

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS INSTITUTAS

KRISTINA KLEMKAITĖ-RAMANAUSKĖ

Mg/Al, Co/Mg/Al IR Ni/Mg/Al SLUOKSNIUOTŲ DVIKUBŲ HIDROKSIDŲ SINTEZĖ,
MODIFIKAVIMAS IR APIBŪDINIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2007-2012 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P) ;
(2007-2009 m.);

prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P)
(2009-2011 m.).

Konsultantas:

dr. Alexander Khinsky (Amiagus, UAB Nortas).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas:

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

doc. dr. Virgaudas Kubilius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas,
fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos
mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

doc. dr. Eugenijus Valatka (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai,
chemijos inžinerija – 05T).

Oponentai:

dr. Valentin Antonovič (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija – 08T);

prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija –
03P)

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2012 m.
gruodžio mėn. 14 d. 16 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos
auditorijoje. Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2012 m. lapkričio __ d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY INSTITUTE OF
CHEMISTRY

KRISTINA KLEMKAITĖ-RAMANAUSKĖ

SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF Mg/Al, Co/Mg/Al
AND Ni/Mg/Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Summary of doctoral dissertation
Physical Sciences, Chemistry (03P)

Vilnius, 2012

The dissertation was carried out at the Vilnius University in the period of 2007-2012.

Scientific supervisors:

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03P) (2007-2009);

Prof. Dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03P) (2009-2011).

Consultant:

Dr. Alexander Khinsky (Amiagus, Norta Ltd.).

The defence council:

Chairman:

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P).

Members:

Doc. Dr. Virgaudas Kubilius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. Habil. Dr. Eugenijus Norkus (Center for Physical Sciences and Technology, Institute of Chemistry, Physical Sciences, Chemistry – 03 P);

Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T);

Doc. Dr. Eugenijus Valatka (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering – 05T);

Opponents:

Dr. Valentin Antonovič (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering - 08 T);

Prof. Habil. Dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

The dissertation will be defended at the public meeting of the council on the December 14th, 2012 at 4 p.m. at the Auditorium of Inorganic Chemistry at the Faculty of Chemistry of Vilnius University. Address: Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on the ___ of November 2012.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University.

IVADAS

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) arba dar kitaip vadinami hidrotalcito tipo junginiai yra sudaryti iš brusito ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) kristalinės struktūros sluoksnių. SDH apibūdina bendra formulė $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x} \text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kuri susideda iš teigiamą krūvį turinčių hidroksidinių sluoksnių $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x} \text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, neigiamo krūvio anijonų $(\text{A}^{m-})_{x/m}$ ir vandens molekulių tarpsluoksniuose. Didelę įvairovę SDH, pasižyminčių skirtingomis savybėmis, galima gauti keičiant juose katijonus ir/ar anijonus. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai gali būti panaudoti optimizuojant katalizinius procesus, kai norima pakeisti skystus katalizatorius (rūgštis ar bazes) į kietąsias, mažiau kenksmingas aplinkai medžiagas. Be to, šių medžiagų cheminės sudėties įvairovė, kontroliuojamos savybės, santykinai neaukšta gavimo kaina leidžia juos sėkmingai panaudoti ne tik kataliziniuose procesuose, bet ir adsorbentais ar jonitais.

Įvairios cheminės sudėties SDH pasižymi sluoksniuota struktūra, kuri dalinai suyra juos kaitinant. Aukštesnėse temperatūrose iš jų susidaro mišrūs metalų oksidai. Šie oksidai gali būti panaudojami katalizatoriais oksidavimo, hidrinimo ar dehidrinimo reakcijose. Katalizatoriaus savybės labai priklauso nuo katijono, esančio sluoksniuose, prigimties bei savitojo paviršiaus ploto. Stengiamasi gauti didelius savituosius paviršiaus plotus turinčius SDH bei jų kaitinimo produktus - oksidus.

Šiame darbe rezultatų palyginimui buvo sintetinamas panašiausias į gamtoje randamą hidrotalcitą SDH, turintis savo sudėtyje Mg ir Al katijonus. Taip pat buvo susintetinti ir ištirti pereinamuosius metalus nikelį ar kobaltą turintys sluoksniuoti dvigubi hidroksidai. SDH su kobaltu yra tinkami katalizatoriams, kurie naudojami NO šalinimui variklių išmetamosiose dujose, gauti. SDH su nikeliumi buvo pasirinkti dėl galimybės juos panaudoti gazifikacijos, dalinės oksidacijos ar riformingo vandens garais procesuose.

Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al sluoksniuoti dvigubi hidroksidai buvo susintetinti bendro nusodinimo esant mažoms koncentracijoms metodu. Ištirtas susintetintų SDH terminio skilimo mechanizmas bei mišrių oksidų susidarymas. Pirmą kartą SDH reformavimui panaudotas vandeninis magnio nitrato tirpalas. Tirta reformavimui panaudojamų medžiagų įtaka ne tik SDH ir oksidų sudėčiai, bet ir morfologijai. Galimybė kontroliuoti ir pagerinti

SDH medžiagų paviršiaus bei katalizines savybes yra šio tiriamojo darbo pagrindinis naujumas bei originalumas.

Darbo tikslas

Šios daktaro disertacijos pagrindiniai tikslas buvo bendrojo nusodinimo metodu susintetinti trijų pasirinktų sudėčių sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, juos termiškai suskaidyti, reformuoti ir ištirti gautų junginių katalizines savybes. Norint įgyvendinti šiuos tikslus, buvo išskelti konkretūs darbo uždaviniai:

- Bendrojo nusodinimo esant mažoms koncentracijoms metodu susintetinti Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al sluoksniuotus dvigubus hidroksidus.
- Ištirti susintetintų SDH terminio skilimo mechanizmus bei mišrių oksidų susidarymą.
- Reformuoti mišrius oksidus įvairiais vandeniniais tirpalais ir gauti sluoksniuotas struktūras.
- Ištirti reformuotų SDH praktinio panaudojimo galimybes.

Ginamieji teiginiai

- Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al sluoksniuoti dvigubi hidroksidai susintetinami naudojant bendro nusodinimo esant mažoms koncentracijoms metodą. Gautieji SDH lengvai termiškai suskaidomi iki mišrių oksidų. Naudojant reformavimo metodą vandenyje ir magnio nitrato tirpale iš oksidų gaunami SDH.
- Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai, magnį dalinai pakeitus kobaltu ar nikelio, sėkmingai susintetinami tomis pačiomis preparatyvinėmis sąlygomis. Tačiau šiuos metalus turinčių SDH terminis skilimas ir reformavimas vyksta skirtingai nei Mg/Al.
- Reformuojant mišrius oksidus magnio nitrato tirpale stebimas katijonų sudėties pakitimas.
- Suskaidytų SDH bei reformuotų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų kristalų dydis ir morfologija priklauso nuo reformavimo temperatūros bei naudojamos terpės.

1. EKSPERIMENTO METODIKA

1.1. MEDŽIAGOS

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai sintetinti pradinėmis medžiagomis naudojant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , NaHCO_3 . Ruošiant katalizatorius, gazifikacijos metu susidariusioms dujoms valyti naudotas $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tyrimams naudotos >99% švarumo dujos. Dervos imituotos, sumaišius 90 % tolueno ir 10 % naftaleno. Visuose eksperimentuose naudotas dejonizuotas vanduo.

1.2. SINTEZĖ IR MODIFIKAVIMAS

1.2.1. *Mg/Al SDH*

Magnio - aliuminio sluoksniuotas dvigubas hidroksidas susintetintas bendrojo nusodinimo esant mažoms koncentracijoms metodu. Vieno molio magnio ir aliuminio nitratų tirpalai santykiu 3:1 lėtai lašinami maišant į tirpalą paruošta naudojant $\text{NaHCO}_3:\text{NaOH}$ (1:2). Gautas gelis 6 h maišomas 80 °C temperatūroje. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir džiovinamos kambario temperatūroje (medžiaga pavadinta Mg/Al). Mišrių metalų oksidai gauti, Mg/Al iškaitinus 3 h 650 °C temperatūroje (Mg/Al_{65}). Reformavimas atliktas 2 g mišrių oksidų maišant 6 h 40 mL vandens (pH ≈ 6) 20 °C temperatūroje ($\text{Mg}/\text{Al}_{\text{W}20}$). Sluoksniuotos struktūros atstatymas 1 mol L⁻¹ magnio nitrato tirpale atliktas tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir vandenyje, tik pH ≈ 3.7 ($\text{Mg}/\text{Al}_{\text{N}20}$). Reformavimas buvo atliktas ir 80 °C temperatūroje. Gautos medžiagos pavadintos $\text{Mg}/\text{Al}_{\text{W}80}$ ir $\text{Mg}/\text{Al}_{\text{N}80}$.

