

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
Мр Татјане Ј.Вулић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
1. Датум и орган који је именовано комисију 10.11.2006. Наставно-научно веће Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду
2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: 1. Проф др Ерне Киш (председник) , редовни професор, Физичка хемија и катализа, 11.11.1992. Технолошки факултет у Новом Саду 2. Проф.др Радмила Маринковић-Недучин (ментор) , редовни професор, Физичка хемија и катализа, 31.10.1996.Технолошки факултет у Новом Саду 3. Проф.др Александар Николић (члан) , редовни професор, Физичка хемија, 11.01.1990. Природно-математички факултет у Новом Саду
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
1. Име, име једног родитеља, презиме: Татјана, Јене, Вулић
2. Датум рођења, општина, Република: 04.04.1971. Врбас, Србија
3. Датум одбране, место и назив магистарске тезе 07.02.2000. Нови Сад, Утицај пермеабилности слоја и оријентације тока флуида на коалесценцију емулзије у порозном слоју
4. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука Хемијско-технолошке науке, хемијско инжењерство
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Структурна и каталитичка својства синтетичких, термички активираних Mg-Al-Fe ањонских глина
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Навести кратак садржај са назнаком броја страна поглавља, слика, графикона и сл. Докторска дисертација садржи 152 страна, 128 слика, 16 табела, 21 једначину и 106 литературних навода и 6 поглавља: 1. Увод и поставку проблема који дефинише основне циљеве и радну хипотезу; 2. Теоријски део са прегледом до сада објављене литературе у домену структуре и састава слојевитих хидроксида, прегледом метода синтезе и образложењем избора метода синтезе, објашњењем термичке разградње слојевитих хидроксида и настанка мешовитих оксида, као и

основним карактеристикама тако насталих мешовитих оксида, наводима примене термички активираних слојевитих хидроксида са посебним освртом на њихову каталитичку примену и објашњењем избора реакција у којима је испитивана каталитичка активност термички активираних Mg-Al-Fe слојевитих хидроксида;

3. **Експериментални део** у којем су објашњене примењене методе синтезе и карактеризације и слојевитих хидроксида и њихових мешовитих оксида, као и услова и начина одвијања каталитичких тест реакција;
4. **Резултати и дискусија** су подељени у више целина, које објашњавају структуру и карактеристике слојевитих хидроксида, њихову термичку активацију - разградњу на мешовите оксиде и карактеризацију тако насталих оксида у корелацији са каталитичким својствима. Продискутовани су резултати добијени свим примењеним методама карактеризације како слојевитих оксида тако и њихових мешовитих оксида. Детаљно су приказана каталитичка својства и одређени кинетички параметри. Извршено је и поређење каталитичке активности анјонских и модификованих катјонских глина у обе испитиване реакције. Дата су сажета завршна разматрања резултата свих примењених метода карактеризације;
5. **Закључак** обједињује најважнија научна сазнања произашла из испитивања и тумачења резултата ове докторске дисертације;
6. Списак коришћених литературних навода.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод и поставка проблема. У овом делу јасно су наведене полазне претпоставке и објашњени су разлози избора састава материјала потенцијално активног у одабраним каталитичким реакцијама, као и избор реакција отклањања N_2O интересантних у подручју пречишћавања индустријских отпадних гасова.

Теоријски део даје преглед литературе и износи досадашња сазнања из области структуре, састава и метода синтезе слојевитих хидроксида, термичке активације - разградње до мешовитих оксида, карактеристике и примене оваквих мешовитих оксида нарочито у области катализе уз детаљно објашњење одабраних каталитичких реакција и одређивања њихових кинетичких параметара. На овај начин јасно су презентована објављена сазнања из испитиване области коришћена приликом тумачења добијених резултата.

Експериментални део даје детаљна објашњења свих примењених метода синтезе, карактеризације и каталитичког теста и на тај начин омогућава проверу и репродукцију приказаних резултата.

Резултати и дискусија. Редослед приказаних резултата прати ток самог научног истраживања и прегледно и јасно тумачи добије резултате.

