

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

SKIRMANTĖ ZADAVIČIŪTĖ

**TIKSLINIŲ SAVYBIŲ OKSIDINIŲ IR SILIKATINIŲ MEDŽIAGŲ
SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Redagavo: Aurelija Tamulionienė (Leidykla “Technologija”)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Prof. dr. Saulius KITRYŠ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artua universitetas, Prancūzija, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. birželio 15 d. 12 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. gegužės 15 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas

IVADAS

Temos aktualumas

Besivystantys energetikos, transporto bei pramonės sektoriai ir toliau reikšmingai prisideda prie oro teršalų emisijos (OECD Environmental Outlook to 2050). Dėl šių priežasčių Europos Sąjungos direktyvose (Nr. 52017DC0675) rekomenduojama keisti gamybos procesus teršalų mažinimo kryptimi, naudoti pažangiausias gamybos ir atliekų rekuperavimo technologijas. Taigi, naujos kartos didelio selektyvumo ir našumo adsorbentų ir katalizatorių nešiklių kūrimas bei naujų, nebrangių, paprastų metodų šio tipo medžiagoms sintetinti paieška neabejotinai yra svarbi ir aktuali problema.

Perspektyvūs adsorbentų katalizatorių nešikliai yra įvairių atmainų mišrių metalų oksidų junginiai ar jų nanodariniai. Atsirandant naujoms taikymo sritims, susintetinama vis daugiau skirtingos cheminės sudėties sluoksniuotų dvigubų hidroksidų (kurių bendra formulė $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{2-}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, čia M^{2+} , M^{3+} katijonai, kuriais gali būti atitinkamai Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ir Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} jonai, o A^{n-} anijonas, kuris gali būti Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ar NO_3^- jonu), į kurių struktūrą įterpiami ne tik įvairūs kintamo valentingumo katijonai, neorganiniai ar organiniai anijonai, bet ir sukuriamos kompozitinės medžiagos. Vieni iš svarbiausių sluoksniuotų dvigubų hidroksidų yra hidrotalcito grupės junginiai, o pagrindinis šios grupės mineralas yra hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$). Dėl ypatingų morfologinių ir struktūrinių savybių hidrotalcitas yra plačiai naudojamas katalizėje, adsorbicijoje, biochemijoje ar kaip magnetinės / optinės medžiagos.

Pastaraisiais metais išaugo susidomėjimas ir kalcio hidrosilikatu – girolitu ($NaCa_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot 14H_2O$ arba $Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot 14H_2O$). Viena iš priežasčių yra tai, kad girolito struktūroje atstumas tarp sluoksnių yra 2,2 nm ir dėl to šis junginys pasižymi geromis adsorbicinėmis savybėmis, t. y. pakankamai didele adsorbicine geba kitiems elementams. Kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami ne tik kaip adsorbentai nuotekų valymui nuo organinių ir neorganinių teršalų, bet ir kaip užpildai popieriaus, gumos, plastikos ir dažų gamybose.

Pažymėtina, kad daugiakomponenčių medžiagų sandaros ypatybes bei savybes lemia sintezės būdas ir sąlygos. Šiuo metu yra įprasta kelių stadijų mišrių metalų oksidų sintezė: žaliavų apdorojimas, pirmtakų gavimas degimo-hidratacijos, zolių gelių, hidroterminė, struktūros atstatymo metodais ar kt. Taigi, naudojamos gamybos technologijos yra sudėtingos, brangios, ilgai trunkančios, taip pat turi ir kitų trūkumų (sintetinant pradinius junginius, susidaro daug priemaišų; turi būti išlaikyta fiksuota tirpalo terpė ($7 < pH < 13,2$), sunku valdyti produktų struktūrą ir savybes), kurie gali būti pašalinti naudojant siūlomą hidroterminę / mikrobanginę sintezės technologiją. Tikimasi, kad keičiant sintezės sąlygas (izoterminio išlaikymo temperatūrą, trukmę ir kt.) galima bus valdyti sintezės produktų kristalitų dydį, kristališkumą, kristalų formą bei mineralinės sudėties pastovumą.

Žinoma, kad ploni oksidinių / silikatinių mišrių metalų oksidų sluoksniai gali būti formuojami elektrocheminiu nusodinimu, anodavimu, hidridinių bei organinių dangų formavimu bei fizikiniais nusodinimo metodais iš garų fazės. Nors cheminiai plonų sluoksnių formavimo metodai yra ekonomiškai ir jais galima padengti didelį plotą, tačiau tokios dangos nepasižymi dideliu mechaniniu stabilumu, yra labai porėtos. Fizikiniais nusodinimo metodais iš garų fazės ploni sluoksniai formuojami giliame vakuume, suformuoti sluoksniai pasižymi gera adhezija su padėklu, mechaniniu stabilumu, kietumu bei didesniu atsparumu aplinkos poveikiui. Yra keletas fizikinių metodų plonų sluoksnių formavimui iš garų fazės: magnetroninis dulkinimas, impulsinis lazerinis nusodinimas, joninis plazminis dulkinimas, garinimas elektronų spinduliu ir kt. Tikimasi, kad naudojant sintetinius tikslinių savybių prekursorius ir keičiant garinimo elektronų spinduliu technologinius formavimo parametrus bus galima valdyti augančių sluoksnių struktūrą, fizikines bei chemines savybes.

Darbo tikslas – sukurti aplinkai draugišką oksidinių ir silikatinių medžiagų gamybos būdą, apimančią hidroterminę ir mikrobanginę tikslinių pradinių junginių sintezę bei jų pritaikymą adsorbicijoje ir plonasluoksnių dangų formavime.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos **uždavinius**:

1. Ištirti pradinių mišrių sudėties ir hidroterminės / mikrobanginės sintezės parametrų įtaką hidrotalcito grupės junginių susidarymo procesams.
2. Nustatyti mechanocheminės aktyvacijos ir kietafazinio sukepimo įtaką mišrių metalų oksidų / hidroksidų mineralinei sudėčiai ir struktūros patvarumui.
3. Nustatyti geriausių oksidinių ir silikatinių bandinių adsorbicijos gebas pereinamųjų metalų jonams.
4. Suformuoti plonasluoksnes mišrių metalų oksidų bandinių dangas iš tikslinių savybių prekursorių parenkant garinimo elektronų spinduliu technologinius parametrus.