1.2.2. *Co/Mg/Al SDH ir Ni/Mg/Al SDH*

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai su kobaltu ar nikeliumu susintetinti kaip ir Mg/Al SDH, tik 15% 1 mol L⁻¹ magnio nitrato tirpalo pakeičiama 1 mol L⁻¹ kobalto nitrato arba nikelio nitrato tirpalais. Gautieji pavyzdžiai pavadinti atitinkamai Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al. Iškaitinus $\text{Co}/\text{Mg}/\text{Al}_{65}$ ir $\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}_{65}$ 650 °C temperatūroje, mišrieji oksidai reformuoti 6 h vandenyje bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tirpale 20 ir 80 °C temperatūrose. Gauti junginiai su kobaltu įvardinti

Co/Mg/Al_{W20}, Co/Mg/Al_{W80}, Co/Mg/Al_{N20}, Co/Mg/Al_{N80}, o turintys nikelį - Ni/Mg/Al_{W20}, Ni/Mg/Al_{W80}, Ni/Mg/Al_{N20}, Ni/Mg/Al_{N80}.

Du sluoksniuoti dvigubi hidroksidai su kobaltu pasirinkti tirti jų aktyvumą NO_x pašalinimo reakcijose. Pirmasis katalizatorius Co1 gautas Co/Mg/Al pavyzdį iškaitinus 3 h 650 °C temperatūroje ir paliekant jį kambario temperatūroje. Antrasis katalizatorius Co2 buvo tirtas iš karto po kaitinimo norint išvengti reformavimosi galimybės.

Katalizatoriai gazifikacijos dujų valymui gauti naudojantis UAB Nortos technologija. Mg/Al SDH užsodinamas ant gipsito ir kaitinamas 5 h 650 arba 850 °C temperatūrose. Reformavimas atliekamas išlaikant medžiagą 45 min 1 mol L⁻¹ nikelio nitrato tirpale. Įvedus nikelį, medžiagos kaitinamos 850 °C temperatūroje. Gauti pavyzdžiai įvardinami Ni1 (kaitinimo temperatūra 650 °C) ir Ni2 (kaitinimo temperatūra 850 °C).

1.3. TYRIMO METODAI

Susintetintų, suskaidytų ir reformuotų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų Rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta difraktometru DRON-6 (Cu K α spinduliuotė ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$), detektoriaus judėjimo žingsnis – 0.02° 2 θ ir intensyvumas matuotas žingsnyje – 0.5 s). Silicis panaudotas kaip etaloninis pavyzdys. Romboedrinės struktūros gardelės parametrai c ir a nustatyti panaudojant (003), (006) ir (110) difrakcinius maksimumus ir žinant, kad $a = 2d(110)$, $c = 3/2 [d(003)+2d(006)]$. Kristalitų dydžiai paskaičiuoti remiantis Debye-Scherrer formule ($D = 0.89\lambda/(\beta(\theta)\cos\theta)$), čia D yra kristalito dydis, λ – naudojamos spinduliuotės bangos ilgis, $\beta(\theta)$ – juostos plotis ties puse aukščio (FWHM). Termogravimetrinė (TG), diferencinė termogravimetrinė (DTG) ir diferencinė skenuojančioji kalorimetrija (DSK) atliktos Netzsch “STA 409 PC Luxx” aparatu. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C min⁻¹. Metalų kiekiai tirtuose junginiuose nustatyti Rentgeno spindulių fluorescencine analize (XRF; Spectro Analytical Instrument GmbH&Co.KG). Tirtų elementų santykiniai standartiniai nuokrypiai: Mg – 1,54%; Al – 1,42%; Co – 3,7% ir Ni – 2,4%. SDH pavyzdžių morfologija buvo tiriama skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) EVO 50 EP, Carl Zeiss SMT AG.

Pavyzdžių savitojo paviršiaus plotas, porų tūris ir porų dydžio pasiskirstymas apskaičiuoti naudojant Brunauer–Emmet–Teller (BET) ir Barret-Joyner-Halenda (BJH) formules. Pavyzdžiai tirti Micromeritics ASAP 2010 ir Quantachrome Autosorb-1C prietaisais.

1.4. KATALIZINIAI TYRIMAI

Azoto oksidų pašalinimo reakcijose 1 g katalizatoriaus buvo patalpintas į reaktorių ir laikomas 1 h 450 °C temperatūroje leidžiant N₂ ir 30 min. H₂. Pasiėkus norimą temperatūrą 650 ml min⁻¹ greičiu leidžiama NO, C₃H₈, O₂ ir N₂. Nustatomas srauto greitis 20.000 h⁻¹, ir imituojami dujų, išeinančių iš vidaus degimo variklių, 7 ciklai: (i) liesos sąlygos 120 s: 13% O₂, 530 ppm NO_x, 50 ppm C₃H₈, N₂ balansas; (ii) riebios sąlygos 60 s: 8% O₂, 530 ppm NO_x, 700 ppm C₃H₈, N₂ balansas. Išeinantys NO_x analizuojami Rosemount 951A su chemiliuminescenciniu detektoriumi.

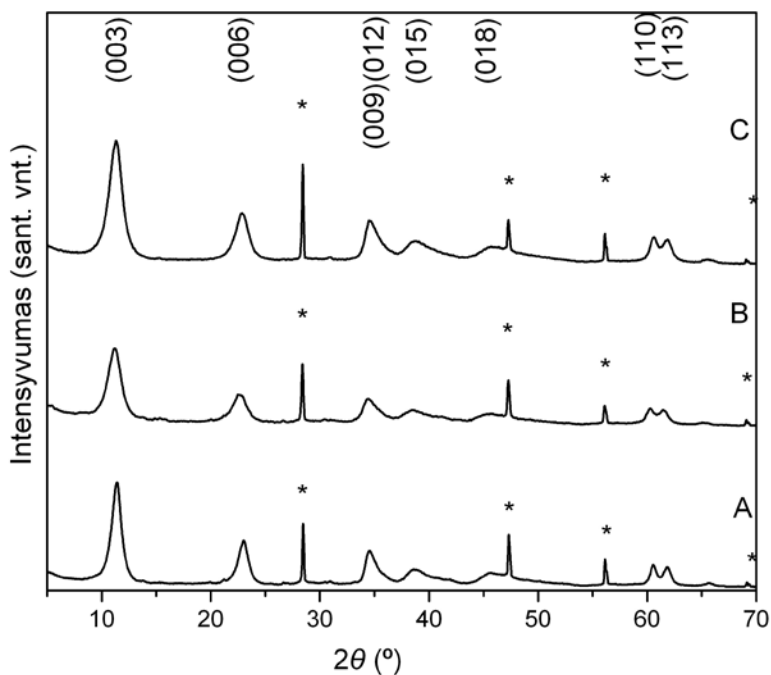
Sintetinėse gazifikacijos dujose esamų dervų, amoniako ir metano skaidymui skirti katalizatoriai (0.1 g 225–300 μm dydžio atsijoti milteliai) tirti esant atmosferiniam slėgiui kvarciniame reaktoriuje: (i) prieš atliekant katalizinius tyrimus mėginiai buvo redukuojami leidžiant 20 % H₂/N₂ dujas, keliant temperatūrą iki 800 °C 5 °C min⁻¹ greičiu ir išlaikant 1h; (ii) mėginiai buvo bandomi be redukavimo. Testai atlikti prie 700 °C ir 900 °C. Dujų padavimo greitis - 1 dm³ min⁻¹ (NTP) , o srauto greitis 27,000 h⁻¹. Norint išvengti kondensacijos visi dujotiekiai pašildyti iki 200 °C. Tyrimams naudotų sintetinių dujų sudėtis (tūrio %): 12,5 CO, 15,0 CO₂, 11,0 H₂, 6,0 CH₄, 1,0 C₂H₄, 0,5 NH₃ (azoto dujose), 3,4 O₂, 50,6 N₂. Taip pat sudėtyje buvo 15 g m_N⁻³ pasidarytų dervų ir 110 g m_N⁻³ H₂O. Katalizatoriai tirti neįvedus H₂S į dujų mišinį ir įvedus 100 ppm.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. SDH SINTEZĖ IR XRD CHARAKTERIZAVIMAS

Trys sluoksniuoti dvigubi hidroksidai Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al buvo sėkmingai susintetinti bendro nusodinimo esant mažos koncentracijoms metodu. Tą akivaizdžiai patvirtina XRD analizės rezultatai (1 pav.). Intensyvūs ir siauri difrakciniai atspindžiai (003)

ir (006) matyti prie mažų 2θ kampų (11-23 °), o platūs asimetriniai atspindžiai - prie didesnių 2θ verčių (34-66 °). Taigi, šie rezultatai leidžia teigti, kad galima susintetinti pasirinktos sudėties sluoksniuotus dvigubus hidroksidus su Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} ir Al^{3+} katijonais. Nustatyti kristalinių gardelių parametrai c ir a yra pateikti 1 lentelėje.