- Најпре је приказана кристалографска структура синтетисаних узорака чиме је и потврђена успешна синтеза слојевитих хидроксида и изведене су корелације између метода синтезе, хемијског састава и кристалографске структуре.
- Затим су испитиване термичке карактеристике и утврђен је утицај методе синтезе и хемијског састава на термичку стабилност узорака.
- Објашњен је процес термичке разградње слојевитих хидроксида и настанак мешовитих оксида праћен преко кристалографске структуре и текстуре узорака третираних на различитим температурама на основу чега је и утврђена касније примењивана температура калцинације.
- Приказан је и објашњен ефекат памћења карактеристичан за термички активирани анјонске глине.
- Извршена је анализа кристалографске структуре новонасталих мешовитих оксида добијених термичком разградњом на претходно одабраној температури калцинације и утврђене су корелације између структурних параметара, метода синтезе и хемијског састава.
- Испитана је морфологија слојевитих хидроксида и њихових мешовитих оксида и дате су зависности морфологије од методе синтезе и хемијског састава.
- Утврђен је и објашњен утицај методе синтезе и хемијског састава на текстуру свих мешовитих оксида.
- Одређена је киселост узорака и утврђена је јачина и количина киселих центара у зависности од методе синтезе и хемијског састава.
- Фотоелектронском спектроскопијом, XPS методом, су одређена оксидациона стања присутних

метала у узорцима и способност редукције гвожђа у зависности количине присутног алуминијума.

- Месбауер (*Moessbauer*) анализом су испитиване присутне врсте гвожђа у синтетисаним слојевитим хидроксидима, њиховим мешовитим оксидима и након редукције угљен-моноксидом, чиме је потврђена успешна синтеза слојевитих хидроксида, настанак мешовитих оксида након калцинисања и способност редукције присутног гвожђа.
- Редукционе карактеристике свих узорака који садрже гвожђе испитане су температурно-програмираном редукцијом водоником и утврђене су зависности са методама синтезе и хемијским саставом.
- Испитана је активност термички активираних анјонских глина у реакцији разградње N_2O и утврђен је утицај методе синтезе и хемијског састава као и корелације са осталим карактеристикама узорака (структурним, текстуралним, кисело-базним и редокс карактеристикама). Извршено је и поређење каталитичке активности са комерцијалним зеолитним катализатором.
- Испитана је активност термички активираних анјонских глина у реакцији селективне редукције N_2O амонијаком. Такође су, као и код реакције разградње, приказани утицаји методе синтезе и хемијског састава као и корелације са осталим карактеристикама узорака. Одређени су кинетички параметри реакције и објашњене су перформансе узорака тумачењем њихових физичко-хемијских карактеристика.
- Извршено је поређење каталитичке активности анјонских и модификованих катјонских глина у обе испитиване реакције и потврђен је доминантан утицај редукционих карактеристика код оба испитивана материјала.
- Дата су и завршна разматрања која сумирају најважније закључке добијене из сваког ступња истраживања

Закључак наводи најважнија научна сазнања произашла из ове докторске дисертације и потврђује полазну хипотезу.

Литература. Литературни наводи су јасно и прецизно приказани..

VI ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Рентгеноструктурном анализом, XRD, је утврђено да употреба методе мале презасићености, *LS*, при истом полазном хемијском саставу, омогућава синтезу слојевитих хидроксида уређеније структуре паковања слојева, са већим уделом $M(III)$ јона инкорпорираних у слојеве. Порастом садржаја $M(III)$ јона доводи до смањења кристаличности насталих слојевитих хидроксида, док присуство гвожђа и у малим количинама (5 мол %) смањује кристаличност насталих слојевитих хидроксида. Mg-Fe узорци имају већу вредности међураванског растојања од Mg-Al i Mg-Al-Fe узорака са истим садржајем $M(III)$ јона због мањег садржаја међуслојне воде, последично мањег броја водоничних веза и слабљења привлачних сила између слојева хидроксида. И код мешовитих оксида насталих из слојевитих хидроксида, *XRD* анализа је потврдила да присуство гвожђа и пораст садржаја $M(III)$ јона доводи до смањења кристаличности.