Mokslinis naujumas

Irodyta, kad keičiant hidroterminio ar mechanocheminio apdorojimo metodų parametrus (izoterminio išlaikymo trukmę (iki 48 val.), malimo trukmę (iki 5 min.) ir intensyvumą (650–950 aps./min.)), galima valdyti produktų kristalitų dydį, kristališkumą, kristalų formą bei mineralinę sudėtį. Pirmą kartą nustatyta oksidinių ir silikatinių bandinių vienalaikės adsorbicijos parametrai pereinamųjų metalų (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) jonams.

Praktinė vertė

Sukurtas plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų gavimo būdas, susidedantis iš tikslinės paskirties junginių mikrobanginės / hidroterminės sintezės, jų aktyvavimo ir užnešimo garinimo elektronų spinduliu metodu. Galima suformuoti įvairaus storio (~ 4–23 nm) mišrių metalų oksidų dangas bei valdyti jų augimo kinetiką, struktūrinę ir morfologinę savybę.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema paskelbta 14 mokslinių publikacijų: 5 – *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazėje įtrauktuose leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą, 9 – mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros šaltinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatų apžvalga, išvados, 189 literatūros šaltinių sąrašas, 5 straipsnių disertacijos tema ir 9 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė darbo medžiaga išdėstyta 108 puslapiuose, kuriuose pateikta 11 lentelių ir 35 paveikslai.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Keičiant hidroterminės ir mikrobanginės sintezės parametrus, galima valdyti tikslinės paskirties junginių sandarą.
2. Tikslinių savybių prekursorių mineralinė ir padėklų cheminė sudėtis lemia mišrių metalų oksidų plonasluoksnių dangų, suformuotų taikant garinimo elektronų spinduliu technologiją, struktūrines ir morfologines savybes.

1. EKSPERIMENTINĖ DALIS

1.2 Naudotos medžiagos

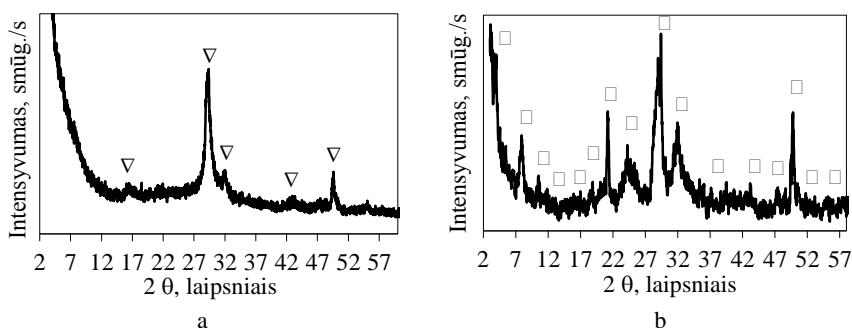
1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kuris gautas $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Eurochemicals“, Slovakija, grynumas 99 %) iškaitinus 5 h 475 °C temperatūroje ($S_{\text{pav}} = 3641 \text{ m}^2/\text{kg}$).
2. MgCO_3 („Eurochemicals“, Slovakija, grynumas 99 %), kurio $S_{\text{pav}} = 1135 \text{ m}^2/\text{kg}$.
3. CaO , kuris gautas išdegus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („Stanchem“, Lenkija, grynumas 97 %) 950 °C temperatūroje 30 min ($S_{\text{pav}} = 1234 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,83 \%$).
4. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ („Reaktiv“, Rusija, grynumas 98 %), kurio $S_{\text{pav}} = 1804 \text{ m}^2/\text{kg}$, kaitmenys – 7,84 %.
5. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Zn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Poch“, Lenkija, grynumas 99 %).
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Ni}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 98 %).
7. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Mn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
8. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Co}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
9. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
10. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Cu}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Poch“, Lenkija, grynumas 98 %).
11. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ **tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Cr}^{3+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ granules („Sigma – aldrich“, Vokietija, grynumas 99 %).
12. *Kiti reagentai*: acetonas, HCl.

2.2 Tyrimų metodika

Tikslinių savybių junginių susidarymui CaO-SiO₂-H₂O sistemoje parinkta pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,66$. Sausi komponentai buvo kruopščiai sumaišyti, po to užpilti vandeniu. Paruošta suspensija, kurioje vandens / kietų medžiagų santykis $V/K = 10$. Hidroterminė sintezė vykdyta 250 ml talpos nerūdijančio plieno induose, sudėtuose į autoklavą „Lampart“, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C (pasiekta per 80 min.), o izoterminio išlaikymo trukmė 48 val. Mikrobanginė sintezė vykdyta 30 ml talpos mikrobangų reaktoriuje „Monowave 300“, kai sočiųjų vandens garų temperatūra – 200 °C (850 W), o

izoterminio išlaikymo trukmės – 3 valandos. Sintezės produktai buvo perplauti acetonu ir išdžiovinti $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.

Mikrobanginėje sintezėje rekomenduojama vieno ciklo maksimali trukmė (3 val.) nėra tinkama tikslinio sintezės produkto – girolito susidarymui, nes rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad po minėtos sintezės CaO-SiO₂-H₂O sistemoje susidarė C-S-H(I), kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,125, 0,305, 0,183 nm (ICDD File No. 34-0002). Tuo tarpu hidroterminės sintezės sąlygomis (200 °C, 48 val.) nebuvo identifikuota jokių kitų junginių tik girolitas (ICDD File No. 42-1452; d – 2,237, 1,126, 0,837 nm) (1 pav., b). Gautus eksperimentinius rezultatus patvirtina ir literatūros duomenys (Baltakys ir kt., Advances in Cement Research, 2014).