1 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksido, gautų bendru nusodinimo metodu, difraktogramos: A – Mg/Al; B – Co/Mg/Al; C – Ni/Mg/Al. Žvaigždutės žymi Si kristalo difrakcines smailes.

1 lentelė. Susintetintų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų kristalografiniai duomenys ir kristalitų dydžiai.

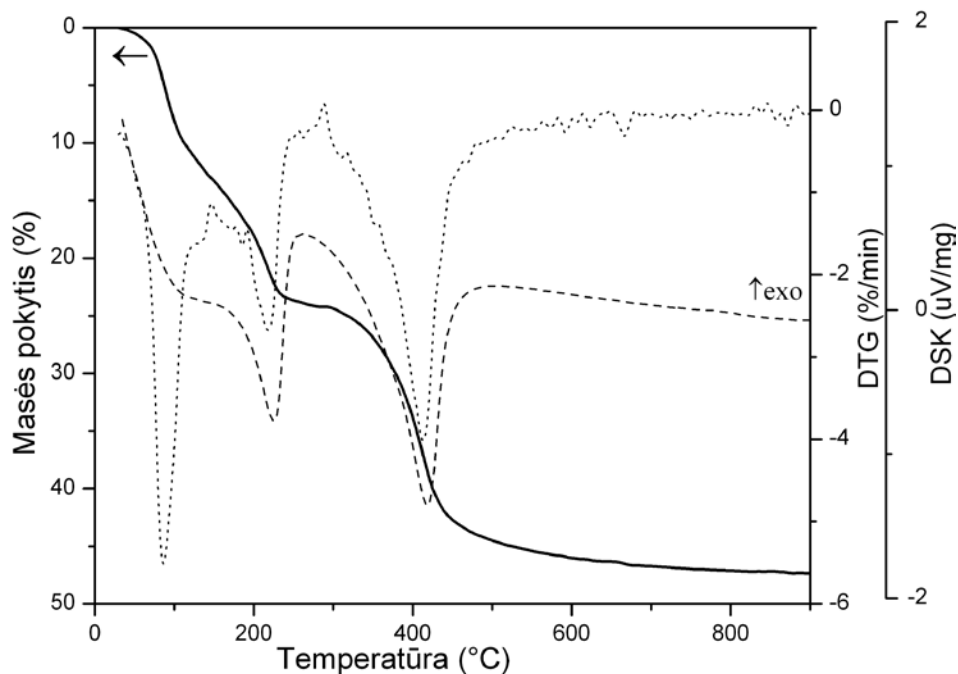
Mėginys	Gardelės parametrai						Kristalitų dydis	
	d_{003}	d_{006}	d_{110}	(Å)		(Å)		
	(Å)	(Å)	(Å)	c	a	(003)	(110)	
Mg/Al	7,77	3,86	1,53	23,25	3,06	91	111	
Co/Mg/Al	7,93	3,92	1,53	23,59	3,07	61	83	
Ni/Mg/Al	7,87	3,89	1,53	23,40	3,05	64	85	

Parametras c labiausiai priklauso nuo tarp sluoksnių, kurio dydį apsprendžia vandens kiekis, anijonų kiekis, dydis, orientacija ir krūvis jame, o parametras a priklauso nuo katijonas-katijonas atstumo brusito tipo sluoksniuose. Yra žinoma, kad hidrotalcito, tarp sluoksniuose turinčio karbonatą, d_{003} yra lygus 7,8 Å. Kaip matome, susintetintų SDH gardelių parametrai yra labai panašūs. Įvedus į SDH pereinamuosius metalus, stebimas aiškus kristalitų dydžio sumažėjimas.

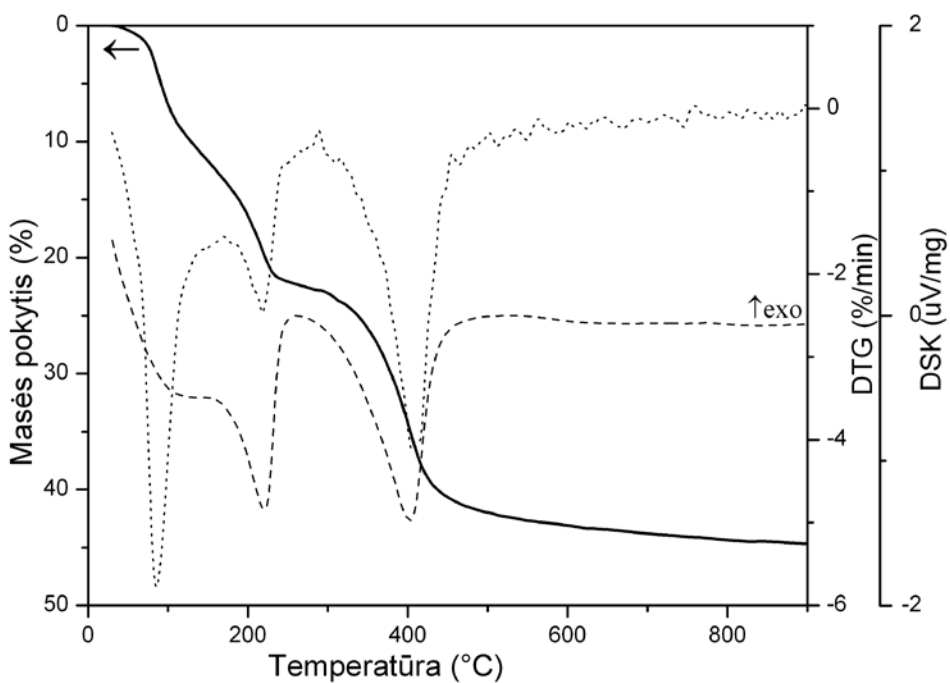
Norint nustatyti skirtumus tarp nominalių ir eksperimentiškai gautų medžiagų sudėčių, susintetintų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų cheminės sudėties buvo nustatomos Rentgeno spinduliuotės fluorescencine analize. Anijonų kiekis paskaičiuotas pagal M^{II}/M^{III} santykį ir manant, kad tik karbonato anijonas yra galimas tarp sluoksniuose. Vandens kiekis paskaičiuotas iš TG analizės duomenų. Nustatytos šios SDH formulės: Mg/Al - $[Mg_{0,77}Al_{0,23}(OH)_2](CO_3)_{0,115} H_2O$, Co/Mg/Al - $[Mg_{0,62}Co_{0,12}Al_{0,26}(OH)_2](CO_3)_{0,13} 0,91H_2O$ ir Ni/Mg/Al - $[Mg_{0,65}Ni_{0,11}Al_{0,24}(OH)_2](CO_3)_{0,12} 1,14H_2O$. Eksperimentiškai nustatytos SDH sudėtys yra labai artimos nominalioms, tačiau aliuminio kiekis yra šiek tiek mažesnis.

