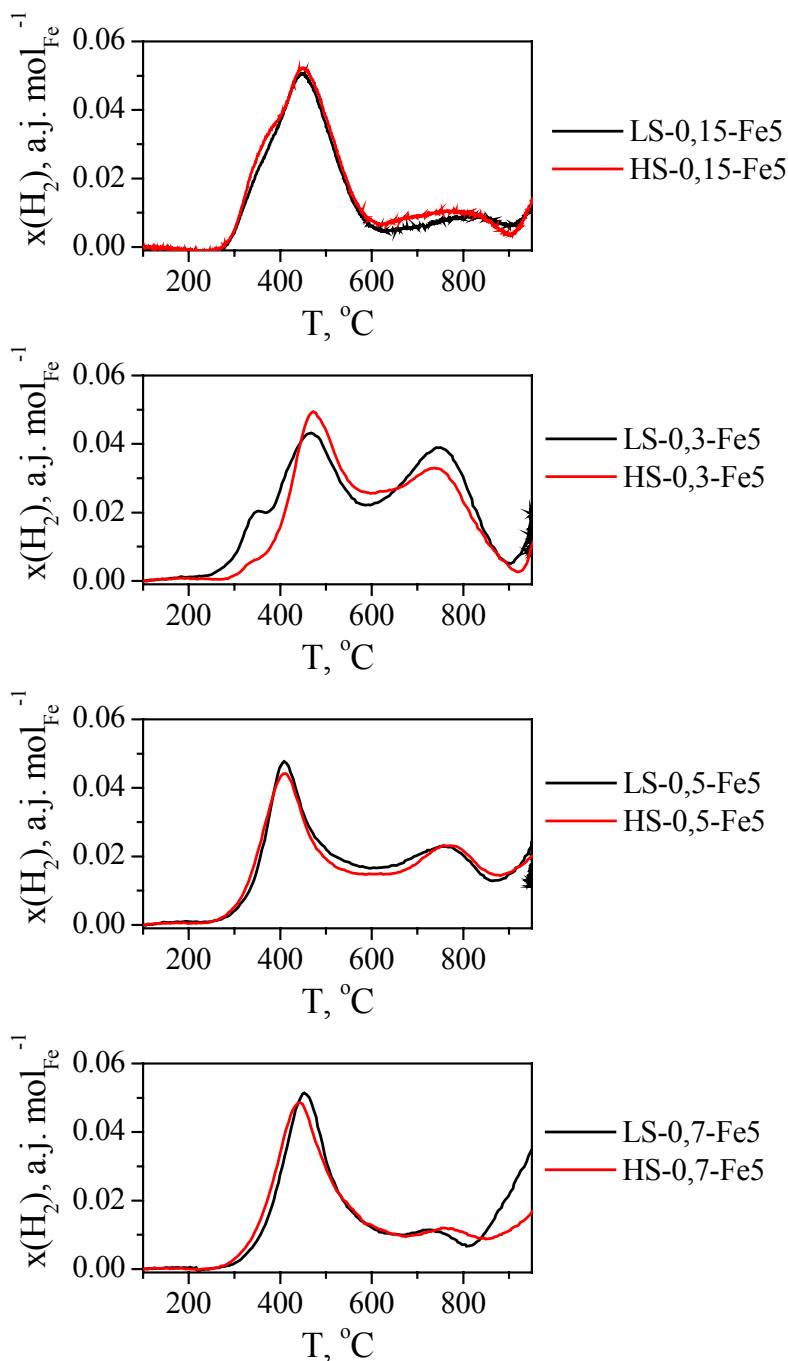
Slika 102 prikazuje uticaj metode sinteze na redukciono ponašanje Mg-Fe uzoraka. Temperatura prvog TPR pika je jednaka kod oba uzorka sintetisana različitim sedimentacionim metodama, ali je površina ispod pika proporcionalna potrošnji vodonika nešto veća u slučaju HS uzorka. Razlika u ponašanju se pojavljuje i u drugom redukcionom stupnju koji kod uzorka HS-0,3Fe počinje na nižim temperaturama nego kod uzorka sintetisanog LS metodom. Može se zaključiti da kod Mg-Fe uzoraka HS metoda sinteze omogućuje stvaranje Mg-Fe-O sistema kod kojih su interakcije gvožđa sa kiseonikom slabije te do redukcije dolazi na nižim temperaturama.



Slika 102. Uticaj metode sinteze na redoks karakteristike Mg-Fe uzoraka

Slika 103 prikazuje uticaj metode sinteze na redoks karakteristike Mg-Al-Fe uzoraka istog hemijskog sastava. Zapaža se veoma slično redukciono ponašanje Mg-Al-Fe uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim metodama, sa veoma malim odstupanjima u

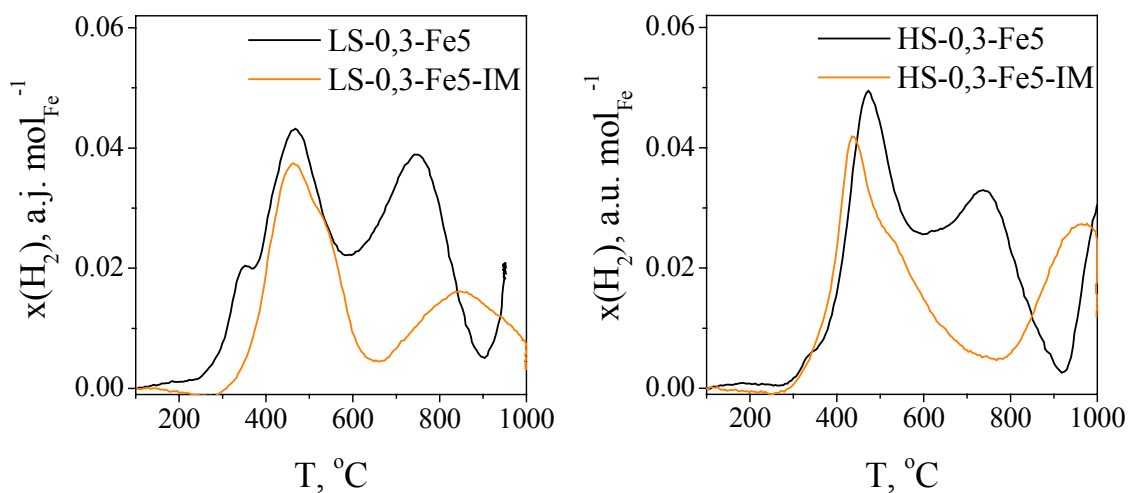
temperaturama i površinama ispod oba TPR pika. Kod uzoraka sa $x \leq 0,3$ se zapaža pojava "ramena" na nižim temperaturama prvog pika (naročito izražena kod uzorka LS-0,3-Fe5) koja se može objasniti preklapanjem dva efekta na bliskim temperaturama, te sugerise postojanje dve Fe^{3+} vrste različitog okruženja što bi trebalo potvrditi dodatnim ispitivanjima.



Slika 103. Uticaj metode sinteze na redoks karakteristike Mg-Al-Fe uzoraka sa istim hemijskim sastavom

Slika 104 prikazuje uticaj sinteze impregnacijom gvožđa na redoks karakteristike. Kod oba impregnisana uzorka izražena je asimetrija prvog pika, sa "ramenom" na višim

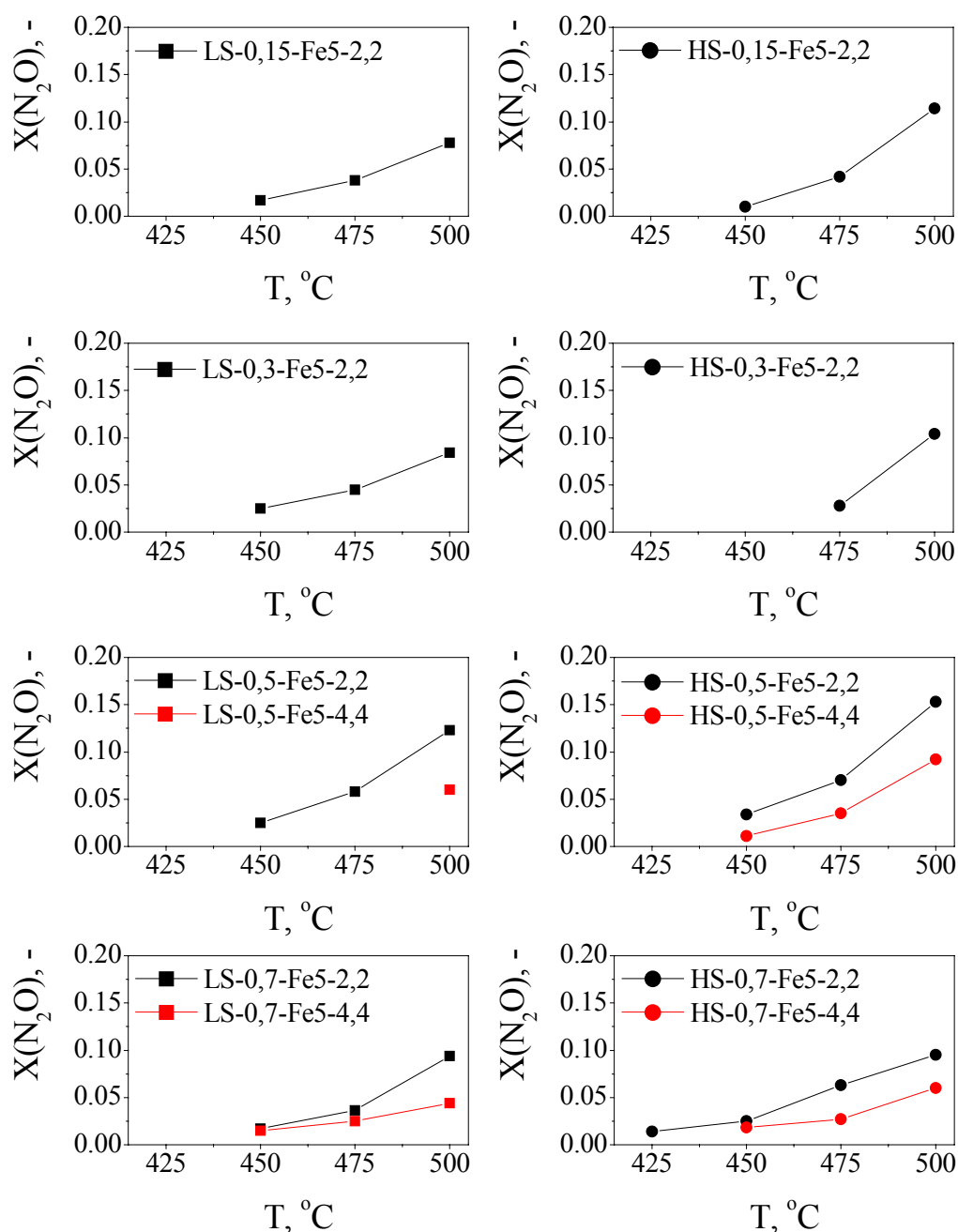
temperaturama, dok su temperature drugog pika mnogo više nego kod Mg-Al-Fe uzoraka sa $x = 0,3$. I kod ovih uzoraka najverovatnije postoje dve slične Fe^{3+} vrste, ali je ovu tvrdnju neophodno potkrepiti dodatnim ispitivanjima.



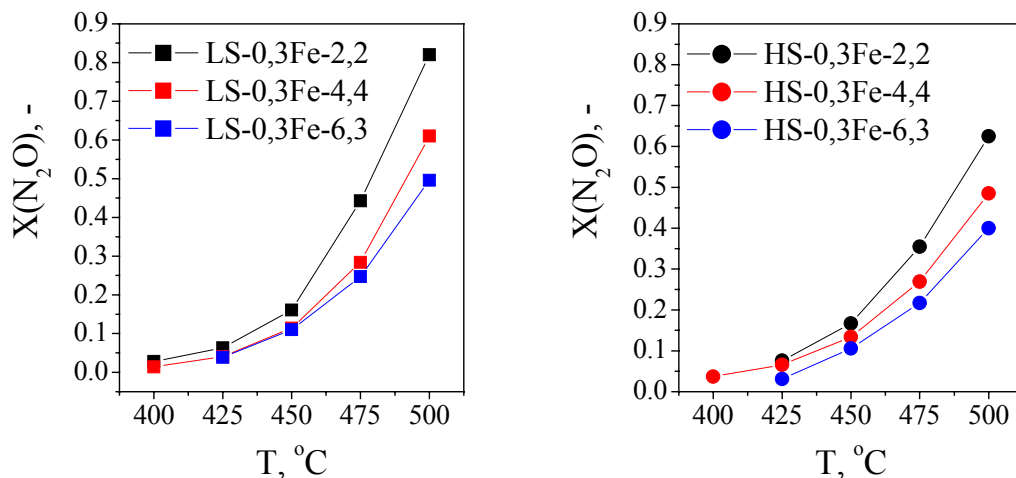
Slika 104. Uticaj impregnacije 5% Fe na redoks karakteristike LS (levo) i HS uzoraka (desno)

4.12. REAKCIJA RAZGRADNJE N₂O

Slika 105 prikazuje zavisnost stepena konverzije N₂O, $X(N_2O)$, od temperature u reakciji razgradnje N₂O pri različitim modifikovanim zapreminskim brzinama, $GHSV_{mod}$, svih Mg-Al-Fe uzoraka. Zapaža se da svi uzorci pokazuju veoma male stepene konverzije N₂O (manje od 0,15 na temperaturi od 500^oC, pri najmanjoj $GHSV_{mod}$).

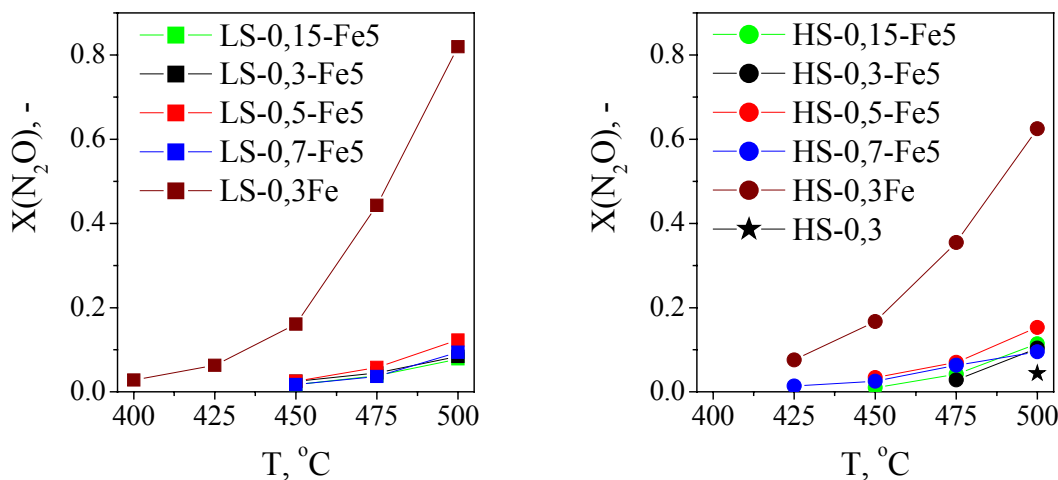


Slika 105. Zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature u reakciji razgradnje N₂O pri različitim $GHSV_{mod}$ (crno: 2,2 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹; crveno: 4,4 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹) Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)



Slika 106. Zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature u reakciji razgradnje N₂O pri različitim $GHSV_{mod}$ (crno: 2,2 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹; crveno: 4,4 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹; plavo: 6,3 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹) Mg-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

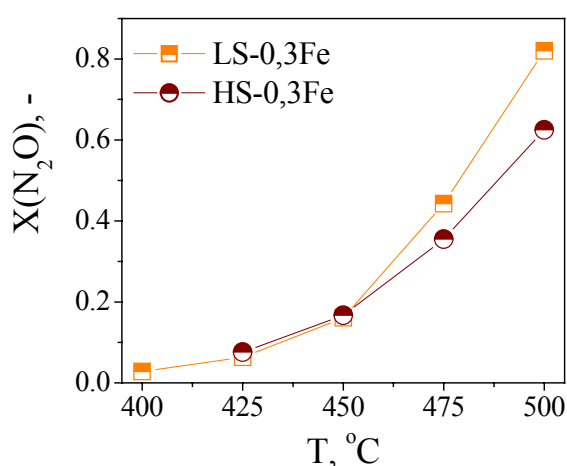
Slika 106 prikazuje zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature u katalitičkoj reakciji razgradnje N₂O kod Mg-Fe uzoraka pri različitim prostornim brzinama reaktanata. Zapaža se veća aktivnost u poređenju sa Mg-Al-Fe uzorcima. Porast sadržaja gvožđa (kod Mg-Fe uzoraka 30%) poboljšava konverziju i potvrđuje presudnu ulogu gvožđa u katalitičkom aktu, takođe dokazanu i veoma malom konverzijom u slučaju uzorka koji ne sadrži gvožđe, manjom od 0,04 na temperaturi od 500°C (Slika 107). Ova zapažanja su u vezi sa redukcionim ponašanjem pošto se proces razgradnje N₂O bazira na redukcionom ciklusu $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ [67] što je i objašnjenje niskih konverzija kod svih Mg-Al-Fe uzoraka kod kojih je i tokom TPR analize redukcionim ciklus $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ u prisustvu H₂ počinjao tek na temperaturama višim od 450°C. Uticaj odnosa Mg/Al na reakciju razgradnje N₂O unutar serije Mg-Al-Fe uzoraka nije moguće utvrditi jer su zbog veoma malog stepena konverzije razlike među uzorcima u domenu tačnosti metode merenja (Slika 107).