1 pav. Mikrobanginės (a) ir hidroterminės (b) sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, val.: a – 3, b – 48. Žymenys: ▽ – C-S-H (I), □ – girolitas

Tikslinių savybių junginių susidarymui MgCO₃-Al₂O₃-H₂O sistemoje parinkta pradinių mišinių sudėtys atitiko molinius santykius Mg/Al = 1 ir 2. Sausi komponentai buvo kruopščiai sumaišyti, po to užpilti vandeniu. Paruošta suspensija, kurioje vandens / kietų medžiagų santykis V/K = 10. Hidroterminė sintezė vykdyta „Parr Instrument“ 160 ml talpos autoklave, kai sočiųjų vandens garų temperatūra – 200 °C (pasiekta per 120 min.), o izoterminio išlaikymo trukmės – 1 ir / arba 3 valandos. Mikrobanginė sintezė vykdyta „Monowave 300“ 30 ml talpos mikrobangų reaktoriuje, kai sočiųjų vandens garų temperatūra – 200 °C (850 W), o izoterminio išlaikymo trukmės – 1 ir / arba 3 valandos. Sintezės produktai buvo perplauti acetonu ir išdžiovinti $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.

Laivo CaO kiekis nustatytas remiantis LST EN 459-2:2010 reikalavimais.

Terminio apdorojimo įtaka sintezės produktams nustatyta naudojant „SNOL 8.2/1100“ krosnį. Analizė atlikta, kai apdorojimo temperatūra – 575 ar 1000 °C, o trukmė – 1 val.

Mechanocheminės aktyvacijos įtaka sintezės produktams nustatyta naudojant diskinių vibracinį malūną „Fritsch Pulverisette 9“. Analizė atlikta, kai malimo dažnis kito nuo 650 iki 950 aps./min., o trukmė – 0,5, 1, 3 ar 5 min.

Medžiagų granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant „L3P Sonic Sifter“ frakcionavimo įrangą, kurios veikimas pagrįstas vertikalia impulso / smūgio banga, kuri kas keturios sekundės perduodama į sietus (425, 212, 106, 80, 63 μm), kuriuose perorientuojamos ir suardomos lengvai sukibusios ar sulipusios (aglomeravusios) dalelės. Analizė atlikta, kai sijojimo trukmė – 4 min., o dažnis – 60 Hz.

Pereinamųjų metalų (Me^{x+} : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ir Fe^{3+}) jonų adsorbcijos procesai vykdyti naudojant termostatuojamą adsorberį „Grant SUB 14“. Analizė atlikta, kai $Me(NO_3)_x \cdot yH_2O$ tirpalo tūris – 100 ml, kiekvieno Me^{x+} koncentracija – 0,25 g Me^{x+}/dm^3 , adsorbento kiekis – 1,0 g, o sorbcijos trukmė 25–45 °C temperatūroje – 30–60 min.

Pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos kinetiniai parametrai apskaičiuoti naudojant pseudo pirmojo laipsnio ir pseudo antrojo laipsnio lygtis.

Tirpalų pH vertės buvo išmatuotos pH-metru „Hanna instruments Hi 9321 microprocessor pH meter“.

Plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų formavimai atlikti garinimo elektronų spinduliu metodu. Naudotas $7 \cdot 10^{-1}$ Pa slėgis ir 0,6 nm/s garavimo proceso greitis. Padėklai (Si, SiO_2/Si ir Al_2O_3), kurie naudoti garinime elektronų spinduliu, apdoroti plazma, jonizuojant O_2 dujas, esant 133 Pa dujų slėgiui, „JSC Kvartz Plasma-600T“ įrenginyje.

Plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų paviršiaus ir skerspjūvio morfologijos vaizdavimui, cheminės sudėties nustatymui, elementų pasiskirstymo žemėlapio sudarymui naudotas skenuojantis elektroninis mikroskopas „Raith e_LINE plus“ su integruotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru „Bruker Quantax 200“. Plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų paviršiaus morfologijos ir struktūros tyrimai atlikti atominių jėgų mikroskopu „Microtestmachines NT-206“.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru „Bruker D8 Advance“. Naudota $CuK\alpha$ spinduliuotė, 40 kV įtampa, 40 mA srovės stipris. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 6°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 1 min.

Savitosis šiluminės talpos matavimai atlikti naudojant „Netzsch DSC214 Polyma“ kalorimetą. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 25–170 °C, etalonas – tuščias Al tигlis, atmosfera krosnyje – oras.

Infraraudonojo spektro molekulinės absorbcinės (IR) spektrinės analizės tyrimai atlikti spektrometru „PerkinElmer FT-IR system Spectrum X“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Vienalaikė terminė analizė tyrimai atlikti dviem skirtingais aparatais: 1) „Netzsch STA 409 PC Luxx“. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras; 2) „Linseis STA PT1000“. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Al tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

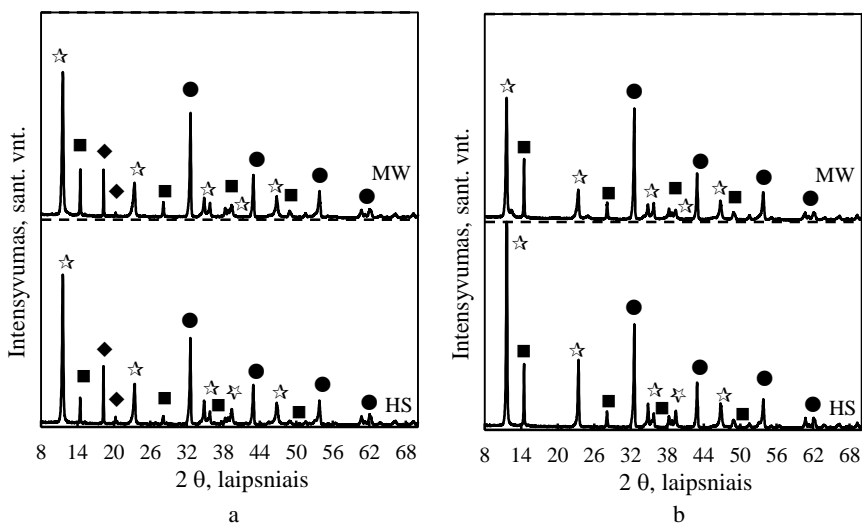
Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą „JEOL JSM-7600F“. SEM parametrai: greitinanti įtampa – 10 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos – 8,6 ir 8,7 mm.