Термијска анализа је показала да метода велике презасићености, *HS*, омогућује синтезу термички стабилнијих слојевитих хидроксида у поређењу са узорцима синтетисаним *LS* методом. Такође је утврђено да присуство гвожђа смањује садржај међуслојне воде и број водоничних веза између воде, анјона и хидроксилних група слојева, снижава температуру разградње и смањује термичку стабилност слојевитих хидроксида.

Мешовити оксиди настали термичком разградњом слојевитих хидроксида задржавају **морфологију** почетних слојевитих хидроксида. Узорци синтетисани *HS* методом имају велики број агломерата малих честица чија се финија структура назире при већим увећањима, док узорци синтетисани *LS* методом имају мањи број агломерата великих, плочастих честица спојених по ивицама под различитим угловима. Код узорака синтетисаних *LS* методом са одступањем од оптималног опсега за синтезу слојевитих хидроксида долази до смањења честица, као и до смањења величине агрегата честица, јер јони алуминијума представљају центре нуклеације приликом таложења и проузрокују формирање честица мањих димензија.

Текстура. Са порастом садржаја $M(III)$ јона расте генерално и специфична површина, мења се расподела величина пора, удео мањих мезопора се повећава док се средња вредност пречника већих мезопора смањује. Много мања специфична површина Mg-Fe узорака у поређењу са Mg-Al i

Mg-Al-Fe узорцима проузрокована је мањом количином присутне међуслојне воде. Врста M(III) јона не утиче на облик адсорпционе изотерме и хистерезисне петље, већ на њих утичу метода синтезе и садржај M(III) јона, међутим врста M(III) јона утиче на величину специфичне површине након термичког третмана: мале количине гвожђа код Mg-Al-Fe узорака доводе до благог повећања специфичне површине, док веће количине гвожђа код Mg-Fe узорака доводе до значајног смањења специфичне површине. Попуњавање пора при нижим релативним притисцима не зависи од методе синтезе, што се огледа и у веома сличним вредностима специфичне површине узорака истог хемијског састава синтетисаних различитим методама. Изузетак су узорци са $x = 0,5$ код којих постоји и разлика у фазном саставу зависно од методе синтезе. У областима релативних притисака при којима долази до вишеслојне адсорпције и кондензације у порама, уочавају се значајне разлике у зависности од методе синтезе, нарочито приликом пражења пора током десорпције, а највеће разлике се запажају код вишефазних узорака.

Кисело-базне карактеристике. Узорци синтетисани *HS* методом имају киселе центре приближно исте јачине независно од хемијског састава. Узорци синтетисани *LS* методом имају киселе центре веће јачине од узорака синтетисаних *HS* методом. Са порастом садржаја M(III) јона код једнофазних слојевитих хидроксида долази до повећања јачине киселих центара док вишефазни узорци синтетисани *LS* методом са $x = 0,7$ имају центре мање јачине од узорака са $x = 0,5$. Количина киселих центара расте код свих узорака са порастом садржаја M(III) јона, при чему једнофазни *HS* узорци имају већу количину киселих центара од *LS* узорака, док вишефазних *HS* узорци имају скоро исту количину киселих центара као и *LS* узорци са истим садржајем M(III) јона. Утврђено је да присуство гвожђа смањује киселост мешовитих оксида. Mg-Fe узорци имају најмању јачину и количину киселих центара. Mg-Fe узорци добијени термичком разградњом слојевитих хидроксида, услед постојања Луисових (*Lewis*) киселих центара и на Mg^{2+} катјонима, имају значајно већу и јачину и количину киселих центара од механичке смеше магнезијум-оксида и алуминијум-оксида

XPS анализом је код свих Mg-Al-Fe узорака потврђено присуство Al^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} јона окружених кисеоником што потврђује формирање мешовитих Mg-Al-Fe оксида након термичке разградње слојевитих хидроксида. Показано је да са повећањем садржаја алуминијума долази до пораста степена редукције гвожђа, док одсуство алуминијума код Mg-Fe узорка отежава редукцију гвожђа у поређењу са Mg-Al-Fe узорцима.