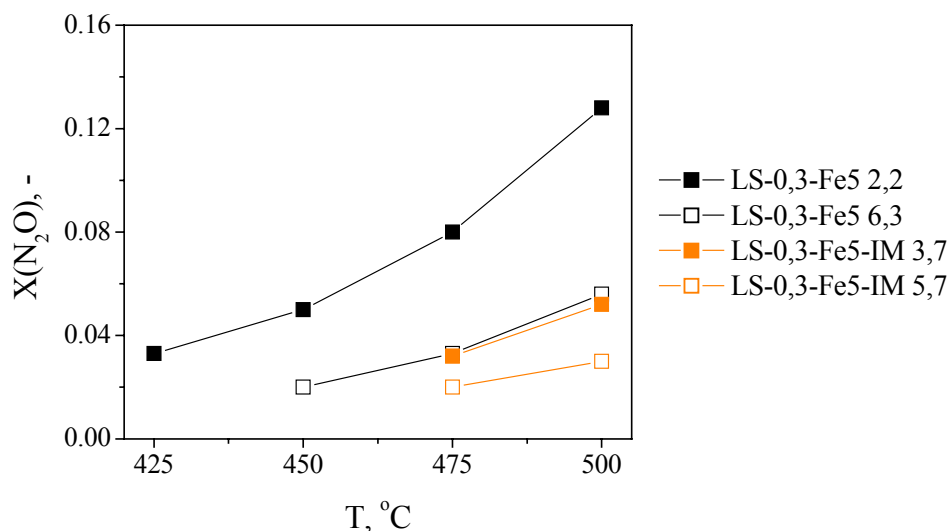
Slika 107. Zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature u reakciji razgradnje N₂O svih uzoraka sa gvožđem pri $GHSV_{mod} = 2,2$ cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹ sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

4.12.1. UTICAJ METODE SINTEZE NA KONVERZIJU U REAKCIJI RAZGRADNJE N₂O

Slika 108 prikazuje uticaj metode sinteze na stepen konverzije N₂O u reakciji razgradnje N₂O kod Mg-Fe uzoraka. Bolje performanse uzorka LS-0,3Fe u poređenju sa uzorkom HS-0,3Fe mogu se takođe objasniti njihovim redukcionim karakteristikama. Oba uzorka imaju istu temperaturu maksimuma prvog TPR pika koji odgovara prvom Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ redukcionom prelazu, ali je temperatura maksimuma drugog redukcionog prelaza kod uzorka LS-0,3Fe za 111°C viša što omogućava veći obim redukcije tokom prvog redukcionog prelaza koji je i odgovoran za katalitičku reakciju (diskutovano u delu 4.11). Ovo zapažanja potvrđuju i rezultati Moessbauer analize gde je nakon kalcinacije kod uzorka LS-0,3Fe registrovana veća količina intervalentne Fe^{(2;3)+} vrste (40%) u odnosu na uzorak HS-0,3Fe (29%).



Slika 108. Uticaj metode sinteze na stepen konverzije N₂O u reakciji razgradnje N₂O kod Mg-Fe uzoraka pri $GHSV_{mod} = 2,2 \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Slika 109. Poređenje stepena konverzije N₂O u reakciji razgradnje N₂O impregnisanog uzorka LS-0,3-Fe5-IM pri različitim $GHSV_{mod}$ (3,7 i 5,7 $\text{cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i uzorka LS-0,3-Fe5 pri različitim $GHSV_{mod}$ (2,2 i 6,3 $\text{cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Usled već navedenih malih stepena konverzije unutar serije Mg-Al-Fe uzoraka i odsustva značajnih razlika nije moguće izvesti zaključke o uticaju metode sinteze na konverziju.

Impregnisani uzorak LS-0,3-Fe5-IM je u reakciji razgradnje N₂O pokazao veoma malu aktivnost (Slika 109), manju od najniže aktivnosti koju je u čitavoj Mg-Al-Fe seriji pokazao uzorak LS-0,3-Fe5. Ovakvo ponašanje uzorka LS-0,3-Fe5-IM je bilo i očekivano s obzirom na zapaženi manji obim redukcije u Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ stupnju TPR analize u poređenju sa uzorkom LS-0,3-Fe5.

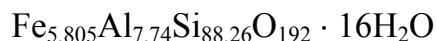
4.12.2. KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJE RAZGRADNJE N₂O

Zbog malih stepena konverzije u reakciji razgradnje N₂O nije bilo moguće dobiti kinetičke parametre ove reakcije sa zadovoljavajućom tačnošću.

4.12.3. POREĐENJE KATALITIČKE AKTIVNOSTI MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH IZ LDH SA KOMERCIJALNIM ZEOLITNIM KATALIZATOROM - Fe-ZSM5 U REAKCIJI RAZGRADNJE N₂O

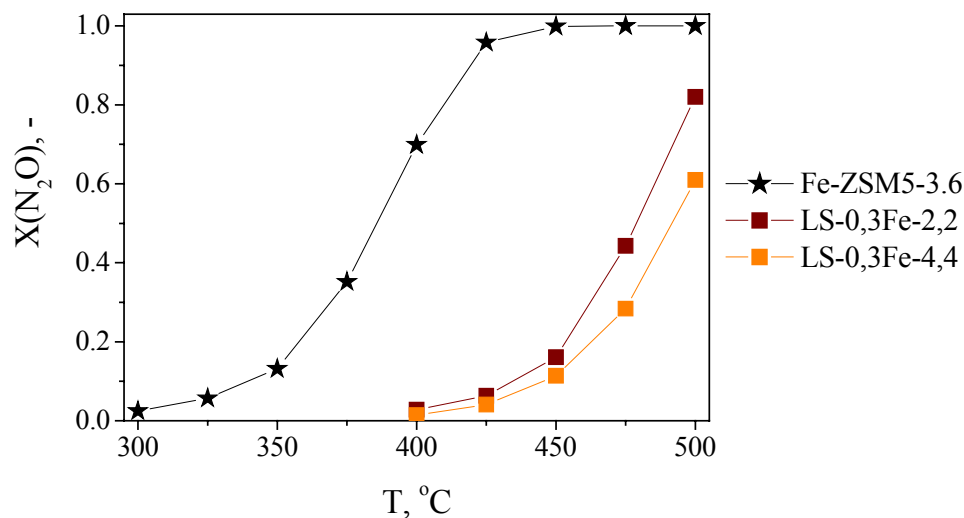
Da bi se stekao uvid o kvalitetu katalizatora dobijenih termičkom razgradnjom LDH urađeno je poređenje sa katalizatorom koji se već pokazao kao veoma uspešan u reakciji razgradnje N₂O [89]. Primenjen je Fe-ZSM5 zeolit koji je ispitivan u istom reaktorskom sistemu i sličnim reakcionim uslovima.

Katalizator Fe-ZSM5 je dobijen izmenom Fe²⁺ jona u čvrstoj fazi komercijalnog zeolita (ALSI Penta Zeolithe GmbH, Germany, SM 27, $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 11,4$) [89]. Tokom termičkog tretmana u čvrstoj fazi dolazi do izmene NH₄⁺ jona zeolita sa jonima Fe²⁺ iz soli. Ovako dobijen zeolit ima 5,7 mol% gvožđa i sledeću zbirnu formulu:



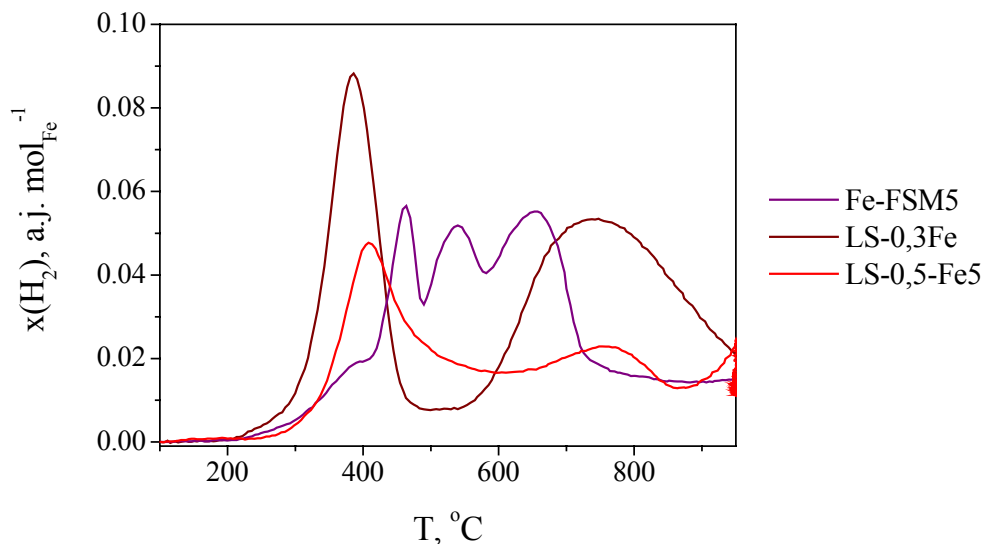
Fe-ZSM5 je ispitivan u istom reaktorskom sistemu i pri istim početnim koncentracijama reaktanata, jedino je prostorna brzina reaktanata, za razliku od eksperimenata sa termički aktiviranim LDH, iznosila $GHSV_{mod} = 3,6 \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Slika 110 prikazuje poređenje stepena konverzije N₂O u reakciji razgradnje N₂O uzorka LS-0,3Fe, koji je od svih uzoraka dobijenih iz LDH pokazao najveću aktivnost, i zeolita Fe-ZSM5. Iako zeolit ima samo 5,7 mol% Fe u odnosu na 30% Fe kod LS-0,3Fe, zapaža se mnogo bolja performansa Fe-ZSM5 katalizatora. Već na temperaturi od 425°C zeolit Fe-ZSM5 dostiže potpunu konverziju N₂O, dok najaktivniji LDH uzorak na toj temperaturi ima konverziju od oko 0,05.



Slika 110. Poređenje stepena konverzije N₂O u reakciji razgradnje N₂O uzoraka LS-0,3Fe pri različitim $GHSV_{mod}$ (braon: $2,2 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$; narandžasto: $4,4 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i zeolita Fe-ZSM5 pri $GHSV_{mod} = 3,6 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Razlog veće aktivnosti može biti prisustvo Fe²⁺ jona kod zeolita, za razliku of Fe³⁺ jona u mešovitim oksidima. Zeoliti su takođe i čvrste kiseline, za razliku od mešoviti oksida dobijenih iz LDH koji predstavljaju čvrste baze. Kisela funkcija zeolitnih katalizatora dodatno poboljšava aktivnost u ispitivanoj reakciji.



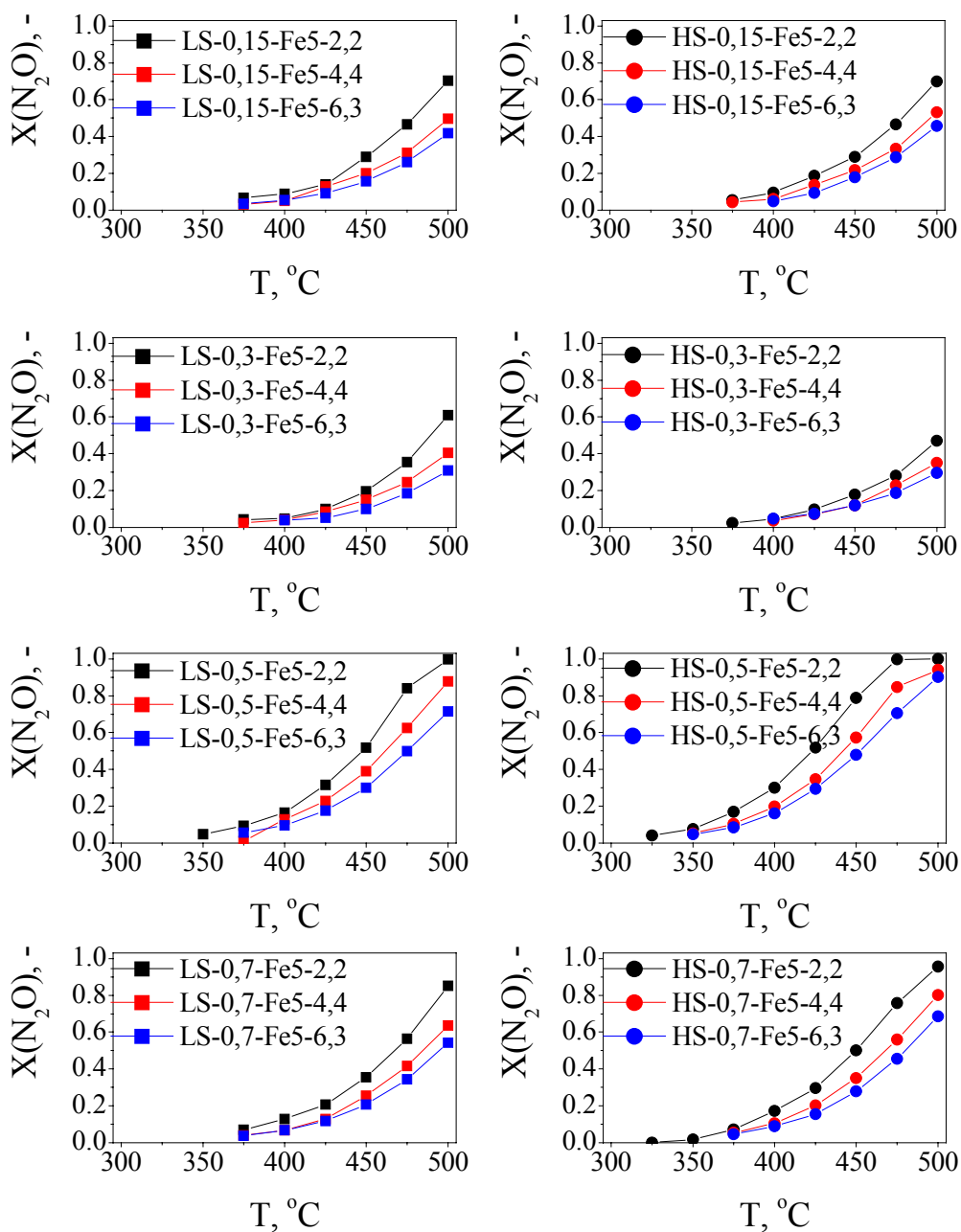
Slika 111. Poređenje redoks ponašanja zeolita Fe-ZSM5 i uzoraka LS-0,5-Fe5 i LS-0,3Fe