Atominė absorbcinė spektrometrija (AAS). Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ ir Ca²⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos būdu „Perkin Elmen Analyst 4000“ firmos spektrometru.

2 DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1 Tikslinių savybių junginių sintezė maišant MgCO₃-Al₂O₃-H₂O suspensiją

Nustatyta, kad lemiamą įtaką sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymo eigai turi ne tik Mg ir Al molinis santykis ir izoterminio išlaikymo trukmė, bet ir pasirinktas sintezės metodas. Hidroterminė sintezė (HS) metu hidrotalcitas sparčiau susidaro, didinant žaliavų molinį Mg/Al santykį nuo 1 iki 2 ir ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 3 val.

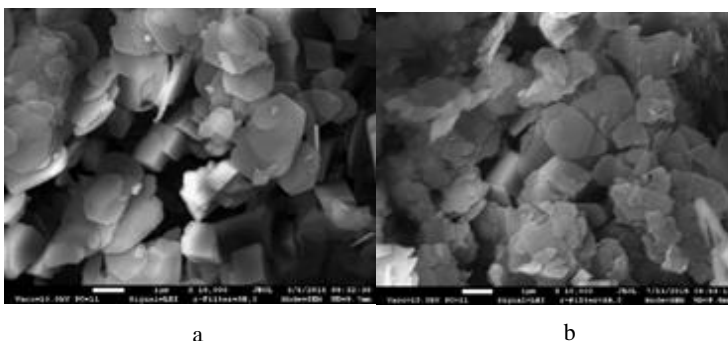


2 pav. Hidroterminės (HS) ir mikrobanginės (MW) sintezės produktų RSDA kreivės, kai pradinių žaliavų Mg/Al = 2 ir izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, val.: a – 1, b – 3. Žymenys: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas, ◆ – gibzitas

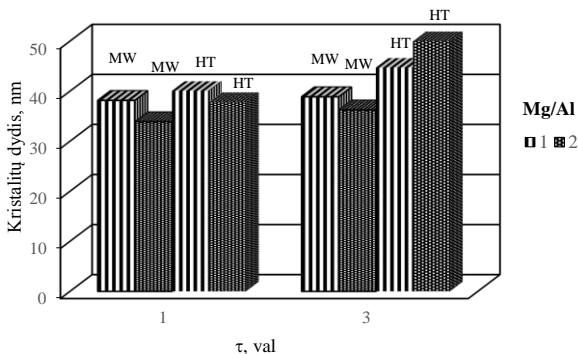
Palankiausias šio junginio hidroterminės sintezės sąlygos $MgCO_3$ ir $\gamma-Al_2O_3$ mišiniuose yra: izoterminio išlaikymo temperatūra – 200 °C, trukmė – 3 val., Mg/Al molinis santykis žaliavų mišinyje yra lygus dviem. Be to, kartu su pagrindiniu sintezės produktu susidaro ir maži kiekiai bemito ir magnio karbonato ir / arba gipsitas (2 pav., HS kreivės).

Mikrobanginės sintezės (MW) atveju, ilginant pradinių žaliavų sąveikos trukmę (iki 3 val.) ar keičiant jų molinį santykį ($Mg/Al = 1$ arba 2) hidrotalcitui būdingų difrakcinių smailių intensyvumas sumažėja (2 pav., MW kreivės). Pažymėtina, kad nepriklausomai nuo sintezės metodo, sąveika tarp pradinių medžiagų vyksta sparčiau, kai Mg/Al molinis santykis pradinuose mišiniuose lygus dviem (2 pav.).

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) duomenys parodė, kad po 3 valandų sintezės produktuose susidaro trijų morfologijų kristalai: hidrotalcitui būdingos heksagoninės plokštelės, romboedro formos kristalai, būdingi magnio karbonatui, bei bemito plokštelės. Nustatyta, kad mikrobanginės sintezės metu susidaro mažesni bei įvairios / netaisyklingos formos šio junginio kristalai, o hidroterminės sintezės atveju identifikuoti didesni ir aiškios heksagoninės formos hidrotalcito kristalai (3 pav.).



3 pav. Hidroterminės (a) ir mikrobanginės (b) sintezės produktų SEM nuotraukos, kai pradinių žaliavų Mg/Al = 2 ir izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 3 val., didinimas: 10000

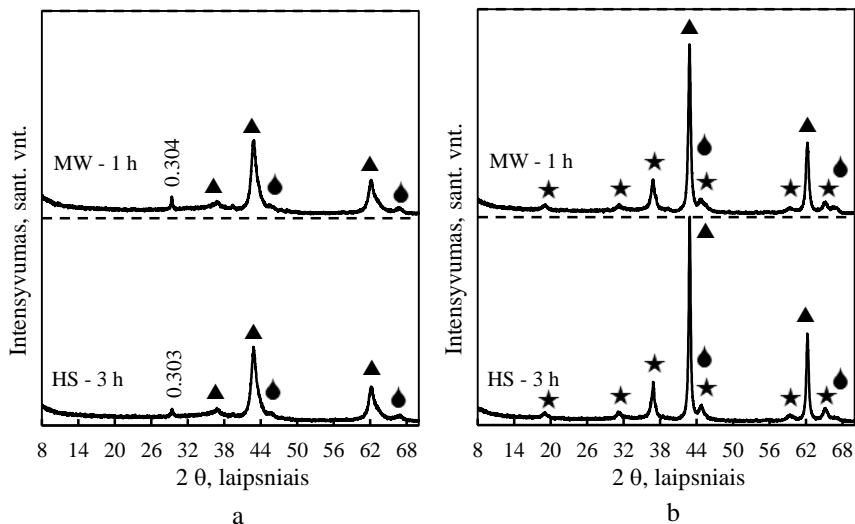


4 pav. Hidrotalcito kristalitų dydžio priklausomybė nuo sintezės metodo trukmės ir pradinio mišinio molinio santykio

Taigi, didžiausio kristališkumo sluoksniuoti dvigubi hidroksidai susidaro hidroterminės sintezės metu 200 °C temperatūroje per 3 val., kai pradinį mišinių Mg/Al molinis santykis yra lygus dvim. Pažymėtina, kad taikant mikrobanginės sintezės metodą, didžiausias kristalitų dydis gaunamas taip pat po 3 valandų, tačiau Mg/Al molinis santykis yra lygus vienam (4 pav.).