Месбауер анализом је код Mg-Al-Fe и Mg-Fe слојевитих хидроксида са $x = 0,3$ регистровано присуство само Fe^{3+} врста лоцираних унутар слојева док је код узорака са $x = 0,5$ утврђено присуство две различите Fe^{3+} врсте: једне унутар слојева, октаедарске координације и друге изван слојева или у међуслојевима, а код узорка синтетисаног *HS* методом $x = 0,5$ регистрована је и трећа интервалентна врста гвожђа $Fe^{(2;3)+}$, слична магнетиту, тетраедарске координације. Код свих мешовитих оксида регистроване су две различите Fe^{3+} врсте, октаедарске и тетраедарске координације, и једна интервалентна врсту $Fe^{(2;3)+}$, а након редукције са CO запажају се две координације редукваног Fe^{2+} , што је у складу са два типа координације Fe^{3+} јона присутних након калцинације

Температурно-програмираном редукцијом, је утврђено да алуминијум присутан унутар слојева хидроксида интензивира интеракције између металних јона и кисеоника у мешовитом оксиду и отежава редукцију гвожђа, док алуминијум присутан изван матрице слојевитих хидроксида, у случају узорака са додатном бајеритном фазом, олакшава редукцију гвожђа. Одступање од оптималног опсега за синтезу једнофазних слојевитих хидроксида проузрокује настанак више дефеката и додатних фаза и на тај начин слаби везе између металних јона и кисеоника, због тога узорци са $x = 0,5$ имају најслабије интеракције између различитих металних јона и кисеоника те код њих најлакше долази до редукције гвожђа. Код Mg-Fe узорака *HS* метода синтезе омогућује стварање Mg-Fe оксида код којих су интеракције гвожђа са кисеоником слабије те до редукције долази на нижим температурама у поређењу са *LS* узорцима.

Каталитичка разградња N_2O . Утврђено је да пораст садржаја гвожђа повећава конверзију и потврђује пресудну улогу гвожђа у каталитичком акту. Боље перформансе Mg-Fe узорка синтетисаног *LS* методом у поређењу са *HS* узорком објашњавају се његовим редукционим карактеристикама потврђеним и садржајем веће количином интервалентне $Fe^{(2;3)+}$ врсте регистроване Месбауер анализом.

Каталитичка селективна редукција N_2O амонијаком. Запажен је пораст активности у поређењу са реакцијом разградње N_2O . И код ове реакције, пресудна улога гвожђа је потврђена већом активношћу узорака са већим садржајем гвожђа. Разлике у серији Mg-Al-Fe узорака са различитим садржајем M(III) јона могу се доминантно повезати са разликама у редокс карактеристикама. Специфична површина, киселост и термичко понашање, не утичу значајно на каталитичку активност Mg-Al-Fe узорака. Присуство мање количине додатне бајеритне фазе (у случају узорка синтетисаног *HS* методом са $x = 0,5$) додатно дестабилизује структуру и позитивно утиче на активност, док присуство веће количине бајерита (узорци са $x = 0,7$) има негативан ефекат. Иако Mg-Fe узорци (30%Fe) имају шест пута већи садржај гвожђа у поређењу са Mg-Al-Fe узорцима (5%Fe) њихова активност није шест пута већа због њихове стабилне структуре синтетисане у оптималном опсегу добијања једнофазних слојевитих хидроксида. Активни центри су код свих мешовитих оксида добијених из слојевитих хидроксида релативно једнаке јачине, док разлика у каталитичком понашању потиче од доступности активних центара. Утврђено је да велики степени конверзије Mg-Fe узорака потичу од најмањих енергија активације ових узорака, док велики степен конверзије узорака са $x = 0,5$ који имају највеће енергије активације, може да се објасни много већим фактором учестаности код ових узорака.

Поређење каталитичке активности анјонских и катјонских глина. У реакцији разградње N_2O активност AlFe-PILC, модификованих катјонских глина, зависи од садржаја гвожђа и мања је од активности мешовитих оксида Mg-Fe са већим садржајем гвожђа, а већа него код мешовитих оксида Mg-Al-Fe са мањим садржајем Fe. Присуство гвожђа изван матрице AlFe-PILC, као и код слојевитих хидроксида, позитивно утиче на активност узорака. Такође, као и код слојевитих хидроксида, доминантан утицај на каталитичку активност AlFe-PILC имају редокс карактеристике. У присуству амонијака као редукционог средства активност AlFe пиларних катјонских глина се такође повећава, али постоје веома мале разлике у понашању између две AlFe-PILC са различитим OH/метал односом, највероватније зато што у присуству амонијака лакше долази до редукције гвожђа које се налази на површини пилара. Степен конверзије N_2O током реакције редукције N_2O амонијаком је код AlFe-PILC скоро једнак као и код Mg-Fe мешовитог оксида који има већи садржај гвожђа, највероватније због лакше доступности гвожђа које се код AlFe-PILC налази на пиларима.