Pošto se proces razgradnje N₂O bazira na redukcionom ciklusu Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ [67], poređene su redukционе karakteristike Fe-ZSM i uzoraka sa 5% Fe LS-0,5-Fe i 30% Fe LS-0,3Fe (Slika 111). Pošto je kod Fe-ZSM5 vršena izmena Fe²⁺ jona ne iznenađuje različit oblik TPR krive, sa slabo izraženim pikom na temperaturi od 385°C, koji se poklapa sa prvim TPR pikom LDH uzoraka. Ovaj mali pik zeolitnog uzorka najverovatnije potiče od redukcije male

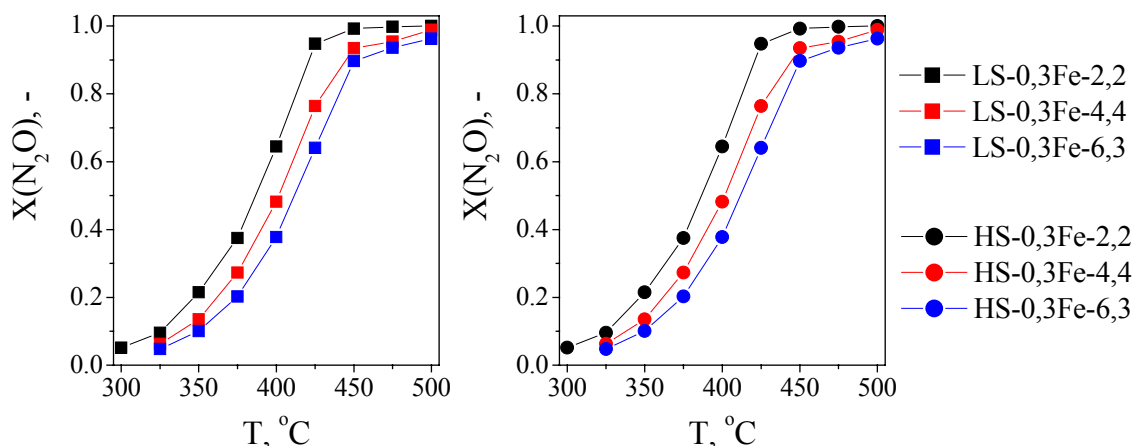
količine prisutnih Fe³⁺ jona, dok preostala tri najverovatnije potiču od redukcije različitih vrsta Fe²⁺ u matrici zeolita. Iako na temperaturama višim od 800 °C TPR kriva zeolitnog katalizatora nije dostigla baznu liniju, crna boja zeolita nakon TPR analize, za razliku od crno-zelene boje uzoraka dobijenih iz LDH, sugeriše da je u ispitivanom temperaturnom intervalu ipak došlo do potpunije redukcije gvožđa u zeolitu. Veća aktivnost Fe-ZSM5 katalizatora najverovatnije potiče od prisustva Fe²⁺ jona, dok su male količine Fe³⁺ prisutne u zeolitu dovoljne da započnu Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ redukcionu ciklus neophodan za katalitičku razgradnju N₂O.

4.13. REAKCIJA SELEKTIVNE REDUKCIJE N_2O AMONIJAKOM

Reakcija razgradnje N_2O uz dodatak redukcionog sredstva rezultuje generalnim povećanjem aktivnosti kod svih Mg-Al-Fe uzoraka (Slika 112), pošto amonijak potpomaže otklanjanje površinskog kiseonika i time sprečava interakcije kiseonika sa površinom katalizatora koje mogu dovesti do inhibicije katalitičke reakcije [67].



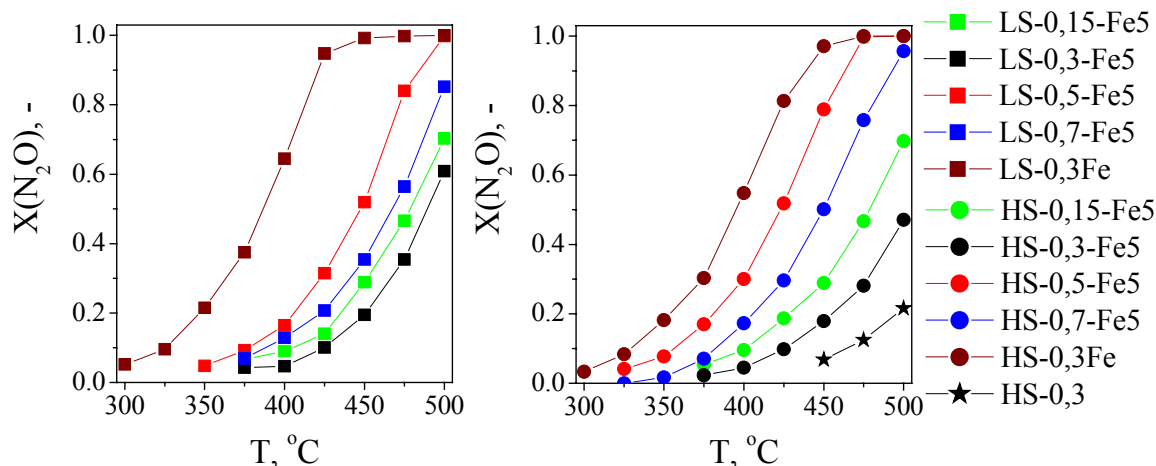
Slika 112. Zavisnost stepena konverzije N_2O od temperature tokom reakcije redukcije N_2O amonijakom pri različitim $GHSV_{mod}$ (crno: $2,2 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$; crveno: $4,4 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$; plavo: $6,3 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Mg-Al-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)



Slika 113. Zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature tokom reakcije redukcije N₂O amonijakom pri različitim $GHSV_{mod}$ (crno: 2,2 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹; crveno: 4,4 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹; plavo: 6,3 cm³_{NTP} g_{kat}⁻¹ s⁻¹) Mg-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

I kod ove reakcije, presudna uloga gvožđa je potvrđena većom aktivnošću uzoraka sa većim sadržajem Fe (Slika 113). Međutim, aktivnost Mg-Al-Fe uzoraka je značajno povećana i uočava se zavisnost od Mg/Al odnosa (Slika 114). Zapažene razlike kod Mg-Al-Fe uzoraka sa različitim sadržajem M(III) jona mogu se dominantno povezati sa razlikama u redoks karakteristikama. Druge karakteristike uzoraka kao što su specifična površina, kiselost i termičko ponašanje, ne utiču tako značajno na katalitičko ponašanje Mg-Al-Fe uzoraka kao redoks karakteristike. Uzorci kod kojih je na najnižim temperaturama došlo do Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ redukcije tokom TPR analize, pokazali su najveći stepen konverzije N₂O, a redosled opadajuće katalitičke aktivnosti unutar serije Mg-Al-Fe uzoraka odgovara redosledu rastućih temperatura prvog Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ redukcionog prelaza u TPR analizi:

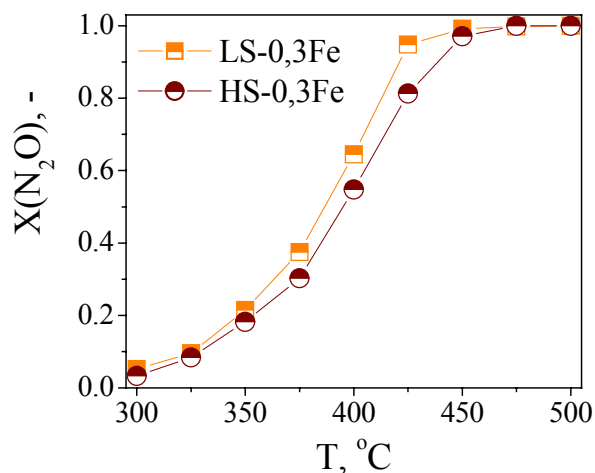
$$\text{Mg-Al-Fe}(x = 0,5) > \text{Mg-Al-Fe}(x = 0,7) > \text{Mg-Al-Fe}(x = 0,15) > \text{Mg-Al-Fe}(x = 0,3) \quad (21)$$



Slika 114. Zavisnost stepena konverzije N₂O od temperature u reakciji redukcije N₂O amonijakom svih uzoraka sa gvožđem pri $GHSV_{mod} = 2,2 \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

4.13.1. UTICAJ METODE SINTeze NA AKTIVNOST U REAKCIJI REDUKCIJE N₂O POMOĆU NH₃

Kod Mg-Fe uzoraka, bolje performanse uzoraka LS-0,3Fe u poređenju sa uzorkom HS-0,3Fe sa istim hemijskom sastavom, sintetisanih različitim metodama, kao i kod reakcije razgradnje N₂O, uslovljene su redukcionim karakteristikama i postojanjem veće količine intervalentne Fe^{(2;3)+} vrste (40%) u odnosu na uzorak HS-0,3Fe (29%) (Slika 115).



Slika 115. Uticaj metode sinteze na stepen konverzije N₂O u reakciji redukcije N₂O amonijakom Mg-Fe uzoraka pri $GHSV_{mod} = 2,2 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$

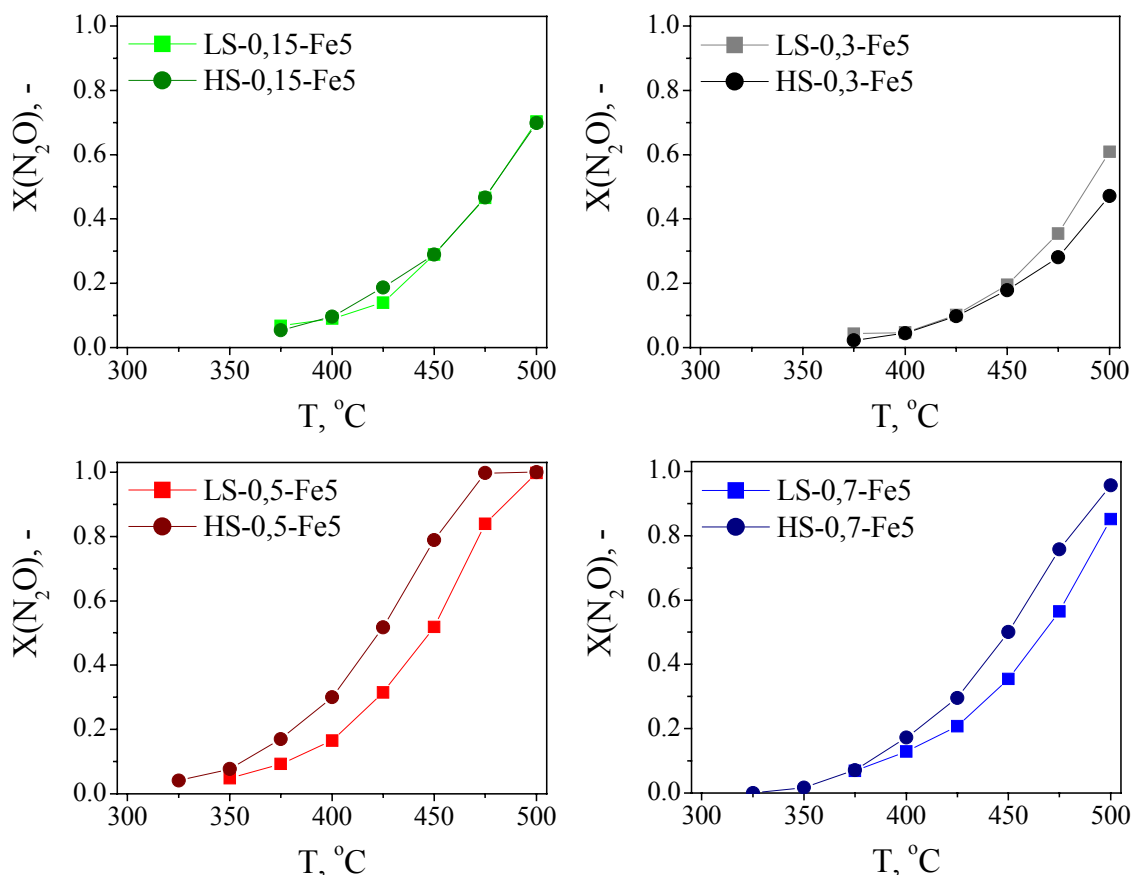
Slika 116 prikazuje uticaj metode sinteze na stepen konverzije N₂O u reakciji redukcije N₂O amonijakom svih Mg-Al-Fe uzoraka. I kod Mg-Al-Fe mešoviti oksida, veća aktivnost katalizatora povezana je sa redukcionim karakteristikama. Kod HS-0,5-Fe5 i LS-0,5-Fe5 uzoraka, koji su pokazali najveću aktivnost u Mg-Al-Fe seriji, temperature prvog TPR prelaza su jednake, ali uzorak sa boljim katalitičkim performansama, HS-0,5-Fe5, ima višu temperaturu drugog redukcionog prelaza i prema Moessbauer analizi, veću količinu Fe^{(2;3)+} komponente 29% odgovorne za Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ redoks ciklus poređeno sa 23% kod uzorka LS-0,5-Fe5.

Na osnovu prethodno diskutovanih rezultata strukturne i teksturalne analize, kiselo-baznih i redoks karakteristika može se zaključiti da metastabilne strukture, sa oslabljenim interakcijama između metalnih jona i kiseonika imaju veću aktivnost. Uzorci sa $x = 0,3$ sintetisani u optimalnom opsegu za dobijanje jednofaznih LDH imaju najstabilniju strukturu i posledično najmanju katalitičku aktivnost.

Odstupanje od optimalnog opsega za sintezu jednofaznih LDH destabilizuje strukturu katalizatora i povećava aktivnost. Povećanje sadržaja aluminijuma takođe povećava aktivnost. Najveću katalitičku aktivnost pokazali su uzorci sa $x = 0,5$ sintetisani na granici opsega inkorporacije M(III) jona u matricu LDH. Prisustvo manje količine dodatne bajeritne faze (kod uzorka HS-0,5-Fe5) dodatno destabilizuje strukturu i pozitivno utiče na aktivnost. Međutim, prisustvo veće količine bajerita (uzorci sa $x = 0,7$) ima negativan efekat.