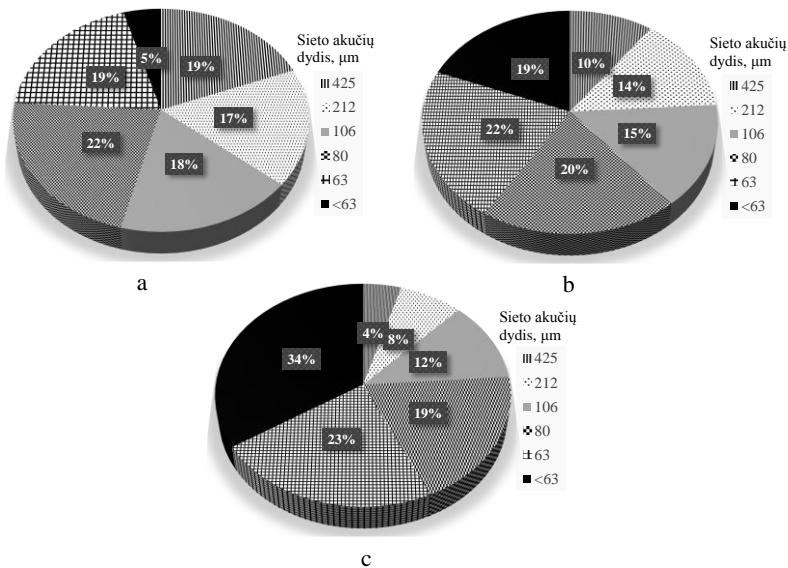
2.2 Terminio ir mechanocheminio apdorojimo metodų įtaka sintezės produktų savybėms

Ištirta susintetintų palankiausiomis sintezės sąlygomis ($t = 200$ °C, MW atveju $\tau = 1$ h, HT atveju $\tau = 3$ h, kai Mg/Al = 2) produktų terminis stabilumas ir struktūros ypatybės. Nustatyta, kad sintezės metodas (hidroterminės ar mikrobanginės) nekeičia kietafazio sukepimo metu susidarančių junginių mineralinės sudėties. Pažymėtina, kad po vienos 575 °C temperatūroje degimo valandos, produktuose vyrauja magnio oksidas (ICDD File No. 77-2179; $d - 0,244; 0,211; 0,149$ nm) ir aliuminio oksidas (ICDD File No. 29-0063; $d - 0,199; 0,139$ nm), o aukštesnėje (1000 °C) temperatūroje – kartu su jais susidaro ir mišrūs Mg-Al oksidų junginiai (ICDD File No. 21-1152; $d - 0,470; 0,284; 0,244; 0,023; 0,155; 0,143$ nm) (5 pav.).



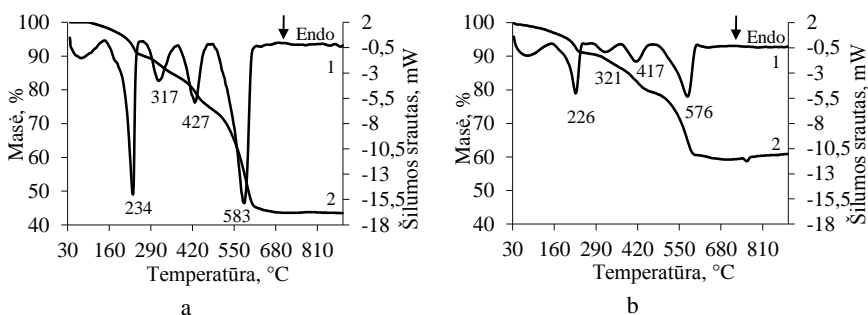
5 pav. Bandinių, degtų 1 val., RSDA kreivės: a – 575 °C ir b – 1000 °C temperatūroje. Žymenys: ▲ – magnio oksidas, ◆ – aliuminio oksidas, ★ – mišrūs Mg-Al oksidai

Nustatyta, kad mechanocheminės aktyvacijos trukmė turi įtakos granulimetrinei sintezės produktų sudėčiai. Ištirta, kad sintezės produktuose vyrauja didesnės nei 80 μm (~ 76 %) ir tik 5 % mažesnės nei 63 μm skersmens dalelės. Tuo tarpu ilginant mechanocheminės aktyvacijos (950 aps./min dažniu) trukmę nuo 1 iki 5 min., smulkiausios frakcijos (dalelių skersmuo < 63 μm) padidėja atitinkamai nuo 19 iki 34 % (6 pav.).



6 pav. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį sintezės produkte (a) ir po mechanocheminės aktyvacijos 950 aps./min dažniu, kai apdorojimo trukmė, min: b – 1, c – 5

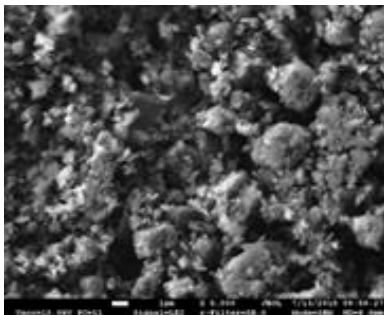
Vienalaikės terminės analizės rezultatai parodė, kad mechanocheminė aktyvacija lemia sintezės produkto struktūrinius pokyčius, t. y. iš sintezės produkto pasišalina ne tik kristalinis vanduo (234–226 °C ir 317–321 °C), bet ir CO_3^{2-} anijonai (427–417 °C ir 583–576 °C) (7 pav.).