VII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Резултати су приказани јасно и прегледно у виду графичких зависности и табеларних података. Вршена су поређења узорака према методи синтезе и према хемијском саставу. Утврђене су корелације између различитих карактеристика узорака коришћењем комплементарних метода карактеризације. Тумачење резултата је студиозно и детаљно уз поређења са сазнањима објављеним за материјале сличног хемијског састава. Донесени су и нови закључци који су поткрепљени резултатима добијеним употребом различитим метода.

VIII КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме и садржи све битне елементе једног оваквог рада.

Оригиналан допринос науци ове докторске дисертације огледа се у свеобухватности истраживања у домену синтезе, карактеризације и примене нових недовољно испитиваних материјала.

Испитивани су комплексни вишефазни системи слојевитих хидроксида о којима нема литературних података и потврђена је хипотеза да током синтезе, у условима при којима настају вишефазни системи са највећим уделом фазе Mg-Al-Fe слојевитих хидроксида и примесама алуминијум-хидроксида, долази до образовања метастабилних система чијом термичком разградњом настају мешовити оксиди активни у каталитичким реакцијама отклањања азот(I)-оксида. За одвијање испитиваних каталитичких реакција веома је важна природа површинских врста гвожђа, о чему за овакве системе нема довољно података, па је разјашњавањем природе гвожђа као активног центра овај рад допринео познавању структуре Mg-Al-Fe слојевитих хидроксида. Утврђено је да разлике у текстури, киселости и морфологији узорака синтетисаних различитим методама не утичу битно на каталитичку активност, већ на активност доминантно

утичу редукционе карактеристике, нарочито површинска структура активних центара интервалентног гвожђа сличног магнетиту. Показано је да каталитички активни центри код свих испитиваних мешовитих оксида добијених из слојевитих хидроксида имају релативно једнаке јачине, а разлике у каталитичком понашању потичу од разлика у доступности активних центара, који су код узорака синтетисаних на граници инкорпорације М(II) јона у матрицу слојевитих хидроксида, услед структуре са већим бројем дефеката, најдоступнији за реакцију.

Овај рад допринео је разјашњавању структурних и каталитичких својстава синтетичких Mg-Al-Fe слојевитих хидроксида, нарочито у домену генерисања активних површинских врста гвожђа са израженим редукционим карактеристикама. Такође је потврђено да у реакцијама разградње N_2O и редукције N_2O амонијаком, доминантан утицај на каталитичко понашање имају редокс карактеристике, како код анјонских тако и код катјонских глина, док специфична површина, киселост и термичко понашање не утичу значајно на каталитичку активност.

Недостаци дисертације нису уочени.

IX ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, комисија са задовољством констатује да је докторска дисертација мр Татјане Вулић у потпуности остварила постављене циљеве истраживања, као свеобухватан истраживачки рад у подручју нових материјала широког подручја примене. Аналитички приступ проблему, изузетно познавање како теоријских поставки тако и експерименталних техника, примена савремених инструменталних метода и детаљан увид у друга сазнања објављена у литератури само су неке карактеристике овог изузетног рада. Дисертација је дала значајан допринос у упознавању корелације између методе синтезе, карактеристика материјала и њихове каталитичке активности као основе за добијање материјала пројектованих карактеристика. Резултати истраживања дају значајан допринос научним сазнањима о специфичним нано-материјалима какви су термички активирани слојевити хидроксида, битним за даља унапређења ових нових материјала и за њихову примену како у катализи тако и у другим областима.

Полазећи од позитивне оцене докторске дисертације мр Татјане Вулић, Комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета и Наставно-научном већу Универзитета у Новом Саду да одобри одбрану овог рада.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ:

Нови Сад, 13.11.2006. године