Iako Mg-Fe uzorci (30%Fe) imaju šest puta veći sadržaj gvožđa u poređenju sa Mg-Al-Fe uzorcima (5%Fe) njihova aktivnost nije šest puta veća (Slika 114). Razlog bi mogao biti optimalni opseg za dobijanje jednofaznih LDH sa $x = 0,3$ pri sintezi Mg-Fe uzoraka,

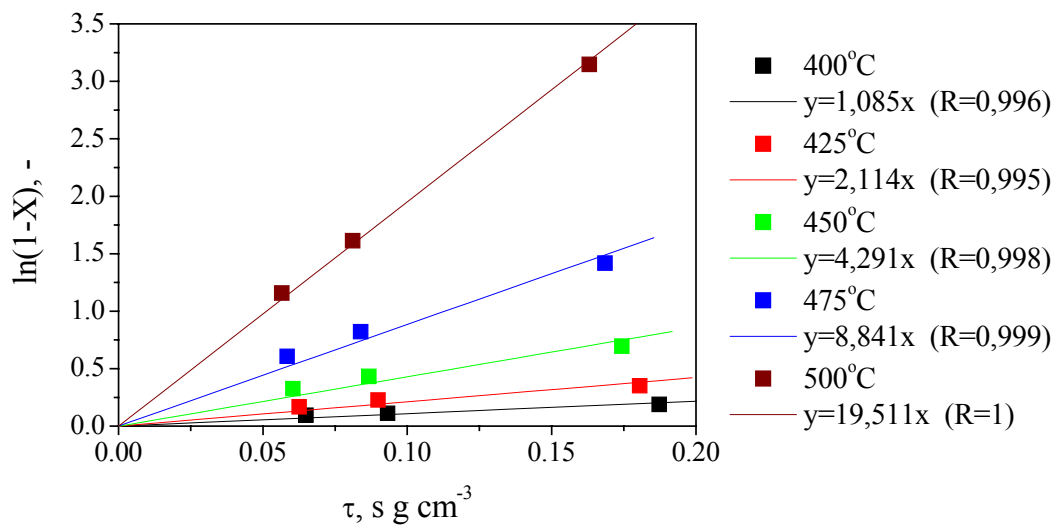
njihova stabilna struktura i jake interakcije između jona metala i kiseonika, što je nepoželjno u katalitičkim reakcijama.



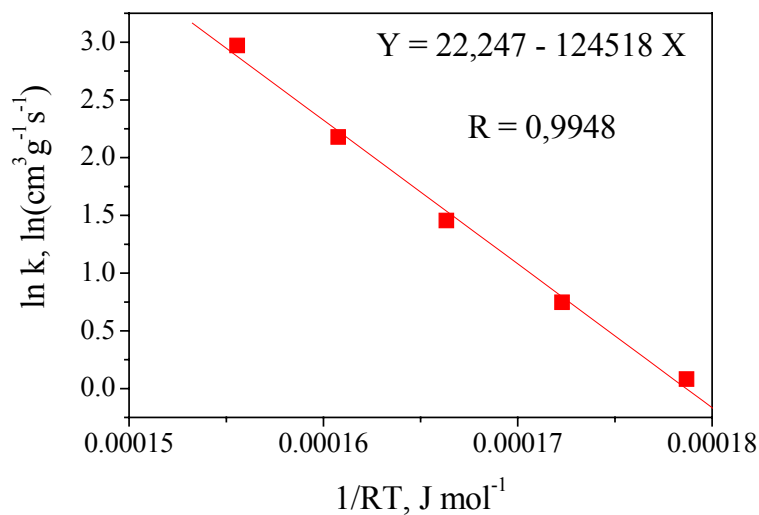
Slika 116. Uticaj metode sinteze na stepen konverzije N₂O u reakciji redukcije N₂O amonijakom svih Mg-Al-Fe uzoraka pri $GHSV_{mod} = 2,2 \text{ cm}^3_{NTP} \text{ g}_{kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4.13.2. KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJE REDUKCIJE N₂O AMONIJKOM

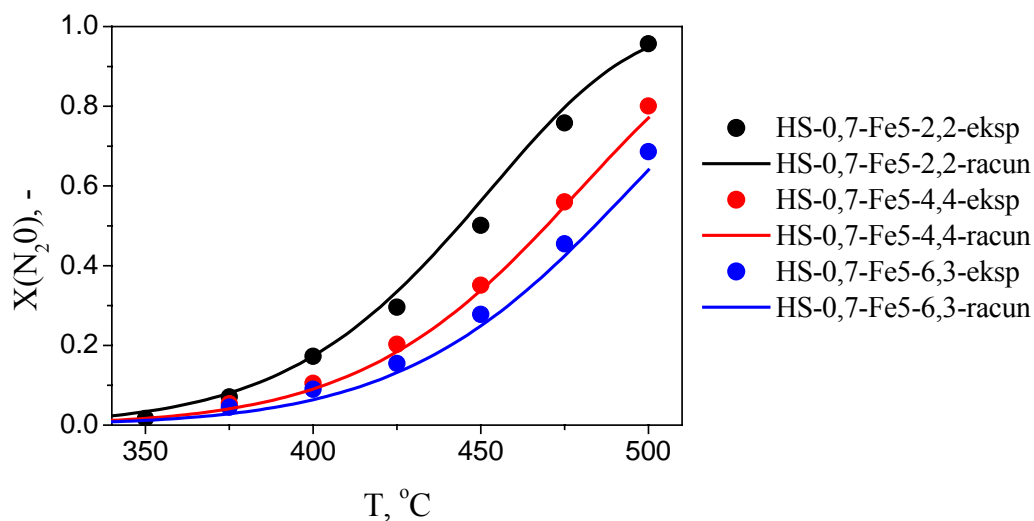
Kao što je objašnjeno u teorijskom delu, kinetički parametri su računati prema zakonitostima reakcija prvog reda. Slika 117 prikazuje primer određivanja konstante brzine hemijske reakcije redukcije N₂O amonijakom, k , fitovanjem eksperimentalnih podataka. Primenom Arrhenius-ove jednačine su iz odgovarajućih dijagrama određene energije aktivacije, E_a i faktori učestanosti, A kao i vrednost standardnog odstupanja R (Slika 118). Na osnovu tako dobijenih kinetičkih podataka simulirano je ponašanje u reakciji redukcije N₂O amonijakom i dobijeni podaci su poređeni sa eksperimentalnim (Slika 119). Tabela 13 prikazuje ovako izračunate kinetičke parametre iz Arrhenius-ove zavisnosti svih ispitivanih uzoraka.



Slika 117. Određivanje konstante brzine reakcije redukcije N₂O amonijakom, k , fitovanjem eksperimentalnih podataka uz pretpostavku reakcije prvog reda (uzorak HS-0,7-Fe5)



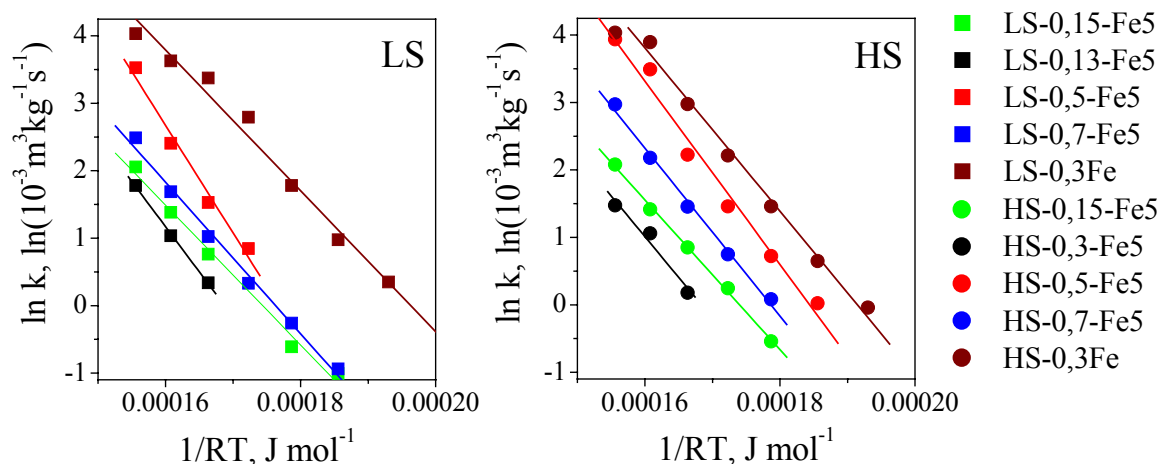
Slika 118. Određivanje vrednosti energije aktivacije, E_a i faktora učestanosti, A pomoću Arrhenius-ovog dijagrama (uzorak HS-0,7-Fe5)



Slika 119. Poređenje eksperimentalnih podataka reakcije redukcije N₂O amonijakom i podataka dobijenih simulacijom (uzorak HS-0,7-Fe5)

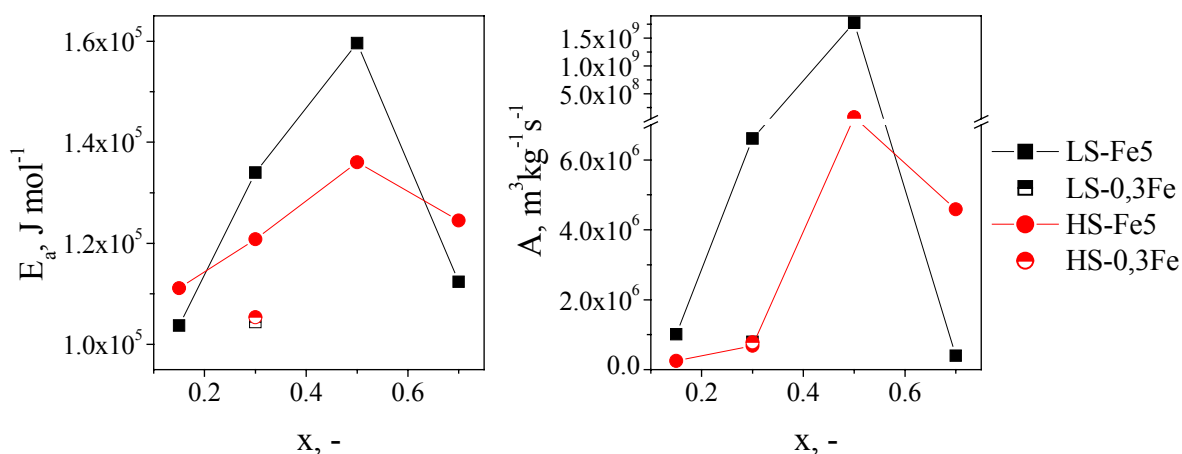
Tabela 13. Kinetički parametri dobijeni iz Arrhenius-ove zavisnosti: energija aktivacije, E_a , faktor učestanosti, A i vrednost dobijenog standardnog odstupanja R

N ₂ O + NH ₃	$\ln k = \ln A - E_a (1 / RT)$	$A, \text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a, \text{J mol}^{-1}$	$R, -$
LS-0,15-Fe5	$y = 20,732 - 120158 x$	$1,01 \cdot 10^6$	120158	0,9981
HS-0,15-Fe5	$y = 19,334 - 111108 x$	$2,49 \cdot 10^5$	111108	0,9982
LS-0,3-Fe5	$y = 22,612 - 134012 x$	$6,61 \cdot 10^6$	134012	0,9984
HS-0,3-Fe5	$y = 20,34 - 120806 x$	$6,82 \cdot 10^5$	112015	0,9666
LS-0,5-Fe5	$y = 28,207 - 159586 x$	$1,78 \cdot 10^9$	159586	0,9809
HS-0,5-Fe5	$y = 25,080 - 136012 x$	$8,90 \cdot 10^7$	136012	0,9828
LS-0,7-Fe5	$y = 19,807 - 112360 x$	$4,00 \cdot 10^5$	112360	0,9920
HS-0,7-Fe5	$y = 22,247 - 124518 x$	$4,59 \cdot 10^6$	124518	0,9948
LS-0,3Fe	$y = 20,494 - 104397 x$	$7,95 \cdot 10^5$	104397	0,9887
HS-0,3Fe	$y = 20,475 - 105361 x$	$7,80 \cdot 10^5$	105361	0,9771



Slika 120. Poređenje Arrhenius-ove zavisnosti Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka sintetisanih LS (levo) i HS metodom (desno)

Iz grafičkog prikaza Arrhenius-ove zavisnosti kalciniranih Mg-Al-Fe i Mg-Fe uzoraka (Slika 120) primećuje se da su prave svih uzoraka skoro paralelne (sa izuzetkom uzoraka sa $x = 0,5$ koji imaju veće nagibe) što govori o približnim vrednostima energija aktivacije. Glavna razlika se zapaža u odseccima na $\ln k$ osi koji odgovaraju vrednostima faktora učestanosti. Iz toga se može zaključiti da su centri aktivacije kod svih mešovitih oksida dobijenih iz LDH relativno jednake jačine, dok razlika u katalitičkom ponašanju potiče od dostupnosti aktivnih centara. Veliki stepeni konverzije Mg-Fe uzoraka potiču od najmanjih energija aktivacije ovih uzoraka, dok veliki stepeni konverzije uzoraka sa $x = 0,5$ koji imaju najveće energije aktivacije, može se objasniti mnogo većim faktorom učestanosti kod ovih uzoraka koji je veći reda veličine 10^2 puta kod uzorka HS-0,5-Fe5 i 10^3 puta kod uzorka LS-0,5-Fe5 nego kod ostalih uzoraka (Slika 121).



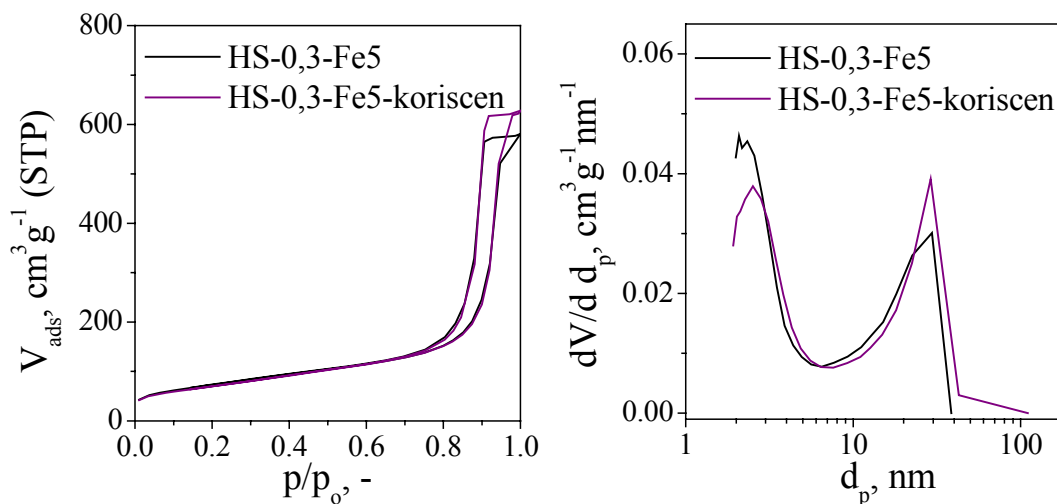
Slika 121. Zavisnost energije aktivacije, E_a (levo) i faktora učestanosti, A (desno) od hemijskog sastava svih uzoraka sa gvožđem

4.13.3. TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA NAKON UPOTREBE

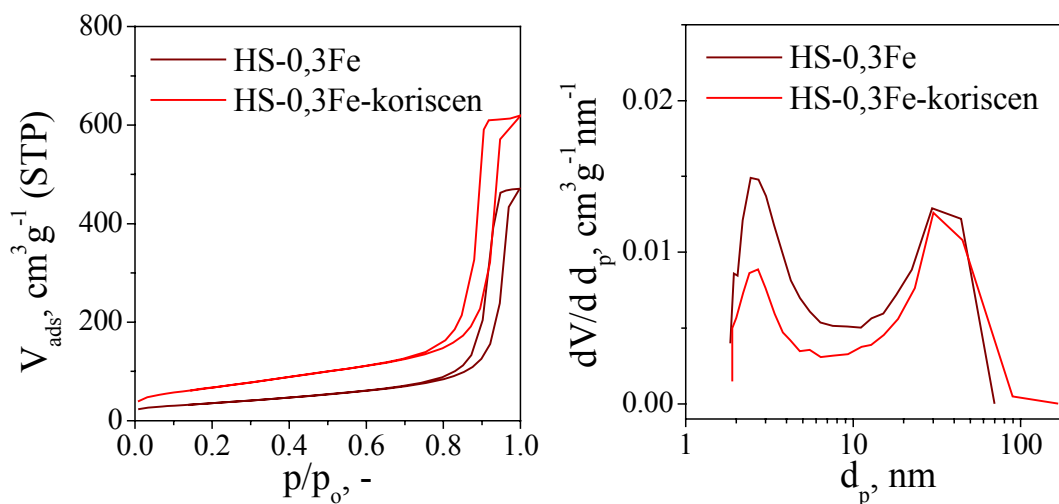
Teksturalne karakteristike odabranih uzoraka ispitivane nakon višednevne primene najpre u reakciji razgradnje N₂O, a zatim u reakciji redukcije N₂O amonijakom prikazane su grafički i tabelarno (Slika 122, Slika 123, Slika 124 i Tabela 14). Kod svih uzoraka dolazi do manjih promena u obliku adsorpcionih izoterma, koje se ogledaju i u promeni udela manjih mezopora u ukupnoj poroznosti i posledično dovode do promena u veličini specifične površine. Kod jednofaznih uzoraka (HS-0,3-Fe5 i HS-0,3Fe) dolazi da smanjenja specifične površine. Međutim, kod višefaznog HS-0,7-Fe5 uzorka dolazi do promena u veličini srednjeg prečnika manjih mezopora i povećanja specifične površine. Pošto ovaj uzorak ima oblik histerezisne petlje tipa H2 svojstven materijalima sa kompleksnijom strukturom uskih pora tipa proreza i značajnim efektima mreže pora, može se pretpostaviti da i u ovom slučaju usled dugotrajne upotrebe na višim temperaturama dolazi do preraspodele unutar kompleksne mreže pora.