7 pav. Sinezės produkto (a) ir po 5 min (b) mechanocheminės aktyvacijos 950 aps./min dažniu bandinių VTA kreivės (1 – DSK, 2 – TGA)

Tai akivaizdžiai matyti DSK kreivėje po 5 minučių aktyvacijos 950 aps./min dažniu, nes identifikuotų endoterminių efektų šiluminės vertės žymiai sumažėja: nuo

272,83 iki 93,00 J/g (7 pav., b, 226 °C), nuo 112,54 iki 22,76 J/g (7 pav., b, 321 °C), nuo 143,97 iki 46,29 J/g (7 pav., b, 417 °C) ir nuo 499,82 iki 168,97 J/g (7 pav., b, 576 °C) lyginant su pradiniu sintezės produktu (7 pav., a). Atlikus sintezės produkto SEM analizę po mechanocheminės aktyvacijos nuotraukoje identifiukuoti neapibrėžtos struktūros aglomeratai, t. y. susidaro netaisyklingos formos ir dydžio kristalų formos (8 pav.).

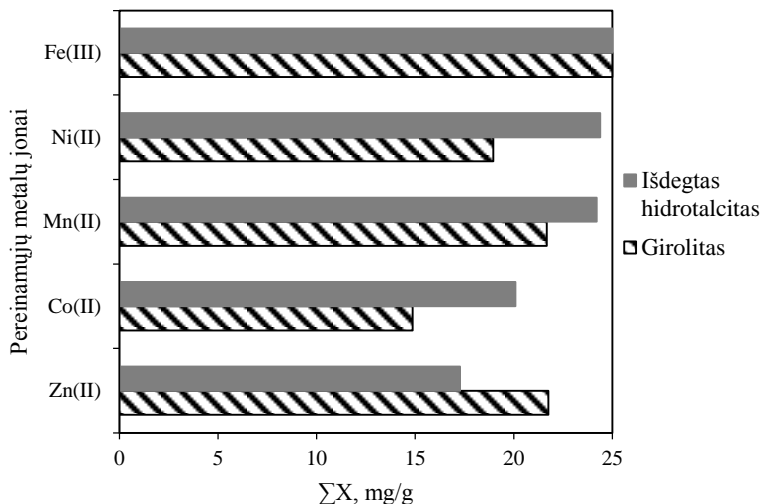


8 pav. Sinezės produkto SEM nuotrauka po 5 min, 950 aps./min mechanocheminės aktyvacijos, didinimas: 5000

Taigi, aktyvacijos metodai (mechanocheminis ar terminis) ir jų sąlygos turi įtakos oksidinių / hidroksidinių junginių mineralinei sudėčiai ir morfologinėms savybėms.

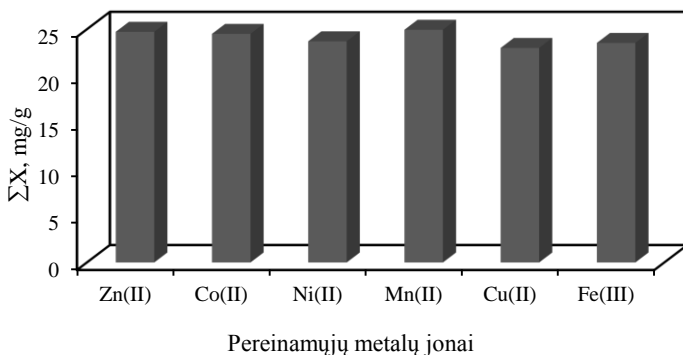
2.3 Sluoksniuotų neorganinių bandinių adsorbcijos geba pereinamųjų metalų jonams

Nustatyta, kad pavienių metalų (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ir Fe^{3+}) jonų adsorbcija sintetiniais hidrotalcitu ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ val.}$, po sintezės išdegtas $t = 575\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ val.}$) ar girolitu ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 48\text{ val.}$) priklauso ne tik nuo adsorbento, bet ir nuo adsorbtyvo cheminės prigimties. Ištirta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ min}$ ir $c_{\text{Me}} = 0,25\text{ g/dm}^3$) geresnėmis adsorbcinėmis savybėmis Co^{2+} , Ni^{2+} ir Mn^{2+} jonams pasižymėjo išdegto hidrotalcito bandiniai nei sintetinio girolito, išskyrus cinko jonus, nes į girolitą įsiterpė $21,75\text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$, o į išdegtą hidrotalcitą – $16,63\text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$. Tiek į išdegto hidrotalcito, tiek į sintetinio girolito kristalinę struktūrą įsiterpia visi skystoje terpėje esantys geležies (III) jonai ($25\text{ mg Fe}^{3+}/\text{g}$) (9 pav.).



9 pav. Pereinamųjų metalų jonų kiekiai, įsiterpę į skirtingus adsorbentus po 60 min, 25 °C temperatūroje, kai $c_{Me} = 0,25 \text{ g/dm}^3$

Norint nustatyti keleto adsorbtyvų viena laikės adsorbcijos parametrus buvo atlikti girolito adsorbcinės gebos matavimai, skystoje terpėje esant Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ir Fe^{3+} jonų mišiniui, kuriame atitinkamai kiekvieno pereinamųjų metalų jono koncentracija buvo lygi $0,25 \text{ g Me}^{x+}/\text{dm}^3$. Ištirta, kad į minėto adsorbento kristalinę struktūrą po 60 min. sąveikos įsiterpia: $\sim 24,73 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$, $\sim 24,51 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$, $\sim 23,00 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$, $\sim 23,71 \text{ mg Ni}^{2+}/\text{g}$, $\sim 24,95 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g}$, $\sim 23,54 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{g}$ jonų (10 pav.).