2.2. SDH TERMINĖ ANALIZĖ

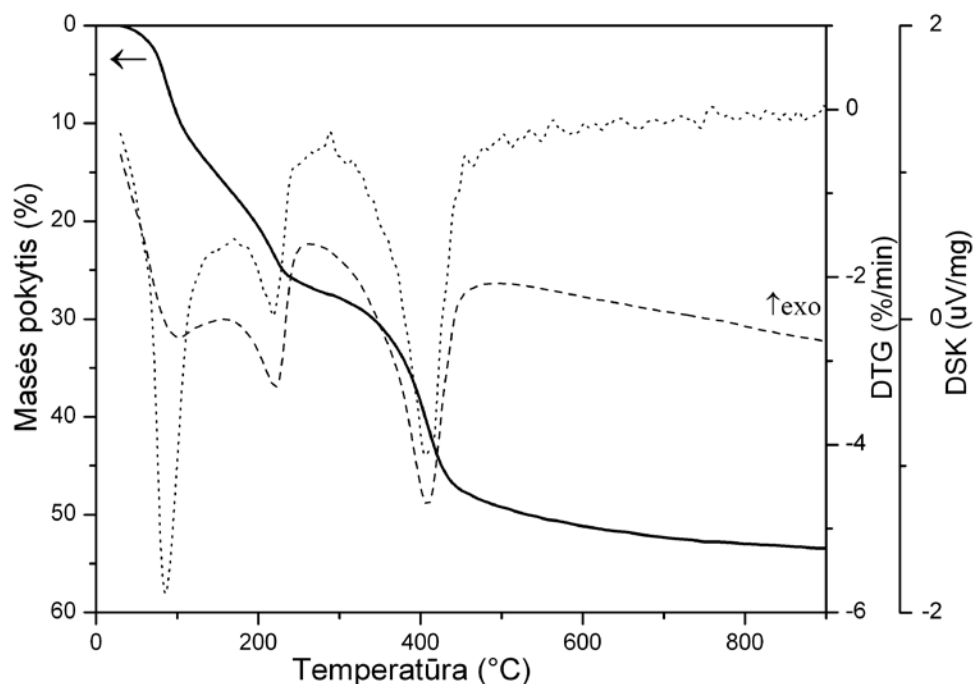
Visi sluoksniuoti dvigubi hidroksidai kaitinant aukštesnėse temperatūrose skyla. Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al SDH terminės analizės rezultatai yra pateikti 2-4 pav. Pirmieji masės pokyčiai keliant temperatūrą iki 220 °C yra dėl adsorbuoto vandens ir iš tarp sluoksnių išgaravimo. Du DTG minimumai ties 88 ir 220 °C yra stebimi visuose mėginiuose. Vykstantį dehidratacijos procesą patvirtina ir ryškios endotermos, stebimos DSK kreivėse. Stebimas tolygus masės sumažėjimas 250-500 °C temperatūrų intervale liudija vykstantį vienu metu hidroksido ir karbonato grupių skilimą. SDH, turinčių pereinamuosius metalus, terminės analizės rezultatai mažai skiriasi nuo Mg/Al pavyzdžio, todėl visiems pavyzdžiams buvo pasirinkta ta pati termino skaidymo temperatūra (650 °C). Iškaitintų mėginių XRD analizė patvirtino mišrių oksidų susidarymą.



2 pav. Mg/Al SDH terminēs analizēs kreivēs: TG – vientisa linija, DTG – taškinē linija, DSK – brūkšņinē linija.



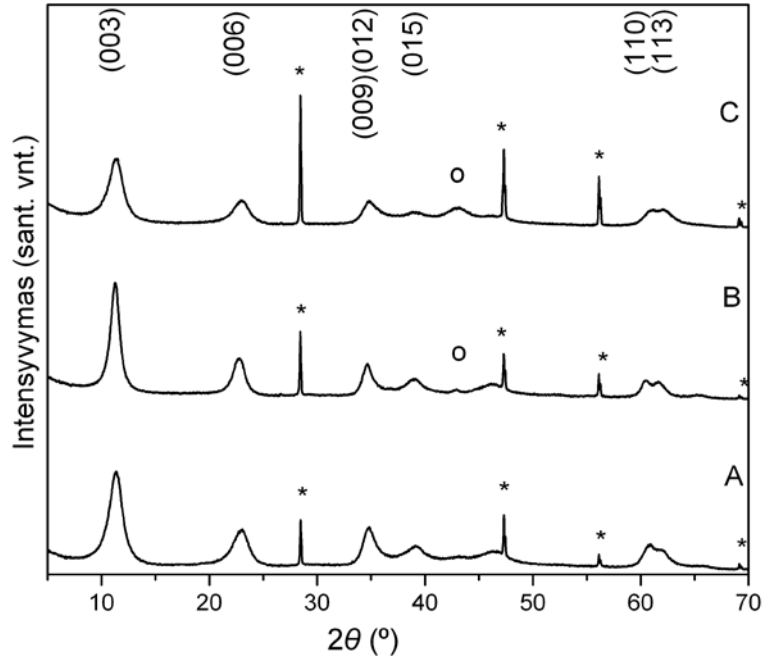
3 pav. Co/Mg/Al SDH terminēs analizēs kreivēs: TG – vientisa linija, DTG – taškinē linija, DSK – brūkšņinē linija.



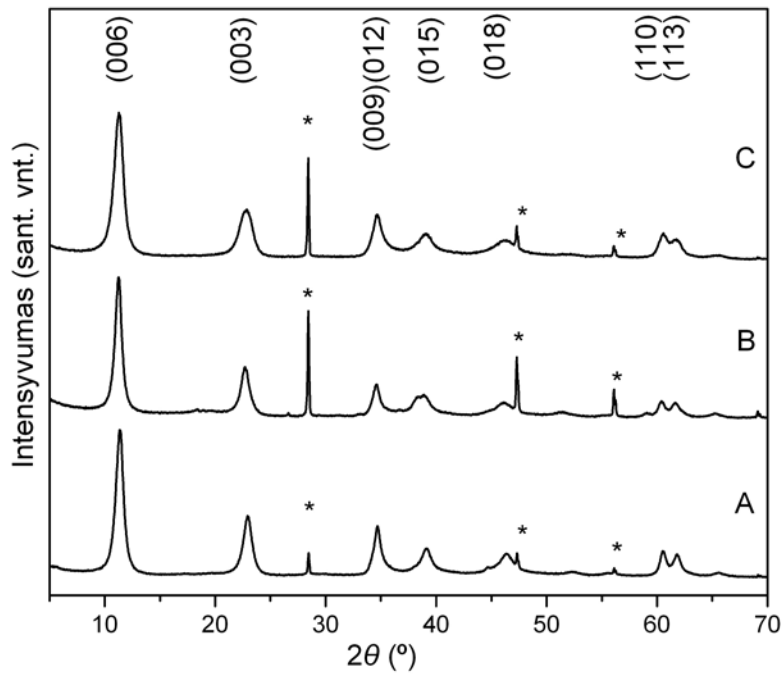
4 pav. Ni/Mg/Al SDH terminės analizės kreivės: TG – vientisa linija, DTG – taškinė linija, DSK – brūkšninė linija.

2.3. REFORMAVIMAS VANDENYJE

Siekdami atstatyti sluoksninę struktūrą ir taip stebėti SDH „atminties efektą“, gautus mišrius oksidus veikėme vandeniu 20 ir 80 °C temperatūroje. Po reformavimo gautų medžiagų XRD difraktogramos yra pateiktos 5 ir 6 pav. Difraktogramos akivaizdžiai liudija, kad mišrius oksidus veikiant abiejų temperatūrų vandeniu Mg/Al sluoksninė struktūra pilnai atstatoma. Aiškiai matomos intensyvios smailės ties 11° ir 22° 2θ kampais, atitinkančios (003) ir (006) plokštumas. Tačiau termiškai paveikti SDH su kobaltu ar nikeliumi (Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al) suformuoja stabilesnius mišrius metalų oksidus, kurie nepilnai reformuojasi veikiant kambario temperatūros vandeniu. Gautuose produktuose aptikti nedideli MgO kiekiai. Įdomu pastebėti, kad pakėlus vandens temperatūrą iki 80 °C, po reformavimo oksidų fazės nebelieka, t. y. stebimas pilnas sluoksninės struktūros atstatymas. Tai rodo, kad terpės temperatūra įtakoja atstatymo efektą.



5 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų difraktogramos po reformavimo 20 °C vandenyje:
 A- Mg/Al_{W20}; B- Co/Mg/Al_{W20}; C- Ni/Mg/Al_{W20}; ○ – MgO; * - Si.