Tabela 14. Vrednosti specifičnih površina, S_{sp} , prikazanih uzoraka pre i nakon upotrebe

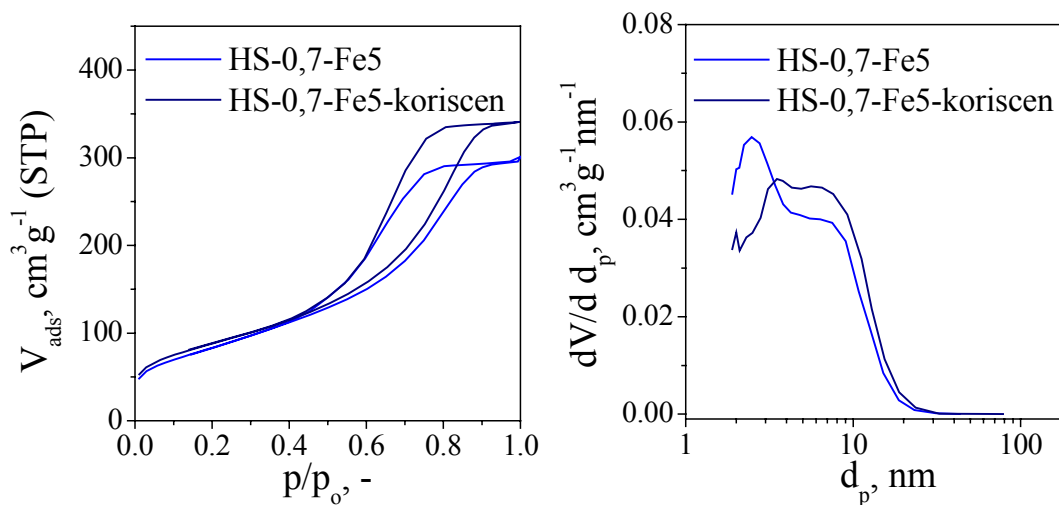
	$S_{sp}, m^2 g^{-1}$		$S_{sp}, m^2 g^{-1}$		$S_{sp}, m^2 g^{-1}$
HS-0,3Fe5	264,14	HS-0,3-Fe	126,41	HS-0,7Fe5	302,67
HS-0,3Fe5-kor	251,36	HS-0,3-Fe-kor	102,90	HS-0,7Fe5-kor	317,51



Slika 122. Poređenje adsorpcionih izoterma (levo) i raspodele pora po prečnicima (desno) uzorka HS-0,3-Fe5 pre i nakon korišćenja



Slika 123. Poređenje adsorpcionih izoterma (levo) i raspodele pora po prečnicima (desno) uzorka HS-0,3 pre i nakon korišćenja



Slika 124. Poređenje adsorpcionih izoterma (levo) i raspodele pora po prečnicima (desno) uzorka HS-0,7-Fe5 pre i nakon korišćenja

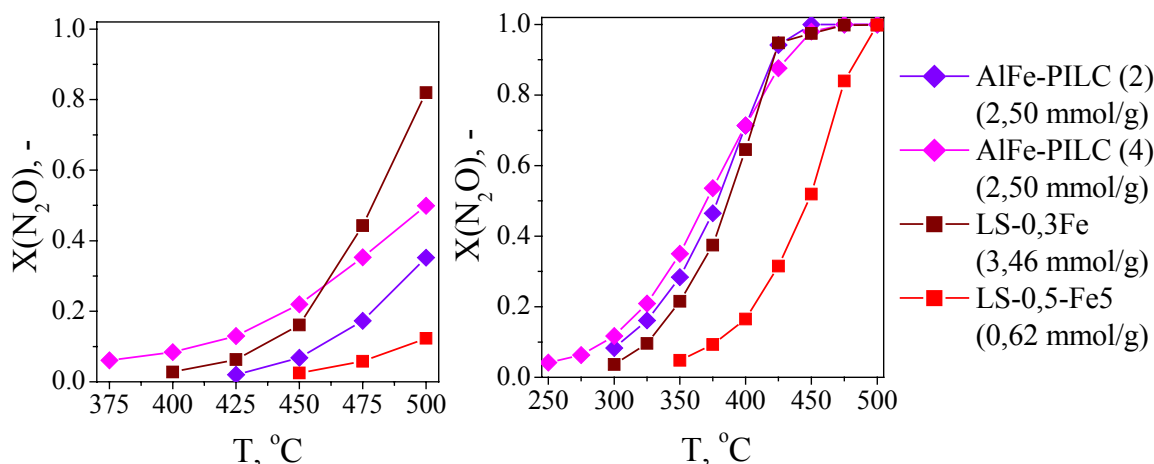
4.14. POREĐENJE KATALITIČKE AKTIVNOSTI ANJONSKIH I MODIFIKOVANIH KATJONSKIH GLINA U REAKCIJI RAZGRADNJE I REDUKCIJE N₂O AMONIJAKOM

Gline predstavljaju veliku grupu prirodnih i sintetičkih višefaznih neorganskih sistema i karakteristične su po svojoj slojevitoj strukturi. Slojevi glina mogu biti električno neutralni ili pozitivno i negativno naelektrisani, gde se naboj slojeva kompenzuje različitim anjonima ili katjonima. Prema vrsti međuslojnih jona, gline se dele na katjonske i anjonske.

Pošto slojeviti hidroksidi, LDH, spadaju u anjonske gline izvršeno je poređenje njihovog ponašanja u pomenutim katalitičkim reakcijama sa katjonskim glinama. Ispitana su dva uzorka katjonske gline kod kojih je postupkom pilarenja izvršena interkalacija hidroksi oligomernih rastvora Al³⁺ i Fe³⁺ katjona između slojeva gline. Korišćena je pročišćena bentonitna glina (Šipovo Republika Srpska) koja je najpre sušena (105°C), mlevena i prosejavana (≤63 μm), a zatim je hidroseparacionim postupkom izdvojena frakcija čestica manjih od 2 μm, bogata montmorijonitnom fazom. Rastvor za pilarenje je pripreman sporim dodavanjem baznog rastvora (0,2 M NaOH) u rastvor metalnih soli (0,05 M Al(NO₃)₃ · 9H₂O i 0,05 M Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) dok nisu postignute željene vrednosti: za uzorak AlFe-PILC (2) odnos OH/metal = 2 i za uzorak AlFe-PILC (4) odnos OH/metal = 4. Vodenoj suspenziji gline (1 mas%) dodat je rastvor za pilarenje uz konstantno mešanje i starenje preko noći. Uzorci su zatim sušeni 4h na 104°C i kalcinirani 2h u statičkoj atmosferi vazduha na temperaturi od 300°C [104].

Uzorci AlFe-PILC (2) i AlFe-PILC (4) ispitivani su u istom reaktorskom sistemu, pri istim zapreminskim brzinama i sa istim koncentracijama reaktanata kao i LDH uzorci. Masa ispitivanih PILC takođe je iznosila 0,8 g.

Slika 125 prikazuje uporedne vrednosti konverzije N₂O uz primenu obe pilarne gline i LS uzoraka iz serija Mg-Fe-LDH i Mg-Al-Fe-LDH koji su pokazali najveće stepene konverzije. Radi lakšeg poređenja, polazeći od prethodnih konstatacija o gvožđu kao ključnoj aktivnoj komponenti, na slici su naznačene i količine gvožđa po jedinici mase ispitivanih uzoraka katalizatora.

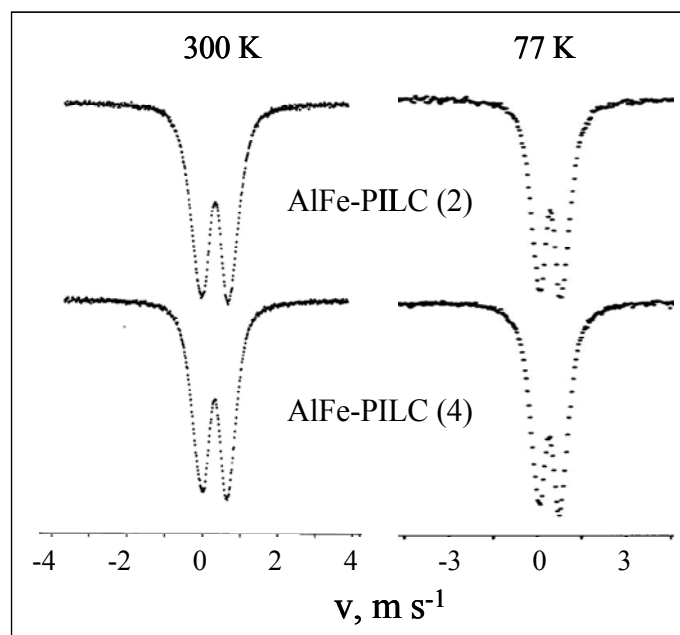


Slika 125. Poređenje stepena konverzije N₂O tokom reakcije razgradnje N₂O (levo) i tokom reakcije redukcije N₂O amonijakom (desno) $GHSV_{mod} = 2,2 \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ uzoraka AlFe-PILC (2); AlFe-PILC (4); LS-0,3Fe i LS-0,5-Fe5

U reakciji razgradnje N_2O oba AlFe-PILC uzorka pokazuju manju aktivnost nego uzorak LS-0,3Fe, najverovatnije zbog manjeg sadržaja gvožđa ($2,5 \text{ mmol g}^{-1}$ kod obe PILC i $3,46 \text{ mmol g}^{-1}$ kod LS-0,3Fe). Iz istih razloga, oba AlFe-PILC uzorka imaju veći stepen konverzije N_2O u poređenju sa uzorkom LS-0,5-Fe5 koji sadrži manje gvožđa ($0,62 \text{ mmol g}^{-1}$).

Karakterizacija oba AlFe-PILC uzorka je pokazala razlike u kiselosti, redoks karakteristikama i koordinaciji i distribuciji Fe^{3+} jona [105]. Uzorak AlFe-PILC(4) ima manju količinu kiselih centara od uzorka AlFe-PILC(2). TPR analiza dva uzorka AlFe-PILC pokazuje 3,5 puta veću potrošnju vodonika kod AlFe-PILC (4) uzorka. Ove razlike se mogu objasniti razlikama u koordinaciji i distribuciji Fe^{3+} jona kod ova dva uzorka određene Moessbauer spektroskopijom (Slika 126).

Tabela 15 i Tabela 16 prikazuju Moessbauer-parametre i vrste gvožđa oba AlFe-PILC uzorka snimljena na temperaturama od 300 K i 77 K. Kod uzorka AlFe-PILC (2) se pri analizi na 77 K zapažaju dve vrste Fe^{3+} jona. Jedan manji deo (8%) je najverovatnije u oktaedarskoj koordinaciji u Keggin-ovim jonima, dok većina Fe^{3+} jona (92%) čini homogeni sloj - "dekoraciju" na površini oksidnih pilara između slojeva gline. Kod AlFe-PILC (4) uzorka, pored spomenute dve vrste Fe^{3+} jona (7% i 85%) pojavljuje se i treća vrsta Fe^{3+} jona (8%), najverovatnije u formi slobodnih klastera magnetita ($FeO \cdot Fe_2O_3$) koji ne učestvuju u "dekoraciji" oksidnih stubova, a nastali su najverovatnije tokom brzog taloženja Fe^{3+} jona u izrazito baznom okruženju.



Slika 126. Moessbauer spektri uzoraka AlFe-PILC (2) i AlFe-PILC (4) registrovanih na temperaturi od 300 K (levo) i 77 K (desno) [105]

Tabela 15. Moessbauer-parametri i vrste gvožđa uzorka AlFe-PILC (2) na temperaturi od 300 K i 77 K [105]

Uzorak:		AlFe-PILC (2)			
	Fe vrste	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %
300 K	Fe ³⁺ (1)	0,27	0,66	0,33	31
	Fe ³⁺ (2)	0,34	1,18	0,49	36
	Fe ³⁺ (3)	0,43	0,65	0,33	33
77 K	Fe ³⁺ (1)	0,25	0,90	0,25	8
	Fe ³⁺ (3)	0,48	0,79	0,56	92

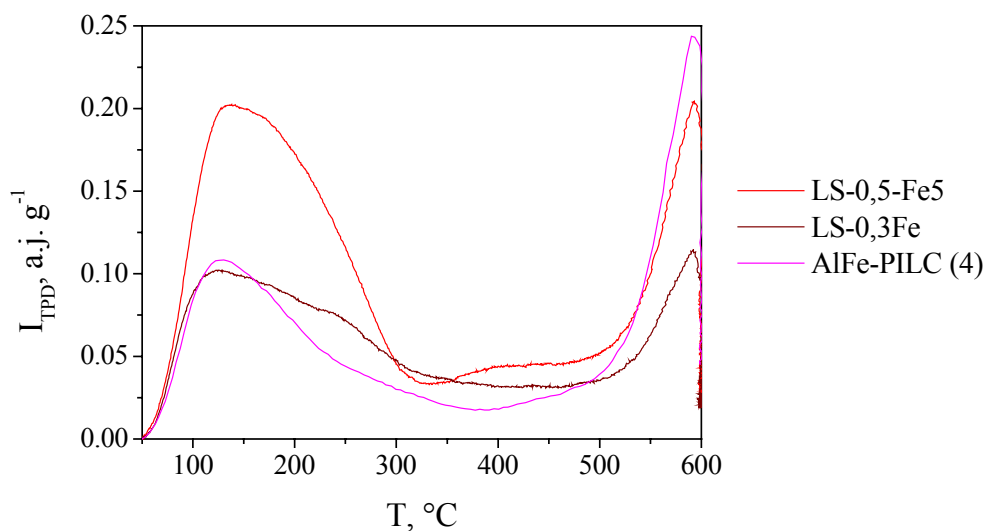
Tabela 16. Moessbauer-parametri i vrste gvožđa uzorka AlFe-PILC (4) na temperaturi od 300 K i 77 K [105]