10 pav. Pereinamųjų metalų jonų kiekiai, įsiterpę į girolitą po 60 min, 25 °C temperatūroje, kai $c_{Me} = 0,25 \text{ g/dm}^3$

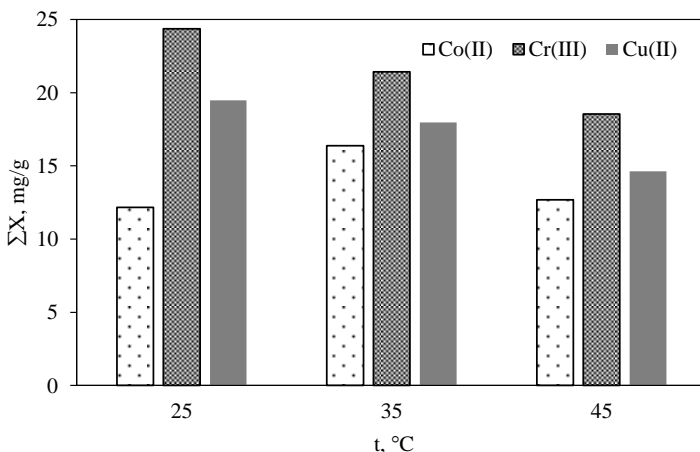
Ištirta, kad pseudo antrojo laipsnio lygtis tinkamai aprašo girolito vienalaikės visų pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos mechanizmą, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis apskaičiuotos R^2 koeficiento vertės yra lygios vienetui ir tik kobalto jonų atžvilgiu $R^2 = 0,99$ ir apskaičiuoti pereinamųjų metalų jonų kiekiai ($q_{e(aps.)}$) pusiausvyros sąlygomis atitinka eksperimentiškai nustatytiems minėtų metalų jonų kiekiams ($q_{e(nus.)}$) (1 lentelė). Be to, iš tiesės krypties koeficiento verčių apskaičiuotos reakcijos greičio konstantos (k_2). Ištirta, kad mažiausia k_2 vertė yra vykstant kobalto jonų adsorbcijai girolitu ($k_2 = 0,45$ min g/mg), o didžiausia – geležies jonų $k_2 = 1,65$ min g/mg (1 lentelė).

1 lentelė. Pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos kinetiniai parametrai

Me^{x+}	R^2	$q_{e(nus.)}$, mg/g	$q_{e(aps.)}$, mg/g	k_2 , g/min·mg
Zn^{2+}	1	24,73	24,69	1,26
Ni^{2+}	1	23,71	23,70	1,37
Mn^{2+}	1	24,95	25,00	1,00
Co^{2+}	0,99	24,51	24,39	0,45
Cu^{2+}	1	23,00	22,99	0,79
Fe^{3+}	1	23,54	23,47	1,65

Žymenys: R^2 – koreliacijos koeficientas; $q_{e(nus.)}$ – adsorbuotos medžiagos kiekis, nustatytas eksperimento metu, $mg \cdot g^{-1}$; $q_{e(aps.)}$ – adsorbuotos medžiagos kiekis, apskaičiuotas naudojant adsorbcijos modelį, $mg \cdot g^{-1}$; k_2 – pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui, $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$

Co^{2+} , Cu^{2+} ir Cr^{3+} jonai yra svarbūs kaip sluoksniuotų dvigubų hidroksidų katalizatorių aktyvieji komponentai. Dėl šios priežasties kitame tyrimų etape buvo ištirta temperatūros (25, 35 ir 45 °C) įtaka hidrotalcito bandinių vienalaikės adsorbcijos geba Co^{2+} , Cu^{2+} ir Cr^{3+} jonams. Nustatyta, kad didėjant reakcijos temperatūrai nuo 25 °C iki 45 °C, Cr^{3+} ir Cu^{2+} jonų terpmasis į adsorbento struktūrą mažėja, o adsorbuotų Co^{2+} jonų kiekis nežymiai padidėja (11 pav.). Pažymėtina, kad 45 °C temperatūroje vyksta ne tik katijonų, bet ir anijonų (NO_3^-) terpmasis į adsorbento struktūrą, kuris lemia naujo junginio – $MgAl(OH)_2(NO_3) \cdot 0,5H_2O$ (ICDD File No. 62-0583; $d - 0,8939$; $0,4466$; $0,2583$ nm) susidarymą.



11 pav. Įsiterpusių pereinamųjų metalų jonų kiekiai hidrotalcite po 30 min, kai $c_{Me} = 0,25$ g/dm³

Atlikus kinetinius skaičiavimus nustatyta, kad pseudo pirmojo laipsnio kinetinis modelis netinkamai aprašo hidrotalcito viena laikės adsorbcijos eksperimentinius duomenis, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis $R^2 \leq 0,97$ ir $q_e \neq q_e(apsk.)$. Tuo tarpu naudojant pseudo antrojo laipsnio lygtį apskaičiuotas adsorbuotos medžiagos kiekis sutampa su eksperimentiniu ir koreliacijos koeficiento vertės artimos vienetui. Pažymėtina, kad didžiausia reakcijos greičio konstanta buvo apskaičiuota chromo jonų 25 °C temperatūroje ir ji buvo lygi $k_2 = 0,33$ g/min·mg, o mažiausia ($k_2 = 0,02$ g/min·mg) – kobalto jonų 35 °C temperatūroje (2 lentelė).

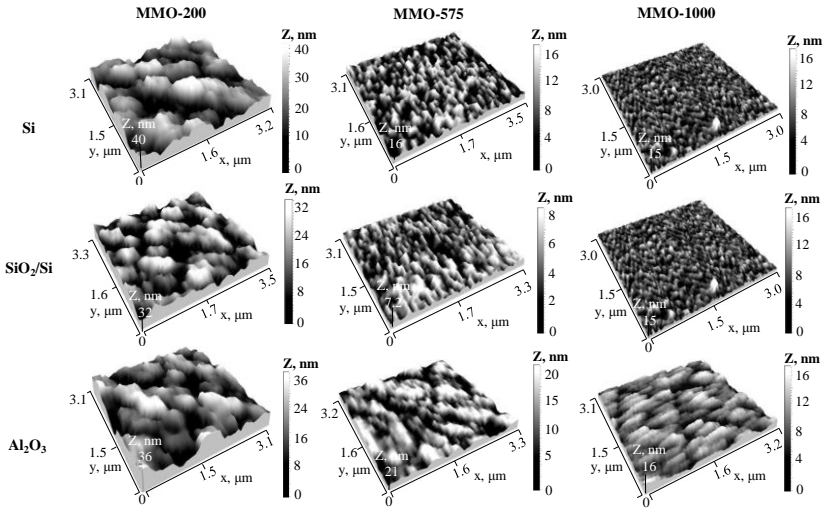
2 lentelė. Pseudo pirmojo laipsnio ir pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos kinetiniai parametrai