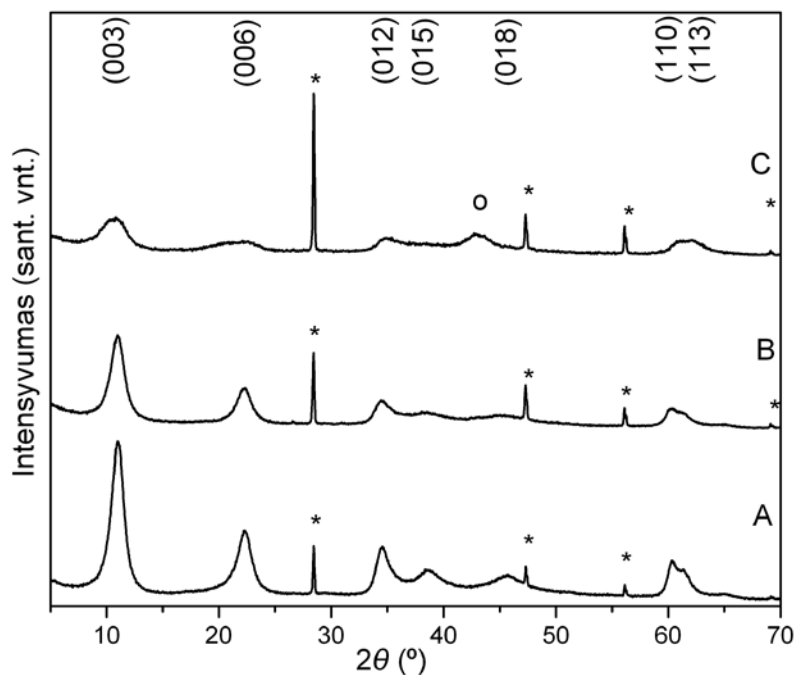
6 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų difraktogramos po reformavimo 80 °C vandenyje:
 A- Mg/Al_{W80}; B- Co/Mg/Al_{W80}; C- Ni/Mg/Al_{W80}; * - Si.

Ryškus temperatūros poveikis stebimas ne tik reformavimui, bet ir gautų SDH kristalinių dydžiams. Paveikus 80 °C temperatūros vandeniu SDH kristalinių dydžiai padidėjo nuo 91 iki 117 Å (29 %; Mg/Al), nuo 61 iki 131 Å (115 %; Co/Mg/Al) ir nuo 64 iki 94 Å (47 %; Ni/Mg/Al). Taigi galime daryti išvadą, kad 80 °C reformavimo proceso temperatūra leidžia visiškai atstatyti sluoksninę struktūrą bei turi įtakos SDH kristališkumui bei kristalinių dydžiui.

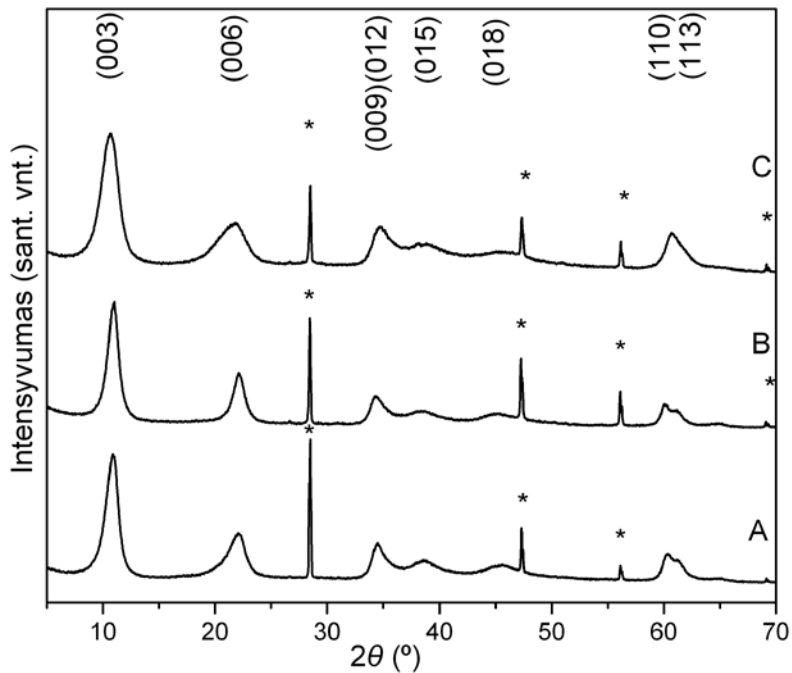
Įdomu pažymėti, jog reformuotų SDH kristalinių gardelių parametrai c ir a labai panašūs į pradinių SDH, iš kurių gautų oksidų SDH buvo atstatyti. Tačiau priešingai nei atstatytų Mg/Al SDH, mėginių su pereinamaisiais metalais tarp sluoksniu po reformavimo vandenyje yra sumažėjęs.

2.4. REFORMAVIMAS $Mg(NO_3)_2$ TIRPALE

Pirmą kartą SDH sluoksninei struktūrai atstatyti buvo panaudotas magnio nitrato tirpalas. Eksperimentiniams tyrimams pasirinktos tos pačios temperatūros, kaip ir vandens atveju. Po reformavimo gautų junginių Rentgeno spindulių difraktogramos yra pavaizduotos 7 ir 8 pav. Visais atvejais matyti suformuotos sluoksninės dvigubų hidroksidų struktūros. Ni/Mg/Al_{w20} atveju, reformavimo metu kambario temperatūroje liko ir oksidinės fazės. Įdomu pastebėti, kad reformuotų magnio nitrato tirpaluose pavyzdžių XRD analizės duomenys skiriasi nuo pavyzdžių, susintetintų bendru nusodinimo metodu ir reformuotų vandenyje. Reformuotų magnio nitrato tirpaluose pavyzdžių 003 plokštumos difrakcinės smailės yra pasislinkusios mažesnių 2θ kampų kryptimi. Tai yra padidėjusio tarp sluoksniu SDH struktūroje pasekmė. Nustatytas d_{003} visais atvejais viršija 8 Å. Šis pokytis gali būti paaiškinamas nitrato anijonų įsiterpimu naujai suformuotose sluoksniuose dvigubose hidroksiduose. Taip pat lyginant su SDH, gautais kitais metodais, difrakcinės smailės yra mažiau intensyvios ir platesnės. Be to, SDH, reformuotų magnio nitrato tirpaluose, kristalinių dydis priklauso ne tik nuo reformavimui pasirinktos tirpalo temperatūros, bet ir nuo atstatyto sluoksniuoto dvigubo hidroksido cheminės sudėties.



7 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų difraktogramos po reformavimo 20 °C magnio nitrato tirpale: A - Mg/Al_{N20}; B - Co/Mg/Al_{N20}; C - Ni/Mg/Al_{N20}; ○ – MgO; * - Si.

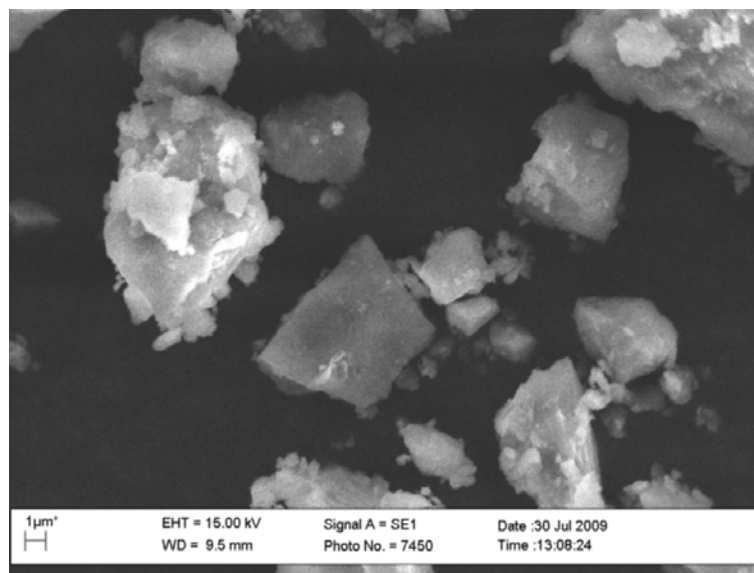


8 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų difraktogramos po reformavimo 80 °C magnio nitrato tirpale: A - Mg/Al_{N80}; B - Co/Mg/Al_{N80}; C - Ni/Mg/Al_{N80}; * - Si.