Uzorak:		AlFe-PILC (4)				
	Fe vrste	<i>IS</i> , mm s ⁻¹	<i>QS</i> , mm s ⁻¹	<i>MHF</i> , T	<i>LW</i> , mm s ⁻¹	<i>RI</i> , %
300 K	Fe ³⁺ (1)	0,27	0,61	-	0,32	31
	Fe ³⁺ (2)	0,34	1,08	-	0,42	33
	Fe ³⁺ (3)	0,41	0,60	-	0,32	36
77 K	Fe ³⁺ (1)	0,24	0,88	-	0,30	7
	Fe ³⁺ (3)	0,47	0,74	-	0,58	85
	Fe ³⁺ _{magn}	0,33	-	49,7	1,04	8

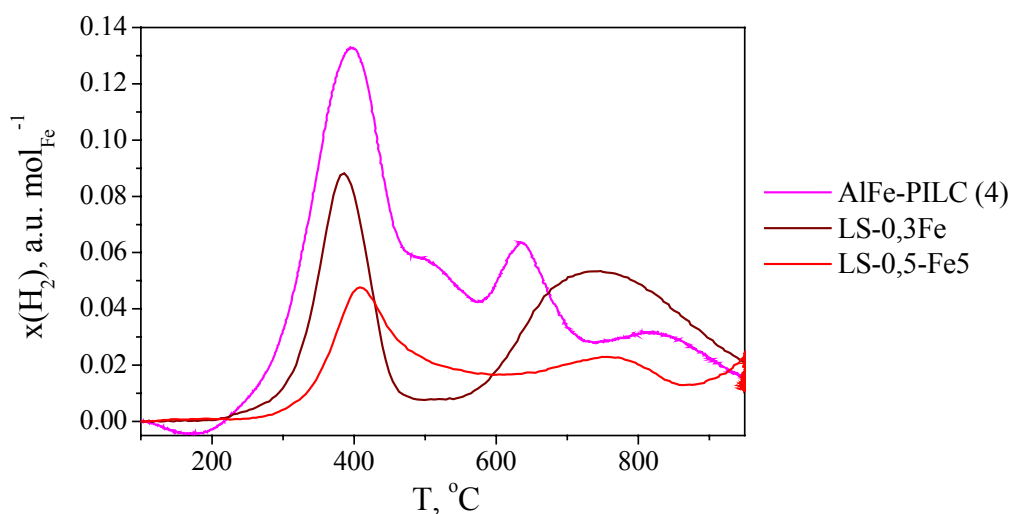
Kinetički podaci dobijeni za AlFe-PILC (2) i AlFe-PILC (4) u obe ispitivane reakcije su diskutovani i objavljeni [106]. Zaključeno je da je uzorak AlFe-PILC (4) sa višim OH/metal odnosom, manjom količinom kiselih centara, ali sa boljim redukcionim karakteristikama i Moessbauer spektroskopijom registrovanom Fe³⁺ magnetitnom vrstom aktivniji od drugog AlFe-PILC uzorka. Prisustvo gvožđa izvan matrice, kao i kod LDH uzoraka, pozitivno utiče na aktivnost uzoraka. Povećana kiselost bi trebalo pozitivno da utiče na aktivnost u reakciji razgradnje N₂O, međutim, ponovo se pokazuje, kao i kod LDH uzoraka, da dominantan uticaj na katalitičku aktivnost imaju redoks karakteristike.

Izvršeno je poređenje kiselih i redoks karakteristika katalizatora dobijenih iz katjonskih i anjonskih glina koji su u ispitivanim reakcijama imali najbolje performanse: AlFe-PILC (4); LS-0,3Fe i LS-0,5-Fe₅ (Slika 127 i Slika 128). Zapaža se da uzorak AlFe-PILC (4) ima približno jednaku količinu kiselih centara iste jačine kao i uzorak LS-0,3Fe.

TPR kriva uzorka AlFe-PILC (4) ima jedan oštar, simetričan pik velikog intenziteta na temperaturi sličnoj temperaturama prvog TPR pika oba LDH uzorka, dok se na 500°C pojavljuje još jedan slabo izražen pik. Ova dva TPR pika uzorka AlFe-PILC (4) najverovatnije potiču od dve različite vrste Fe^{3+} jona prisutnih kod AlFe-PILC, a razlog pojavljivanja malog pika na višim temperaturama je teža dostupnost Fe^{3+} jona oktaedarski koordinisanih u Keggin-ovim jonima za razliku od druge vrste Fe^{3+} jona koja čini "dekoraciju" na površini oksidnih pilara i dostupnija je za redukciju. Na temperaturama od oko 630°C i 800°C pojavljuju se još dva pika, prvi simetričan sa izdiferenciranim maksimumom, a drugi širok i asimetričan. Ova dva pika najverovatnije odgovaraju drugom redukcionom prelazu dve različite vrste gvožđa. Intenzitet prvog TPR pika kod AlFe-PILC je veći, a maksimumi drugog i trećeg pika su na nižim temperaturama nego kod LDH uzoraka, te je kod ovih uzoraka olakšan redukциони ciklus $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ odgovoran za razgradnju N_2O .



Slika 127. Poređenje TPD krivih AlFe-PILC; LS-0,5-Fe5 i LS-0,3Fe uzoraka



Slika 128. Poređenje TPR krivih uzoraka AlFe-PILC; LS-0,5-Fe5 i LS-0,3Fe

U prisustvu amonijaka kao redukcionog sredstva aktivnost AlFe pilarnih katjonskih glina se takođe povećava iz istog razloga kao i kod anjonskih glina sa gvoždem (Slika 125). Međutim, u ovoj reakciji postoje veoma male razlike u ponašanju između dve AlFe-PILC sa različitim OH/metal odnosom, najverovatnije zato što u prisustvu amonijaka lakše dolazi do redukcije gvožđa koje se nalazi na površini pilara. Stepenn konverzije N_2O tokom reakcije redukcije N_2O amonijakom je kod AlFe-PILC skoro jednak kao i kod LS-0,3Fe, iako LS-0,3Fe uzorak ima veći sadržaj gvožđa, najverovatnije zbog lakše dostupnosti gvožđa koje se kod AlFe-PILC nalazi pilarima.

4.15. ZAVRŠNA RAZMATRANJA

4.15.1. XRD ANALIZA

- LS metoda, pri istom polaznom hemijskom sastavu, omogućuje sintezu LDH uređenije strukture pakovanja slojeva, sa većim udelom M(III) jona inkorporiranih u slojeve
- Sa porastom sadržaja M(III) jona smanjuje se kristaličnosti nastalih LDH (registrovano smanjenjem intenziteta XRD pikova)
- Prisustvo gvožđa i u malim količinama (5 mol %) smanjuje kristaličnosti nastalih LDH (registrovano smanjenjem intenziteta XRD pikova)
- Boja uzoraka sa gvožđem sugerise prisustvo oksidnih faza gvožđa koje zbog malih koncentracija i nekristaličnosti nije moguće detektovati XRD analizom
- Mg-Fe uzorci imaju veću vrednosti međuravanskog rastojanja od Mg-Al i Mg-Al-Fe uzoraka sa istim sadržajem M(III) jona najverovatnije zbog manjeg sadržaja međuslojne vode (potvrđenog TG analizom) koji zbog manjeg broja vodoničnih veza prouzrokuje slabljenje privlačnih sila između slojeva hidroksida
- I kod mešovitih oksida nastalih iz LDH prisustvo gvožđa i porast sadržaja M(III) jona utiče na smanjenje kristaličnosti

4.15.2. TERMIJSKA ANALIZA

- Kod HS uzoraka dolazi do termičke razgradnje na višim temperaturama, poređeno sa LS uzorcima istog sastava, što potvrđuje mogućnost sinteze termički stabilnijih LDH korišćenjem HS metode
- Prisustvo gvožđa smanjuje sadržaj međuslojne vode i broj vodoničnih veza između vode, anjona i hidroksilnih grupa slojeva, snižava temperaturu razgradnje i smanjuje termičku stabilnost LDH

4.15.3. MORFOLOGIJA

- Mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom LDH zadržavaju morfologiju početnih slojevitih hidroksida
- HS uzorci imaju veliki broj aglomerata malih čestica čija se finija struktura nazire pri većim uvećanjima
- LS sinteza daje manji broj aglomerata velikih, pločastih čestica spojenih po ivicama pod različitim uglovima
- Kod LS uzoraka sa odstupanjem od optimalnog opsega za sintezu LDH dolazi do smanjenja čestica, a takođe i do smanjenja veličine agregata čestica
- Povećanje sadržaja aluminijuma dovodi do smanjenja veličina čestica, jer joni aluminijuma predstavljaju centre nukleacije prilikom taloženja i prouzrokuju formiranje čestica manjih dimenzija

4.15.4. TEKSTURA

- Sa porastom sadržaja M(III) jona raste generalno i specifična površina, menja se raspodela veličina pora, udeo manjih mezopora se povećava dok se srednja vrednost prečnika većih mezopora smanjuje
- Mnogo manja specifična površina Mg-Fe uzoraka u poređenju sa Mg-Al i Mg-Al-Fe uzorcima prouzrokovana je manjom količinom prisutne međuslojne vode

- Vrsta M(III) jona očigledno ne utiče na oblik adsorpcione izoterme i histerezisne petlje, već na njih utiču metoda sinteze i sadržaj M(III) jona
- Vrsta M(III) jona utiče na veličinu specifične površine nakon termičkog tretmana: male količine gvožđa kod Mg-Al-Fe uzoraka dovode do blagog povećanja specifične površine, dok veće količine gvožđa kod Mg-Fe uzoraka dovode do značajnog smanjenja specifične površine
- Popunjavanje pora pri nižim relativnim pritiscima ne zavisi od metode sinteze, što se ogleda i u veoma sličnim vrednostima specifične površine uzoraka istog hemijskog sastava sintetisanih različitim metodama. Izuzetak su uzorci sa $x = 0,5$ kod kojih postoji i razlika u faznom sastavu zavisno od metode sinteze.
- U oblastima relativnih pritisaka iznad 0,8, pri kojima dolazi do višeslojne adsorpcije i kondenzacije u porama, uočavaju se značajne razlike u zavisnosti od metoda sinteze, naročito prilikom pražnjenja pora tokom desorpcije. Najveće razlike se zapažaju kod višefaznih uzoraka.

4.15.5. KISELO-BAZNE KARAKTERISTIKE

- HS uzorci imaju kisele centre približno iste jačine nezavisno od hemijskog sastava
- Sa porastom sadržaja M(III) jona kod jednofaznih LS uzoraka dolazi do povećanja jačine kiselih centara dok višefazni LS uzorci sa $x = 0,7$ imaju centre manje jačine od uzoraka sa $x = 0,5$
- LS uzorci imaju kisele centre veće jačine od HS uzoraka
- Količina kiselih centara raste kod svih uzoraka sa porastom sadržaja M(III) jona
- HS uzorci imaju veću količinu kiselih centara od LS uzoraka, sa izuzetkom višefaznih HS uzoraka koji imaju skoro istu količinu kiselih centara kao i LS uzorci sa istim sadržajem M(III) jona
- Prisustvo gvožđa smanjuje kiselost mešovitih oksida. Mg-Fe uzorci imaju najmanju jačinu i količinu kiselih centara
- Mg-Fe uzorci dobijeni termičkom razgradnjom LDH, usled postojanja Lewis-ovih kiselih centara i na Mg^{2+} katjonima, imaju značajno veću i jačinu i količinu kiselih centara od mehaničke smeše magnezijum-oksida i aluminijum-oksida

4.15.6. XPS ANALIZA

- Kod svih Mg-Al-Fe uzoraka potvrđeno je prisustvo Al^{3+} , Fe^{3+} i Mg^{2+} jona okruženih kiseonikom što potvrđuje formiranje mešovitih Mg-Al-Fe oksida nakon termičke razgradnje LDH
- Sa povećanjem sadržaja aluminijuma dolazi do porasta stepena redukcije gvožđa
- Odsustvo aluminijuma kod Mg-Fe uzorka otežava redukciju gvožđa u poređenju sa Mg-Al-Fe uzorcima

4.15.7. MOESSBAUER ANALIZA

- LDH uzorci sa $x = 0,5$ imaju dve različite Fe^{3+} vrste: jednu lociranu unutar slojeva, oktaedarske koordinacije i drugu izvan slojeva ili u međuslojevima, dok je kod HS-0,5-Fe5 uzorka registrovana i treća intervalentna vrsta gvožđa $Fe^{(2;3)+}$, slična magnetitu, tetraedarske koordinacije
- Spektri svih mešovitih oksida imaju dve različite Fe^{3+} vrste, oktaedarske i tetraedarske koordinacije, i jednu intervalentnu vrstu $Fe^{(2;3)+}$
- Nakon redukcije sa CO zapažaju se dve koordinacije redukovanog Fe^{2+} , što je u skladu sa dva tipa koordinacije Fe^{3+} jona prisutnih nakon kalcinacije

4.15.8. TPR ANALIZA

- Aluminijum prisutan unutar LDH slojeva intenzivira interakcije između metalnih jona i kiseonika u mešovitom oksidu, pošto otežava redukciju gvožđa
- U slučaju uzoraka sa dodatnom bajeritnom fazom postojanje katjona aluminijuma izvan LDH slojeva olakšava redukciju gvožđa
- Uzorci sa $x = 0,3$ sintetisani unutar optimalnog opsega dobijanja jednofaznih LDH imaju najstabilniju strukturu i najjače veze između različitih metalnih jona i kiseonika u oksidu te kod njih najteže dolazi do redukcije gvožđa (najviše temperature prvog TPR pika).
- Odstupanje od optimalnog opsega za sintezu jednofaznih LDH prouzrokuje sintezu LDH sa više defekata i dodatnih faza i na taj način slabi veze između metalnih jona i kiseonika. Zbog toga uzorci sa $x = 0,5$ imaju najslabije interakcije između različitih metalnih jona i kiseonika te kod njih najlakše dolazi do redukcije gvožđa
- Kod Mg-Fe uzoraka HS metoda sinteze omogućuje stvaranje Mg-Fe-O sistema kod kojih su interakcije gvožđa sa kiseonikom slabije te do redukcije dolazi na nižim temperaturama u poređenju sa LS uzorcima

4.15.9. RAZGRADNJA N₂O

- Porast sadržaja gvožđa povećava konverziju i potvrđuje presudnu ulogu gvožđa u katalitičkom aktu
- Uticaj odnosa Mg/Al unutar serije Mg-Al-Fe uzoraka nije moguće utvrditi jer su zbog veoma malog stepena konverzije razlike među uzorcima u domenu tačnosti metode merenja
- Bolje performanse uzorka LS-0,3Fe u poređenju sa uzorkom HS-0,3Fe objašnjavaju se njihovim redukcionim karakteristikama (Moessbauer analiza je nakon kalcinacije kod uzorka LS-0,3Fe registrovala veću količinu intervalentne Fe^{(2;3)+} vrste)

4.15.10. SELEKTIVNA REDUKCIJA N₂O AMONIJKOM

- Porast aktivnosti u poređenju sa reakcijom razgradnje N₂O
- I kod ove reakcije, presudna uloga gvožđa je potvrđena većom aktivnošću uzoraka sa većim sadržajem Fe
- Razlike kod Mg-Al-Fe uzoraka sa različitim sadržajem M(III) jona mogu se dominantno povezati sa razlikama u redoks karakteristikama
- Specifična površina, kiselost i termičko ponašanje, ne utiču značajno na katalitičko ponašanje Mg-Al-Fe uzoraka
- Prisustvo manje količine dodatne bajeritne faze (u slučaju uzorka HS-0,5-Fe5) dodatno destabilizuje strukturu i pozitivno utiče na aktivnost, dok prisustvo veće količine bajerita (uzorci sa $x = 0,7$) ima negativan efekat
- Iako Mg-Fe uzorci (30%Fe) imaju šest puta veći sadržaj gvožđa u poređenju sa Mg-Al-Fe uzorcima (5%Fe) njihova aktivnost nije šest puta veća zbog njihove stabilne strukture sintetisane u optimalnom opsegu dobijanja jednofaznih LDH
- Aktivni centri su kod svih mešovitih oksida dobijenih iz LDH relativno jednake jačine, dok razlika u katalitičkom ponašanju potiče od dostupnosti aktivnih centara
- Veliki stepeni konverzije Mg-Fe uzoraka potiču od najmanjih energija aktivacije ovih uzoraka, dok veliki stepen konverzije uzoraka sa $x = 0,5$ koji imaju najveće energije aktivacije, može da se objasni mnogo većim faktorom učestanosti kod ovih uzoraka

4.15.11. POREĐENJE ANJONSKIH I KATJONSKIH GLINA

- U reakciji razgradnje N_2O aktivnost AlFe-PILC zavisi od sadržaja gvožđa i manji je od aktivnosti Mg-Fe-LDH uzoraka sa većim sadržajem gvožđa, a veći nego kod Mg-Al-Fe-LDH uzoraka sa manjim sadržajem Fe
- Prisustvo gvožđa izvan matrice AlFe-PILC, kao i kod LDH uzoraka, pozitivno utiče na aktivnost uzoraka
- Kao i kod LDH uzoraka, dominantan uticaj na katalitičku aktivnost AlFe-PILC imaju redoks karakteristike
- U prisustvu amonijaka kao redukcionog sredstva aktivnost AlFe pilarnih katjonskih glina se takođe povećava, ali postoje veoma male razlike u ponašanju između dve AlFe-PILC sa različitim OH/metal odnosom, najverovatnije zato što u prisustvu amonijaka lakše dolazi do redukcije gvožđa koje se nalazi na površini pilara
- Stepenn konverzije N_2O tokom reakcije redukcije N_2O amonijakom je kod AlFe-PILC skoro jednak kao i kod uzorka LS-0,3Fe koji ima veći sadržaj gvožđa, najverovatnije zbog lakše dostupnosti gvožđa koje se kod AlFe-PILC nalazi na pilanima

5. ZAKLJUČAK

Dosadašnja istraživanja slojevitih hidroksida bave se isključivo ispitivanjem jednofaznih LDH sistema i njihovom primenom nakon termičke razgradnje u različitim katalitičkim procesima. U ovom radu izvršena su ispitivanja kompleksnih višefaznih LDH sistema o kojima nema podataka u literaturi, polazeći od pretpostavke da tokom sinteze, u uslovima pri kojima nastaju višefazni sistemi sa najvećim udelom LDH faze i primesama aluminijum-hidroksida, dolazi do obrazovanja metastabilnih slojevitih hidroksida aktivnih u katalitičkim reakcijama. Zbog toga je izvršena sinteza LDH u širokom opsegu vrednosti x (udela trovalentnih metala) koji premašuje opseg optimalan za sintezu jednofaznih LDH i ispitan je uticaj dodatnih faza na karakteristike ovakvih sistema. Za sintezu su odabrane metode precipitacije zbog mogućnosti formiranja precipitata sa velikim brojem slabo kristaličnih čestica, koje nakon termičkog tretmana daju mešovite okside velike specifične površine.

Potencijalna upotreba mešoviti oksida dobijenih termičkom razgradnjom LDH u prevenciji zagađenja okoline kao katalizatora za otklanjanje azot(I)-oksida, gasa koji utiče na razaranje ozonskog omotača i pospešuje efekat staklene bašte, ispitana je u reakcijama razgradnje azot(I)-oksida i njegove selektivne redukcije amonijakom. Znajući da u odabranim katalitičkim reakcijama najveću aktivnost ispoljavaju zeoliti sa gvožđem kao aktivnom komponentom, prilikom sinteze je u matricu LDH unošeno gvožđe, sadržaja sličnog onom kod zeolitnih katalizatora, kao i aluminijum u višku da bi se smanjila baznost LDH materijala i podstaklo formiranje kiselih centara. Za odvijanje ispitivanih katalitičkih reakcija veoma je važna priroda površinskih vrsta gvožđa, o čemu za ovakve sisteme nema dovoljno podataka, pa je razjašnjavanjem prirode gvožđa kao aktivnog centra ovaj rad doprineo poznavanju strukture Mg-Al-Fe-LDH sistema.

Istraživanja su utvrdila da upravo u graničnom intervalu u kojem se sintetišu LDH sa malim količinama primesa aluminijum-hidroksida, $\text{Al}(\text{OH})_3$, nastaju metastabilni sistemi sa najslabijim interakcijama između gradivnih metala i kiseonika. Veća odstupanja od optimalnog intervala za sintezu jednofaznih LDH dovode do formiranja stabilne $\text{Al}(\text{OH})_3$ faze koja negativno utiče na katalitičku aktivnost. Pretpostavka da će se metodom velike prezasićenosti, HS, dobiti materijali sa više defekata u strukturi, pozitivnih za upotrebu u katalitičkim reakcijama, pokazala se ispravnom. Veća termička stabilnost HS uzoraka, utvrđena termijskom analizom, uz prisustvo metastabilne strukture, dodatno doprinosi katalitičkoj aktivnosti. Defekti u strukturi HS uzoraka, ogledani u nepravilnom pakovanju slojeva tokom sinteze, doprineli su održavanju metastabilnosti i nakon kalcinacije na temperaturi od 500°C , kada se očekuje završetak reakcije termičke razgradnje LDH. Upotreba viših temperatura kalcinisanja vodi ka formiranju stabilnijih struktura nepoželjnih u katalizi.

Razlike u teksturi uzoraka sintetisanih HS i LS metodom, iako ne beznačajne, ipak bitno ne utiču na ponašanje u katalitičkim reakcijama, što potvrđuje da količina i dostupnost aktivnih centara nisu ograničavajući faktor, te da su reakcije ispitivane u kinetičkom režimu. Površinska struktura aktivnih centara intervalentnog gvožđa sličnog magnetitu pokazala je dominantan uticaj na oksido-redukcione procese ključne za odvijanje izabranih katalitičkih reakcija. Utvrđeno je da aktivni centri kod svih ispitivanih mešoviti oksida dobijenih iz LDH imaju relativno jednake jačine, dok razlike u katalitičkom ponašanju potiču od razlika u dostupnosti aktivnih centara, koji su kod uzoraka sintetisanih na granici inkorporacije M(III) jona u matricu LDH, usled strukture sa većim brojem defekata, najdostupniji za reakciju.

Ovaj rad doprineo je razjašnjavanju strukturnih i katalitičkih svojstava sintetičkih Mg-Al-Fe slojevitih hidroksida, naročito u domenu generisanja aktivnih površinskih vrsta gvožđa sa izraženim redukcionim karakteristikama. Takođe je potvrđeno da u reakcijama razgradnje N_2O i redukcije N_2O amonijakom, dominantan uticaj na katalitičko ponašanje imaju redoks karakteristike, kako kod anjonskih tako i kod katjonskih glina, dok specifična površina, kiselost i termičko ponašanje ne utiču značajno na katalitičku aktivnost.

6. LITERATURA

1. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1991**, *11*, 173-301
2. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals*, **1975**, *23*, 369-375
3. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals*, **1980**, *28*, 50-56
4. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals*, **1983**, *31*, 305-311
5. Reichle, W. *Solid States Ionics*, **1986**, *22*, 135-141
6. Reichle, W.T.; Kang, S.Y., Everhardt, D.S. *Journal of Catalysis*, **1986**, *101*, 352-359
7. Reichle, W.T. *Journal of Catalysis*, **1985**, *94*, 547-557
8. Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A. *Reactivity of Solids*, **1988**, *5*, 219-228
9. Carrado, K.A.; Kostapapas, A. *Solid State Ionics*, **1988**, *26*, 77-86
10. Tsuji, M.; Mao, G.; Yoshida, T.; Tamaura, Y. *Journal of Materials Research*, **1993**, *8*, 5, 1137-1142
11. Shen, J.; Kobe, J.M.; Chen, Z.; Dumesic, J.A. *Langmuir*, **1994**, *10*, 3902-3908
12. Kyeong Yun, S.; Pinnavaia, T.J. *Chemistry of Materials*, **1995**, *7*, 348-354
13. Tichit, D.; Das, N.; Coq, B.; Durand, R. *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 1530-1538
14. Bravo-Suarez, J.J.; Paiz-Mozo, E.A.; Oyama, S.T. *Quimica Nova*, **2004**, *27*, 4, 601-614
15. Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K. *Clays and Clay Minerals*, **1995**, *43*, 4, 427-432
16. Olsbye, U.; Akporiaye, D.; Rytter, E.; Ronnekleiv, M.; Tangstad, E. *Applied Catalysis A: General*, **2002**, *224*, 39-49
17. Kovanda, F.; Grygar, T.; Dornicak, V. *Solid State Science*, **2003**, *5*, 1019-1026
18. Hutson, N.D.; Speakmann, S.A.; Payzant, E.A. *Chemistry of Materials*, **2004**, *16*, 21, 4135-4143
19. Inglesias, A.H.; Ferreira, O.P.; Gouveia, D.X.; Souza Filho, A.O.; de Paiva, J.A.C.; Mendes Filho, J.; Alves, O.L. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, *178*, 142-152
20. Belloto, M.; Clause, O.; Lynch, J.; Bayin, D.; Elkaim, E. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 8535-8542
21. Fishel, C.T.; Davis, R.J. *Langmuir*, **1994**, *10*, 159-165
22. Di Cosimo, J.I.; Diez, V.K.; Xu, M.; Inglesia, E.; Apestiguia, C.R. *Journal of Catalysis*, **1998**, *178*, 499-510
23. Dumitriu, E.; Hulea, V.; Chelaru, C.; Catrinescu, C.; Tichit, D.; Durand, R. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *178*, 145-157
24. Prinetto, F.; Ghioti, G.; Durand, R.; Tichit, D. *Journal of Physical Chemistry*, **2000**, *104*, 11117-11126
25. Sanchez Valente, L.; Figueras, F.; Gravelle, M.; Kumbhar, P.; Lopez, J.; Besse, J.-P. *Journal of Catalysis*, **2000**, *189*, 370-381

26. Casenave, S.; Martinez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Cordoneanu, A.; Dumitriu, E. *Thermochimica Acta*, **2001**, 379, 85-93
27. Casenave, S.; Martinez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Dumitriu, E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**, 72, 191-198
28. van Laar, F.M.P.R.; De Vos, D.E.; Pierard, F.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Fiermans, L.; Jakobs, P.A. *Journal of Catalysis*, **2001**, 197, 139-150
29. Stanimirova, T.; Kirov, G. *Applied Clay Science*, **2003**, 22, 295-301
30. Wong, F.; Buchheit, R.G. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, 51, 91-102
31. Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1998**, 41, 53-71
32. Vaccari, A. *Applied Clay Science*, **1999**, 14, 161-198
33. Leroux, F.; Besse, J.-P. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3507-3515
34. Kaneyoshi, M.; Jones, W. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, 9, 805-811
35. Newman, S.; Jones, W. *Supramolecular Organization and Materials Design*, **2002**, 295-331
36. Kannan, S.; Vir Jasra, R. *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, 10, 2311-2314
37. Rives, V.; Ulibarri, M.A.; Montero, A. *Applied Clay Science*, **1995**, 10, 83-93
38. Fernandez, J.M.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F.M.; Rives, V. *Journal of Materials Chemistry*, **1998**, 8, 11, 2507-2514
39. Ge, X.; Li, M.; Shen, J. *Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, 161, 38-44
40. Shen, J.; Guang, B.; Tu, M.; Chen, Y. *Catalysis Today*, **1996**, 30, 77-82
41. Auer, S.M.; Grunwaldt, J.D.; Koeppel, R.A.; Baiker, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 139, 305-313
42. Koch, B. *Hyperfine Interactions*, **1998**, 117, 131-157
43. Genin, J.-M. *Hyperfine Interactions*, **2004**, 156-157, 471-485
44. Genin, J.-M.R.; Aissa, R.; Gehin, A.; Abdelmoula, M.; Benali, O.; Ernstsen, V.; Onanguema, G.; Upadhyay, C.; Ruby, C. *Solid State Science*, **2005**, 7, 545-572
45. Ferreira, O.P.; Alves, O.L.; Gouveia, D.X.; Souza Filho, A.G.; de Paiva, J.A.C.; Mendes Filho J. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 3058-3069
46. Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 47, 275-284
47. Carja, G.; Nakamura, R.; Niiyama, H. *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 236, 91-102
48. Carja, G.; Nakamura, R.; Niiyama, H. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 83, 94-100
49. Chen, Y.Z.; Hwang, C.M.; Liaw, C.W. *Applied Catalysis A*, **1998**, 169, 207-214
50. Narayanan, S.; Krishna, K. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 174, 221-229
51. Basile, F.; Fournasari, G.; Rosetti, V.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **2004**, 91-92, 293-297

52. Arpentinier, P.; Basile, F.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Rosetti, V.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **2005**, *99*, 99-104
53. Lee, K.M.; Lee, W.Y. *Catalysis Letters*, **2002**, *83*, 1-2, 65-70
54. Jiratova, K.; Cuba, P.; Kovanda, F.; Hilaire, L.; Pitchon, V. *Catalysis Today*, **2002**, *76*, 43-53
55. Tsyganok, A.I.; Tsunoda, T.; Hamakawa, S.; Suzuki, K.; Takehira, K.; Hayakawa, T. *Journal of Catalysis*, **2003**, *213*, 191-203
56. Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T. *Catalysis Letters*, **1999**, *62*, 159-167
57. Basile, F.; Campanati, M.; Serwicka, E.; Vaccari, A. *Applied Clay Science*, Editorial, **2001**, 1-2
58. Swamy, C.S.; Kannan, S.; Li, Y.; Armor, J.N.; Braymer, T. *European Patent*, 0 640 379 A1, **1994**, to Air Products and Chemicals, INC
59. Kannan, S.; Swamy, C.S. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1994**, *3*, 109-116
60. Armor, J.N.; Braymer, T.A.; Farris, T.S.; Li, Y.; Petrocelli, F.P.; Weist, E.L.; Kannan, S.; Swamy, C.S. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1996**, *7*, 397-406
61. Kannan, S. *Applied Clay Science*, **1998**, *13*, 347-362
62. Kannan, S.; Swamy, C.S. *Catalysis Today*, **1998**, *53*, 725-757
63. Alini, S.; Basile, F.; Montanari, T.; Vaccari, A. *European Patent*, EP 1 262 224 A1, **2001**, to Radici Chimica Spa
64. Centi, G.; Galli, A.; Montanari, B.; Perathoner, s.; Vaccari, A. *Catal. Today*, **1997**, *35*, 113-120
65. Oi, J.; Obuchi, A.; Bamwenda, G.R.; Ogata, A.; Yagita, H.; Kushiyama, S.; Mizuno, K. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *12*, 277-286
66. Oi, J.; Obuchi, A.; Ogata, A.; Bamwenda, G.R.; Tanaka, R.; Hibino, T.; Kushiyama, S.; *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *13*, 197-203
67. Kapteijn, F.; Rodrigez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1996**, *9*, 25-64
68. Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. *Catalysis Letters*, **1999**, *60*, 133-138
69. Perez-Ramirez, J.; Overeijnder, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, *23*, 59-72
70. Roman-Martinez, M.C.; Kapteijn, F.; Cazorla-Amoros, D.; Perez-Ramirez, J.; Moulijn, J.A. *Applied Catalysis A: General*, **2002**, *225*, 87-100
71. Drago, R.S.; Jurczyk, K.; Kob, N. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *13*, 69-79
72. Dandl, H.; Emig, G. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, *168*, 261-268
73. Chang, K.S.; Song, H.; Park, Y.-S.; Woo, J.-W. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *273*, 223-231
74. Chang, K.S.; Lee, H.-J.; Song, H.; Park, Y.-S.; Woo, J.-W. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *309*, 129-138
75. Obalova, L.; Fila, V. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, *in press*