Katijonų kiekio pokytis SDH, gautų reformuojant juos magnio nitrato tirpale kambario temperatūroje, įvertintas XRF analizės duomenimis. Gautų SDH cheminė sudėtis yra sudėtis $[Mg_{0,79}Al_{0,21}(OH)_2](A^{m-})_{0,21/m}] nH_2O$ (Mg/Al_{N20}), $[Mg_{0,68}Co_{0,11}Al_{0,21}(OH)_2](A^{m-})_{0,21/m}] nH_2O$ (Co/Mg/Al_{N20}) ir $[Mg_{0,66}Ni_{0,11} Al_{0,23}(OH)_2](A^{m-})_{0,23/m}] nH_2O$ (Ni/Mg/Al_{N20}). Taigi, reformuotose SDH padidėja magnio kiekis bei pakinta M^{II}/M^{III} santykis (nuo 3,26 iki 3,71 atitinkamai Mg/Al ir Mg/Al_{N20} ir nuo 3,23 iki 3,34 atitinkamai Ni/Mg/Al ir Ni/Mg/Al_{N20} pavyzdžiuose). Labiausiai pakitęs M^{II}/M^{III} santykis yra kobaltą turinčiuose SDH (nuo 2,86 Co/Mg/Al iki 3,71 Co/Mg/Al_{N20}). Taigi, reformuojant sluoksniuotus dvigubus hidroksidas magnio nitrato tirpale galima keisti ir kontroliuoti SDH anijoninę bei katijoninę sudėtį.

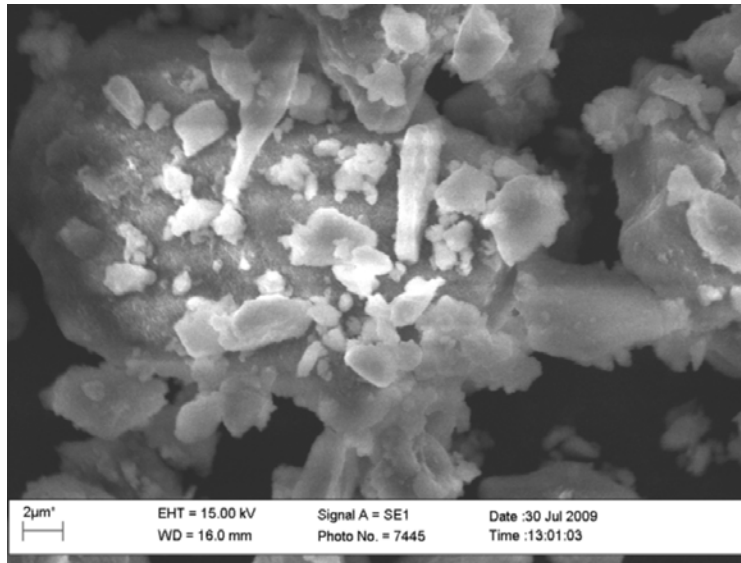
2.5. REFORMAVIMO ĮTAKĄ MORFOLOGIJAI

Nikelį turintys sluoksniuoti dvigubi hidroksidai tirti skleidžiamąja elektronine mikroskopija. Susintetinto Ni/Mg/Al bendro nusodinimo metodu ir reformuotų 20 °C temperatūroje Ni/Mg/Al_{w20} ir Ni/Mg/Al_{N20} SDH SEM nuotraukos pateiktos 9-11 pav.

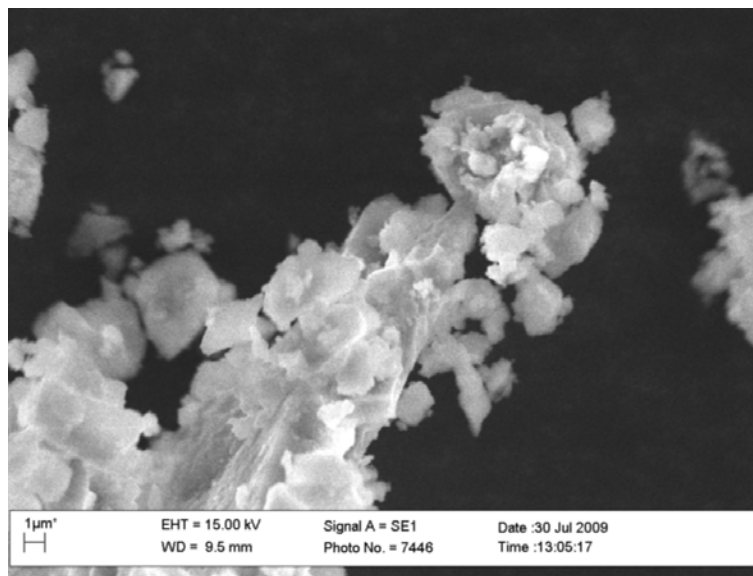


9 pav. Susintetinto Ni/Mg/Al SDH SEM nuotrauka.

Matyti, kad susintetintas Ni/Mg/Al mėginys sudarytas iš 1-3 µm plokštuminių kristalų.



10 pav. Reformuoto Ni/Mg/Al_{W20} SDH SEM nuotrauka.



11 pav. Reformuoto Ni/Mg/Al_{N20} SDH SEM nuotrauka.

SEM nuotraukos rodo, kad reformuotų SDH morfologija šiek tiek skiriasi nuo susintetinto Ni/Mg/Al bendro nusodinimo metodu. Po reformavimo susidarę kristalitai yra asocijuoti į didelius aglomeratus (~10 µm).

Labai svarbi sluoksniuotų dvigubų hidroksidų savybė yra didelio savitojo paviršiaus ploto formavimas terminio apdirbimo metu. Reformavimo proceso įtaka mišrių oksidų,

gautų SDH terminio apdirbimo metu, paviršiaus ypatumams tirta dujų sorbcijos/desorbcijos metodais (BET ir BJH). Savitieji paviršiaus plotai bei akučių charakteringieji duomenys yra pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Susintetintų ir reformuotų SDH, iškaitintų 650 °C temperatūroje, paviršiaus plotai bei akučių charakteristikos.

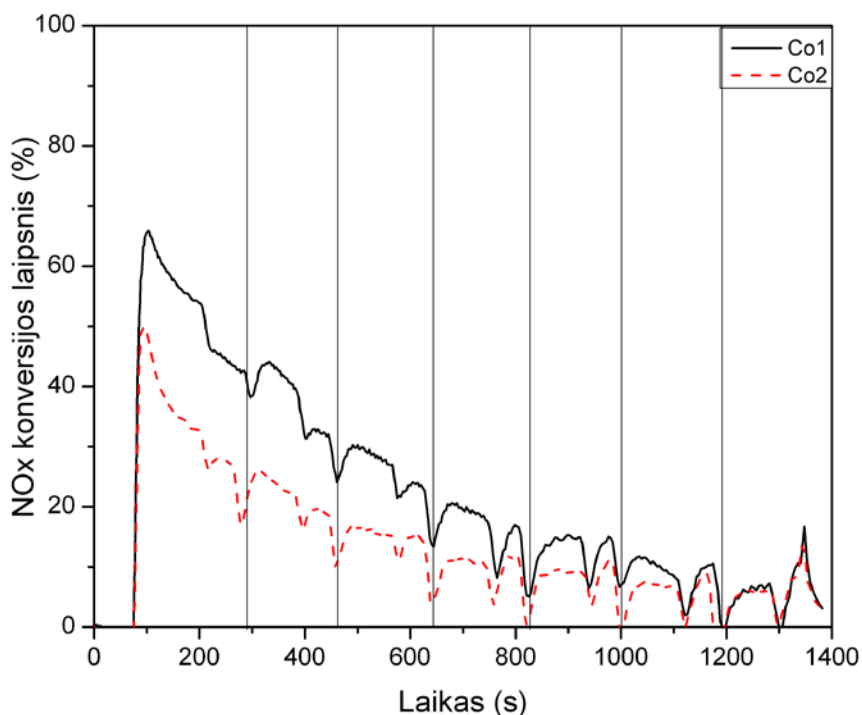
Mėginys	Nuduji nimo temp. °C	Savitasis paviršiaus plotas (BET) m ² g ⁻¹	Akučių tūris cm ³ g ⁻¹	Vidutinis akučių skersmuo Å	Dažniausias akučių skersmuo Å
Co/Mg/Al ₆₅	250	169,73	0,365	85,95	62,30
Co/Mg/Al _{W20}	250	94,22	0,303	128,60	100,10
Co/Mg/Al _{W80}	250	130,70	0,334	102,30	74,10
Co/Mg/Al _{N20}	250	110,50	0,342	123,90	18,6-99,4
Co/Mg/Al _{N80}	250	145,40	0,372	102,50	74,00
Ni/Mg/Al ₆₅	400	199,40	0,315	63,22	56,24
Ni/Mg/Al _{W20}	400	189,94	0,311	65,39	61,74
Ni/Mg/Al _{W80}	400	195,86	0,319	65,05	60,32
Ni/Mg/Al _{N20}	400	178,52	0,245	54,89	49,88
Ni/Mg/Al _{N80}	400	175,02	0,271	61,89	50,03