-
76. Tu, M.; Shen, J.; Chen, Y. *Journal of Solid State Chemistry*, **1997**, *128*, 73-79
 77. Sanchez-Valente, J.; Millet, J.M.M.; Figueras, F.; Fournes, L. *Hyperfine Interactions*, **2000**, *1313*, 43-50
 78. Kumbhar, P.S.; Sanchez-Valente, J.; Millet, J.M.M.; Figueras, F. *Journal of Catalysis*, **2000**, *191*, 467-473
 79. Auer, S.M.; Grunwaldt, J.-D.; Koeppel, R.A.; Baiker, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, *139*, 305-313
 80. Ohishi, Y.; Kawabata, T.; Shishido, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Nomura, K.; Takehira, K. *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *288*, 220-231
 81. Kustowski, P.; Rafalska-Lasocha, A.; Majda, D.; Tomaszewska, D.; Dzimbaj, R. *Solid State Ionics*, **2001**, *141-142*, 237-242
 82. Kustowski, P.; Chmielarz, L.; Rafalska-Lasocha, A.; Dudek, B.; Pattek-Janczyk, A.; Dzimbaj, R. *Catalysis Communications*, **2006**, *7*, 1047-1052
 83. Cool, P.; Vansant, E.F.; Poncelot G.; Schoonheydt R.A. *Handbook of Porous Solids*, (Ed.: Schueth, F., Sing K.S.W., Weinkamp J.), Vol. 2, Wiley- VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **2002**
 84. Rennemann, F. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, GERMANY, **1997**
 85. Bocclair, J.W.; Braterman, P.S. *Chemistry of Materials*, **1999**, *11*, 298-302
 86. Serwicka, E.M.; Bahranowski, K. *Catalysis Today*, **2004**, *90*, 85-92
 87. Hou, X.; Bish, D.L.; Wang, S.-L.; Johnson, C.T.; Kirkpatrick, R.J. *American Mineralogist*, **2003**, *88*, 167-179
 88. Coq, B.; Mauvezin, M.; Dalay, G.; Kieger, S. *Journal of Catalysis*, **2000**, *195*, 298-303
 89. Koegel, M.; Abu-Zied, B.M.; Schwefer, Turek, T. *Catalysis Communications*, **2001**, *2*, 273-276
 90. Guzman-Vargas, A.; Delahay, G.; Coq, B. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, *42*, 369-379
 91. Mauvezin, M.; Delahay, G.; Kisslich, F.; Coq, B.; Kieger, S. *Catalysis Letters*, **1999**, *62*, 41-44
 92. Delahay, G.; Mauvezin, M.; Coq, B.; Kieger, S. *Journal of Catalysis*, **2001**, *202*, 156-162
 93. Delahay, G.; Mauvezin, M.; Guzman-Vargas, A.; Coq, B. *Catalysis Communications*, **2002**, *3*, 385-389
 94. Kameoka, S.; Kita, K.; Takeda, T.; Tnak, S.; Ito, S.; Yuzaki, K.; Miyadera, T.; Kunimori, K. *Catalysis Letters*, **2000**, *69*, 169-173
 95. Nobukawa, T.; Yoshida, M.; Kameoka, S.; Ito, S.-I.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, *108*, 4071-4079
 96. Ackermann, J. Ph.D. thesis, Universität Erlangen, Nürnberg, GERMANY, **2001**
 97. Abello, S.; Perez-Ramirez, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, *in press*

-
98. Sing, K.S.W.; Rouquerol, J. In *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ertl, G.; Knoezinger, H.; Wetkamp, J.; Eds.; ISBN: 3-527-29212-8; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, D, **1997** Vol. 2, pp 427-432
 99. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. In *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press Inc. Ltd LCCCN: 66-29432, London, UK, **1967**, pp 121-182
 100. Hadnađev, M. Diplomski Rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, SRBIJA, **2005**
 101. Blume, M. *Physical Review Letters*, **1965**, *14*, 96-98
 102. Niemantsverdriet, J.W.; van der Kraan, A.M.; Delgass, W.N. *Journal of Catalysis*, **1984**, *89*, 138-147
 103. Burns, R. *Hyperfine Interactions*, **1994**, *91*, 739-745
 104. Kiss, E.E.; Lazić, M.M.; Bošković, G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2004**, *83*, 2, 221-227
 105. Kiss, E.E.; Vulić, T.J.; Bošković, G.C.; Reitzmann, A.F.K.; Lazar, K. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2005**, *85*, 1, 11-19
 106. Kiss, E.E.; Vulić, T.J.; Reitzmann, A.F.K. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2005**, *86*, 2, 233-240

KRATKA BIOGRAFIJA KANDIDATA

Tatjana J. Vulić (rođ. Gelei) rođena je 04.04.1971. u Vrbasu, Srbija. Diplomirala je 1996.god. Hemijsko inženjerstvo na Tehnološkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu sa prosečnom ocenom 9,00. Magistrirala je 2000.god. na Hemijskom inženjerstvu na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu sa prosečnom ocenom 9,83.

Po završetku osnovnih studija radila je dve godine kao istraživač-stipendista Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije, na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, nakon čega se zaposlila na istom fakultetu kao asistent na predmetima Fuzička hemija i Kataliza. Nastavnim radom se bavi od 1998. godine na kursevima iz Fizičke hemije i Katalize, studentima Tehnološkog fakulteta, a od 2003. godine drži eksperimentalne vežbe iz Fizičke hemije, studentima Farmacije, Medicinskog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Učestvovala je na četiri projekta Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

Stručno se usavršavala u inostranstvu tokom 18 meseci (maj 2002.- oktobar 2003.) na Univerzitetu u Karlsruhe-u, Nemačka, kao stipendista DAAD-a u okviru 38-mog internacionalnog seminara za istraživanje i nauku iz oblasti hemijskog inženjerstva i tehničke i fizičke hemije, Karlsruhe, u okviru kojeg je radila na Institutu za hemijsko procesno inženjerstvo, Univerziteta u Karlsruhe-u na području heterogene katalize.

Tatjana Vulić je kao mladi naučnik i prvi autor rada prezentovanog na 13-tom Internacionalnom kongresu iz katalize održanom jula 2004 u Parizu, Francuska, sa nazivom: "Iron Containing Layered Double Hydroxides: Catalyst Precursors for the Oxidations with N₂O", od Internacionalne asocijacije katalitičkih društava dobila nagradu: *Young Scientist Prize of the International Association of Catalysis Societies*.

Profesionalna orijentacija su joj heterogena kataliza, hemijsko inženjerstvo, primenjene i inženjerske hemije, fizička hemija.

Posедуje aktivno znanje engleskog i nemačkog jezika.

Udata je i majka je šestogodišnjeg Aljoše.

RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Naučna saznanja iz ove doktorske disertacije su do sada objavljena u časopisima međunarodnog značaja i saopštena na nekoliko međunarodnih skupova:

Radovi objavljeni u časopisu međunarodnog značaja, R52:

1. Kiss, E.E., **Vulic T.J.**, Boskovic, G.C., Reitzmann A.F.K.: "Decomposition of nitrous oxide on AlFe-PILC catalyst", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, Vol. 86, No.2, 233-240
2. Kiss, E.E., **Vulic T.J.**, Boskovic, G.C., Reitzmann, A.F.K., Lazar, K.: "Influence of OH/metal ratio on the stability of AlFe-PILC catalyst for wet peroxide oxidation of phenol", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, Vol. 85, No.1, 11-19

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini, R54:

1. **Vulić, T.**, Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B.: "Eisenhaltige Doppelhydroxide mit Schichtstruktur: Potentielle Vorläufer für Katalysatoren in N₂O - Zersetzung und – Reduktion", *Wissenschaftliche Abschlussberichte 38. Internationales Seminar, Universitaet Karlsruhe (TH)*, Juli, 2003, 56-65

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu, R72:

1. **Vulić, T.**, Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B.: "Iron Containing Layered Double Hydroxides: Catalyst Precursors for the Oxidations with N₂O", *13th International Congress on Catalysis, Paris, France*, 11-16 July, 2004, Book of Abstracts 1, 146
2. Kiss, E., **Vulić T.**, Bošković, G., Lazić, M., Lazar, K.: "AlFe-Pillared Clay as an Environmental Catalyst", *4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia and Montenegro*, 18-21 July, 2004, Book of Abstracts, Vol.II, 181
3. **Vulić T.**, Reitzmann, A., Hadnadjev, M., Suchorski, Y., Marinković-Nedućin, R., Weiss, H.: "Physico-Chemical Characteristics of Mg-Al-Fe Layered Double Hydroxide Based Catalysts In Correlation to N₂O Abatement", *17th International Conference on Chemical Reactors, Athens-Crete, Greece*, 15-19 May, 2006, Book of Abstracts, 79

Nagrade:

Young Scientist Prize of the International Association of Catalysis Societies, sa 13-tog Internacionalnog kongresa iz katalize održanog 2004.god. u Parizu, Francuska.

SPISAK STRUČNIH RADOVA KANDIDATA**Radovi objavljeni u vodećim časopisima međunarodnog značaja, R51**

1. Šećerov-Sokolović, R., Sokolović, S., Mihajlović, Đ., **Gelei, T.**, Pekarić, N., Šević, S.: "Effect of Pulsed Electromagnetic Field on Crude Oil Rheology", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37, 4828-4834
2. Šećerov-Sokolović, R., **Vulić, T.**, Sokolović, S., Marinković-Nedućin, R.: "Effect of Fibrous Bed Permeability on Steady-State Coalescence", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42 (13), 3098-3102
3. Šećerov Sokolović, R. M.; **Vulić, T. J.**; Sokolović, S. M.: "Effect of Fluid Flow Orientation on the Coalescence of Oil Droplets in Steady-State Bed Coalescers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006; 45(11); 3891-3895

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja, R52

1. Bošković, G., **Vulić, T.**, Kiš, E., Putanov, P.: "Acid Sites in HZSM-5 Upon Copper Exchange by FTIR and DSC Using Ammonia", *Chemical Engineering Technology*, 2001, 24, 269-274
2. Kiss, E., Ranogajac, J., Marinković-Nedućin, R., **Vulić, T.**: "Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over AlFe-Pillared Montmorillonite", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 2003, Vol. 80, No.2, 255-260
3. Kiss, E.E., **Vulic T.J.**, Boskovic, G.C., Reitzmann, A.F.K., Lazar, K.: "Influence of OH/metal ratio on the stability of AlFe-PILC catalyst for wet peroxide oxidation of phenol", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 2005, Vol. 85, No.1, 11-19
4. Kiss, E.E., **Vulic T.J.**, Boskovic, G.C., Reitzmann A.F.K.: "Decomposition of nitrous oxide on AlFe-PILC catalyst", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 2005, Vol. 86, No.2, 233-240

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampan u celini, R54:

1. Kiš, E.E., Marinković-Nedućin, R.P., **Vulić, T.J.**, Ranogajac, J.G.: "Phenol Removal from Water Solutions by AlFe-Pillared Clay Catalysts", *6th International Symposium Interdisciplinary Regional Research Hungary-Romania-Yugoslavia, Novi Sad*, October 2002, 0119

2. **Vulić, T.**, Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B.: "Eisenhaltige Doppelhydroxide mit Schichtstruktur: Potentielle Vorläufer für Katalysatoren in N_2O - Zersetzung und - Reduktion", *Wissenschaftliche Abschlussberichte 38. Internationales Seminar, Universitaet Karlsruhe (TH)*, Juli, 2003, 56-65

Radovi objavljeni u vodećim časopisima nacionalnog značaja, R61

1. Kiš, E.E.; Ranogajac, J.G.; Marinković-Nedućin, R.P.; **Vulić, T.J.**, Mesaroš-Borbelj, A.A.; Oprijan, D.A.: "Intercalation of Metal Oxides into the Structure of Clay Minerals", *Acta Periodica Tehnologica (Faculty of Technology, Novi Sad)*, 2001, 32, 71-78
2. Kiš, E.E.; Ranogajac, J.G.; Marinković-Nedućin, R.P.; Dimić, E.B.; **Vulić, T.J.**: "Soybean Oil Bleaching by Al-Pillared Montmorillonite", *Acta Periodica Tehnologica (Faculty of Technology, Novi Sad)*, 2002, 33, 27-33.

Radovi saopštjeni na skupu nacionalnog značaja štampani u celini, R65

1. Šećerov Sokolović, R., Sokolović, S., Pekarić-Nadž, N., **Gelei, T.**: "Utica j elektromagnetnog polja na reologiju nafte", Yugoslav Assotiation for Oil and Gas '97, Vrnjačka Banja 1997., Proceedings-P1, 163-171
2. Kiš, E., Marinković-Nedućin, R., **Vulić, T.**, Lončarević, V., Čukić, T.: "Odstranjivanje fenola iz vodenih rastvora pomoću pilarnih glina", Yugoslav Assotiation for Oil and Gas 2002, Novi Sad 2002, Proceedings-P2, 189-196

Radovi saopštjeni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu, R72

1. Reitzmann, A., Vulić, T., Kraushaar-Czarnetzki, B.: "Eisenhaltige Doppelhydroxyde mit Schichtstruktur: Katalysatorvorläufer für Oxidationen mit N_2O ?", XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 17.- 19.03.2004., Book of Abstracts
2. **Vulić, T.**, Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B.: "Iron Containing Layered Double Hydroxides: Catalyst Precursors for the Oxidations with N_2O ", 13th International Congress on Catalysis, Paris, 11-16 July, 2004, Book of Abstracts 1, 146
3. Kiss, E., **Vulić T.**, Bošković, G., Lazić, M., Lazar, K.: "AlFe-Pillared Clay as an Environmental Catalyst", 4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, 18-21 July, 2004, Book of Abstracts, Vol.II, 181

Radovi saopštjeni na skupu nacionalnog značaja štampani u izvodu, R73

1. Šećerov Sokolović, R., **Gelei, T.**: "Utica j osobina poroznog sloja na koalescenciju", XXXIX Seminar of Serbian Chemical Society, Belgrade, 15-17.10.1999., Abstracts HI-8p, 39
2. Šećerov Sokolović, R., **Gelei, T.**: "Utica j promene nasipne gustine mlevenog poliuretana na osobine sloja i strujanje tečnosti", XXXIX Seminar of Serbian Chemical Society, Belgrade, 15-17.10.1999., Abstracts HI-SP, 31
3. Marinković-Nedućin, R., Kiš, E., **Vulić, T.**: "Površina i reaktivnost materijala", Triade Synthesis-Structure-Characteristic-Basis of New Material Technology, Serbian Academy of Science and Art, SANU, oral presentation, Belgrade, 16-18.11.1999., Abstracts, 3-4

Odbranjena magistarska teza, R82

Vulić, T.: Utica j permeabilnosti sloja i orijentacije toka fluida na koalescenciju emulzije u poroznom sloju, magistarski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 1999.