Ni/Mg/Al₆₅ savitasis paviršiaus plotas beveik lygus 200 m²g⁻¹, o Co/Mg/Al₆₅ - ~170 m²g⁻¹. Tačiau iškaitinus reformuotus SDH, kurių sudėtyje yra nikelis ar kobaltas, stebimas paviršiaus ploto sumažėjimas. Akivaizdu, kad reformavimas tiek vandenyje, tiek magnio nitrato tirpale sumažina gautų oksidų paviršiaus plotą. Mišrių oksidų, gautų iškaitinus Co/Mg/Al_{W20} ir Co/Mg/Al_{W80}, savitasis paviršiaus plotas yra mažesnis nei oksidų, gautų iš magnio nitrato reformuotų Co/Mg/Al_{N20} ir Co/Mg/Al_{N80} SDH. Tačiau nikelį turinčiuose mėginiuose stebima priešinga priklausomybė. Tačiau yra akivaizdu, kad mišrių oksidų,

gautų suskaidžius sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, morfologijos savybės priklauso ir nuo reformavimo sąlygų, ir nuo pereinamojo metalo, esančio SDH sudėtyje, prigimties.

2.6. REFORMUOTŲ SDH TAIKYMAS

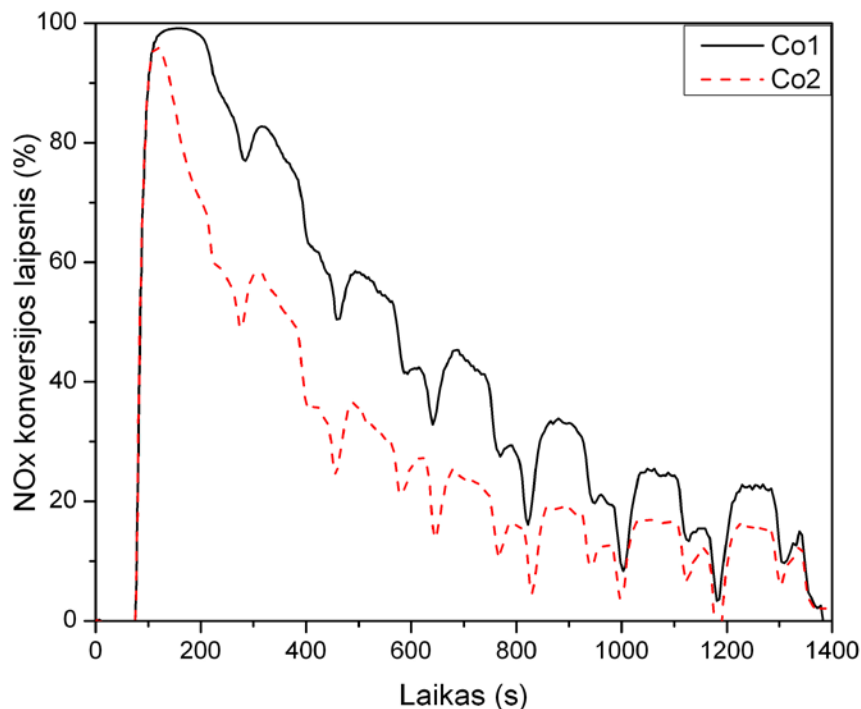
Šiame darbe buvo tiriama SDH reformavimo įtaka katalizinėms jų savybėms. Pasirinkti du kobaltą turintys SDH mėginiai tirti jų aktyvumą NO_x pašalinimo reakcijose. Atliekant eksperimentą pakartotinai septynis kartus 150, 300 ir 450 °C temperatūrose buvo leidžiamos dviejų skirtingų sudėčių dujos: (i) liesos (530 ppm NO , 50 ppm C_3H_8 , 13 % O_2) ir (ii) riebios (530 ppm NO , 700 ppm C_3H_8 , 8 % O_2). Net ir pakankamai žemoje temperatūroje (150 °C) matyti katalizatoriaus aktyvumas (12 pav).



12 pav. NO_x konversijos laipsnio kitimo priklausomybė nuo laiko (septyni „liesas 120 s – riebus 60 s“ ciklai) esant 150 °C temperatūrai ir skirtingiems Co1 bei Co2 katalizatoriams.

Įdomiausia tai, kad 150 ir 300 °C temperatūrose reformuoto mėginio Co1 kataliziniai rezultatai yra geresni nei Co2, kuris buvo tirtas iškart po kaitinimo (12 ir 13 pav.). Katalizatoriai veikia pirmaisiais „liesais“ periodais, bet aktyvumas iškart krenta perėjus prie

„riebaus“ režimo ir jau nebeatsistato į prieš tai buvusią būklę, net atliekant bandymą 450 °C temperatūroje.



13 pav. NO_x konversijos laipsnio kitimo priklausomybė nuo laiko (septyni “liesas 120 s – riebus 60 s” ciklai) esant 300 °C temperatūrai ir skirtingiems Co1 bei Co2 katalizatoriams.

Gauti rezultatai akivaizdžiai parodo, kad oksidai, gauti iškaitinus kobaltą turinčius SDH, yra perspektyvūs deNO_x katalizatoriais. Tačiau ateityje dar turi būti atlikti detalesni tyrimai.

Nikelį turintys iškaitinti SDH buvo panaudoti gazifikacijos metu gaunamoms dujoms valyti. Gazifikacijos metu gaunamos dujos susideda iš CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O ir N₂. Taip pat jose yra nešvarumų, dervų ir amoniako. Šias priemaišas svarbu pašalinti arba suskaidyti, kad deginant dujas nebūtų užteršta įranga, užkimšti dujotiekiai ir nesusidarytų NO_x. Dervų, amoniako ir metano konversijos laipsniai tirti be ir įvedant H₂S esant 700 ir 900 °C temperatūrai. Gauti rezultatai yra pateikti 3 lentelėje. Gauti duomenys parodo proceso temperatūros, sieros, katalizatoriaus paruošimo įtakas jo aktyvumui valant gazifikacijos dujas.

3 lentelė. Redukavimo, temperatūros ir H₂S įtaka katalizatorių aktyvumui dervų, amoniako ir metano pašalinimo reakcijose.

	Neredukuoti				Redukuoti			
	Be H ₂ S	Su H ₂ S	Su H ₂ S	Su H ₂ S	Be H ₂ S	Su H ₂ S	Su H ₂ S	Su H ₂ S
Dervų konversijos								
laipsnis, %								
Katalizatorius / T (°C)	700	900	700	900	700	900	700	900
Ni1	94	>95	36	93	>95	>95	5	93
Ni2	74	>95	47	92	>95	>95	28	>95
Amoniako konversijos								
laipsnis, %								
Katalizatorius / T (°C)	700	900	700	900	700	900	700	900
Ni1	50	91	15	81	73	>95	2	84
Ni2	34	89	20	77	81	>95	15	92
Metano konversijos								
laipsnis, %								
Katalizatorius / T (°C)	700	900	700	900	700	900	700	900
Ni1	7	40	0	6	76	91	0	9
Ni2	16	50	0	3	78	>95	9	21

Kaip matyti iš 3 lentelės, dervų junginių, amoniako ir metano konversijos laipsniai yra didesnis aukštesnėje temperatūroje (900 °C). Nikelį turinčių katalizatorių aktyvumą inhibuoja sieros junginiai, nes jie deaktyvuoja arba „nuodija“ nikelį. Katalizatorių redukavimas truputį padidina aktyvumą, išskyrus metano konversijos metu žemesnėje temperatūroje esant sieros vandeniliui. Taigi, mišrių metalų oksidų reformavimas į sluoksniuotus dvigubus hidroksidus įvedant aktyvius katijonus gali būti puikus būdas katalizatoriams, skirtiems gazifikacijos dujų valymui, gauti.

IŠVADOS

1. Trijų sudėčių sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) Mg/Al, Co/Mg/Al ir Ni/Mg/Al susintetinti bendro nusodinimo esant mažoms koncentracijoms metodu. Šie SDH buvo termiškai suskaidyti, ir gautieji mišrūs metalų oksidai reformuoti vandenyje ir pirmą kartą magnio nitrato tirpale.
2. Naudojant XRF ir TG duomenis nustatytos susintetintų bendro nusodinimo metodu SDH formulės: $[Mg_{0,77}Al_{0,23}(OH)_2](CO_3)_{0,115} H_2O$, $[Mg_{0,62}Co_{0,12}Al_{0,26}(OH)_2](CO_3)_{0,13} 0,91H_2O$ ir $[Mg_{0,65}Ni_{0,11}Al_{0,24}(OH)_2](CO_3)_{0,12} 1,14H_2O$. XRD analizės rezultatai parodė, kad SDH ir mišrių metalų oksidų faziniai kitimai reformavimo metu priklauso nuo proceso temperatūros ir terpės prigimties.
3. Nustatyta, kad Co ir Ni turinčių SDH mėginių sluoksninės struktūros atstatymas kambario temperatūros vandenyje vyksta nepilnai. Pašalinės oksidų fazės reformuotuose pavyzdžiuose nebelieka pakėlus temperatūrą iki 80 °C. Parodyta, kad $Mg(NO_3)_2$ tirpale Co turintys SDH jau pilnai reformuojasi esant 20 °C. Reformuojant mišrius metalų oksidus į SDH pereinamieji metalai išlieka SDH sudėtyje. Kai SDH atstatymui buvo naudojamas magnio nitrato tirpalas, katijonų sudėtis pakito dėl padidėjusio sluoksninėje struktūroje magnio kiekio.
4. Reformuotų vandenyje SDH kristalitų dydžiai didesni nei SDH, gautų naudojant magnio nitrato tirpalą. Be to, SDH kristalitų dydis dažniausiai padidėja pakėlus reformavimo proceso temperatūrą iki 80 °C.
5. SEM tyrimai parodė, kad reformuoti SDH susideda iš smulkių kristalitų, linkusių sudaryti didesnius aglomeratus. Parodyta, kad iš SDH gautų oksidų morfologija priklauso nuo jų sudėtyje esančio pereinamojo metalo ir reformavimui naudoto tirpalo prigimties. Mišrūs oksidai su nikeliumu, gauti po SDH reformavimo magnio nitrato tirpale, pasižymi mažesniu savituoju paviršiaus plotu ir akučių tūriu, nei po

reformavimo vandenyje. Priešingi rezultatai stebėti oksidams, turintiems savo sudėtyje kobaltą.

6. Kobaltą turinčių SDH mėginių aktyvumas tirtas NO_x pašalinimo reakcijose. Gauti rezultatai akivaizdžiai parodė, kad oksidai, gauti iškaitinus kobaltą turinčius SDH, yra perspektyvūs deNO_x katalizatoriais. Katalizatoriaus aktyvumas stebimas pakankamai žemoje temperatūroje (150 °C). Nikelį turintys iškaitinti SDH buvo panaudoti gazifikacijos metu gaunamoms dujoms (CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O ir N₂) valyti nuo nešvarumų, dervų ir amoniako. Katalizatoriai, gauti iš nikelį turinčių SDH, 900 °C temperatūroje gali būti sėkmingai naudojami šalinant dervas, amoniaką ir metaną, net įvedus H₂S.

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. Central European Journal of Chemistry, 9 (2011) 275-282.
2. K. Klemkaite, A. Khinsky, A. Kareiva. Reconstitution effect of Mg/Ni/Al layered double hydroxide. Materials Letters, 65 (2011) 388-391.
3. H. Rönkkönen, K. Klemkaitė, A. Khinsky, A. Baltušnikas, P. Simell, M. Reinikainen, O. Krause, M. Niemelä. Thermal plasma-sprayed nickel catalysts in the clean-up of biomass gasification gas. Fuel, 90 (2011) 1076-1089.

4. M. Ivanov, K. Klemkaitė, A. Khinsky, A. Kareiva, J. Banys. Dielectric and conductive properties of hydrotalcite. *Ferroelectrics*, 417 (2011) 136-142.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. K. Klemkaite, A. Khinsky, A. Zilinskas, A. Kareiva. Synthesis peculiarities and characterization of Mo-containing Mg/Al layered double hydroxide. 7th International Conference on Inorganic Materials, Biarritz, France, September 12–14, 2010, P1.126.
2. M. Ivanov, K. Klemkaite, A. Khinsky, A. Kareiva, J. Banys. Dielectric and conductive properties of hydrotalcite. I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics LUP I, Vilnius, Lithuania, September 13-16, 2010, 100.
3. K. Klemkaitė, I. Prosyčėvas, K. Khinsky, A. Kareiva. Incomplete reconstruction of layered double hydroxide with transition metals (Ni, Co). The 12-th International Conference-School Advanced Materials and Technologies, Palanga, Lithuania, August 27–31, 2010, 82.
4. K. Klemkaitė, A. Khinsky, A. Kareiva. Reconstitution effect of layered double hydroxide containing different cations. FMNT Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, Latvia, March 16-19, 2010, 100.
5. K. Klemkaitė, A. Kareiva, A. Khinsky. Synthesized and reconstituted LDH containing different cations. Chemija 2009, Vilnius, Lithuania, October 16, 2009, 35.
6. K. Klemkaitė, A. Khinsky, A. Kareiva. Memory effect in Co/Mg/Al nanosized hydrotalcites. MOLMAT2008, International Symposium on Molecular Materials, Toulouses, France, July 8–11, 2008, 85.

CURRICULUM VITAE

Kristina Klemkaitė-Ramanauskė

Gimimo data: 1983– 05- 04.

El. paštas: kristina.klemkaite@chf.stud.vu.lt

Išsilavinimas:

Nuo 2007 – Vilniaus universiteto chemijos krypties doktorantė.

2007 – Vilniaus universitetas, chemijos magistras.

2005 – Vilniaus universitetas, chemijos bakalauras.

2001 – Vilniaus Užupio gimnazija, abituras.

SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF Mg/Al, Co/Mg/Al AND Ni/Mg/Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

ABSTRACT

Three layered double hydroxides Mg/Al, Co/Mg/Al and Ni/Mg/Al were successfully synthesized by the low supersaturation method, thermally decomposed and derived mixed metal oxides reformed to layered structures in water and for first time to our knowledge in magnesium nitrate media. XRD measurements provided direct evidence for phase transformation processes during calcination and reformation of layered structure at different temperatures. From XRF and TG analyses data the formulas of synthesized LDH $[\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.23}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.115}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}_{0.62}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.13}\cdot 0.91$, $[\text{Mg}_{0.65}\text{Ni}_{0.11}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.12}\cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$ were proposed. Incomplete regeneration of Co and Ni containing LDH samples at room temperature in aqueous media has been observed. However, with increasing temperature up to 80 °C the reconstitution process of LDH proceeds fully. In $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution the reformation of Co containing LDH was observed already at room temperature. During reformation of mixed metal oxides to LDH no essential loss of transition metals was detected. Changes of cations composition after reformation

could be explained by the increase of magnesium content when the reconstitution in magnesium nitrate solution followed. The hydration causes the formation of LDH with higher crystallite size in comparison with the LDH samples reformed in magnesium nitrate media. In most of the cases, with increasing the temperature of reconstitution media to 80°C the crystallite size also increased. The SEM measurement revealed that the LDH samples after reformation consist of agglomerated particles (1-3 μm) with sharp edges along with a large amount of smaller particles. Reformation media had a considerable influence to the morphology of mixed metal oxides. Moreover, the effects for nickel or cobalt containing samples were found to be different. Nickel containing mixed oxides derived from samples reformed in water showed a minor decrease of specific surface area, pore dimensions and total pore volume compared to the calcined as synthesized sample. Significant decrease of these values was observed for the samples reformed in magnesium nitrate solution. The LDH samples containing cobalt showed contrariwise results. Catalysts prepared from LDH containing cobalt or nickel were tested in gas purification application. The reformation effect showed positive impact to cobalt containing catalyst in the removal of NO_x . Catalyst derived from Ni containing LDH showed high activity in tar, ammonia and methane removal without and with the feed containing H_2S at 900 °C.