Me ^{x+}	Temperatūra, °C	q _{e(nus.)} , mg/g	Pseudo pirmojo laipsnio		Pseudo antrojo laipsnio		
			R ²	q _{e(aps.)} , mg/g	R ²	q _{e(aps.)} , mg/g	k ₂ , g/min·mg
Cu ²⁺	25	19,48	0,83	7,68	0,99	19,72	0,16
	35	17,96	0,96	11,68	0,99	18,86	0,05
	45	14,63	0,73	5,11	0,99	14,29	0,24
Co ²⁺	25	12,16	0,97	9,55	0,99	12,22	0,04
	35	16,98	0,81	8,83	0,92	21,27	0,02
	45	12,69	0,69	6,10	0,99	11,29	0,19
Cr ³⁺	25	24,36	0,73	21,35	0,99	11,48	0,33
	35	21,42	0,91	11,56	0,99	22,37	0,06
	45	18,54	0,94	12,26	0,99	18,69	0,05

Taigi, girolito ir hidrotalcito vienalaikės adsorbcijos procesai tinkamai aprašomi pseudo antrojo laipsnio lygtimis, t. y. vyksta cheminė adsorbcija.

2.4 Plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų formavimas iš tikslinių savybių prekursorių garinimo elektronu spinduliu

Nustatyta, kad plonasluoksnių mišrių metalų oksidų dangų augimo mechanizmas ant skirtingų padėklų (Si, SiO₂/Si, Al₂O₃ pasirinkti, nes elementine sudėtimi giminingi su tikslinių savybių prekursoriais bei vieni iš dažniausiai naudojamų formuojant plonasluoksnes dangas) priklauso nuo prekursoriaus cheminės sudėties. Naudojant 575 °C temperatūrose termiškai apdorotus hidrotalcito bandinius kaip prekursorius buvo suformuotos beveik lygaus paviršiaus tankios dangos (MMO-575), nes apskaičiuotos reljefo asimetriškumo (R_{sk}) parametrų vertės buvo artimos nuliui, t. y. kito nuo -0,07 iki 0,08. Be to, MMO-575 ir MMO-1000 (prekursorius termiškai apdorotas 1000 °C temperatūroje) dangoms suformuotoms ant SiO₂/Si padėklo nustatyta mažiausios vidutinio kvadratinio šurkštumo vertės – $R_q = 1,13$ ir 1,14 nm (12 pav., 3 lentelė).



12 pav. Plonasluoksnių dangų AJM paviršiaus topografiniai vaizdai ant skirtingų padėklų (Si, SiO₂/Si, Al₂O₃) naudojant tikslinės paskirties prekursorius

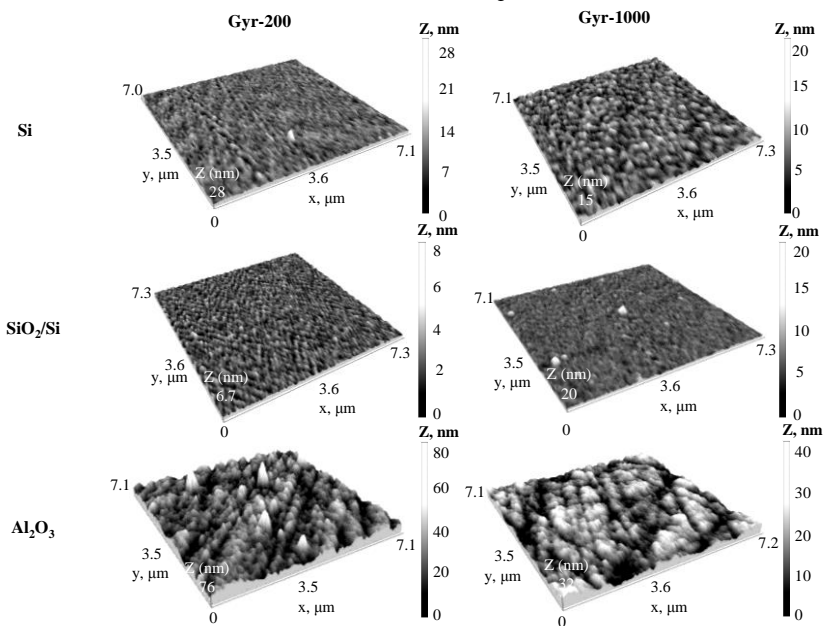
Nepriklausomai nuo padėklo cheminės sudėties, MMO-200 dangoms, kai prekursoriais naudoti hidrotalcito bandiniai išdegti 200 °C temperatūroje, yra būdingas salelinis / klasterinis augimas (12 pav.). Pažymėtina, kad didžiausia $R_q = 7,14$ nm vertė buvo apskaičiuota MMO-200 dangai, suformuotai ant Si padėklo (3 lentelė). Remiantis apskaičiuotomis vidutinio aukščio (Z_{mean}) vertėmis, nustatyta,

kad plonasluoksnių MMO-200, MMO-575 ir MMO-1000 dangų storis kinta nuo ~ 4 nm iki ~ 23 nm (3 lentelė).

3 lentelė. Plonasluoksnių dangų paviršiaus reljefo šiurkštumo parametrų vertės ant skirtingų padėklų naudojant tikslinės paskirties prekursorius

Padėklas	Paviršiaus reljefo parametrai	MMO-200	MMO-575	MMO-1000
Si	R_q , nm	7,14	2,33	1,19
	R_{sk}	0,08	-0,07	0,89
	R_{ku}	2,59	3,02	8,24
	Z_{mean} , nm	19,81	8,39	4,07
SiO ₂ /Si	R_q , nm	5,19	1,13	1,14
	R_{sk}	-0,31	0,08	0,58
	R_{ku}	2,94	3,06	6,13
	Z_{mean} , nm	18,23	3,71	4,15
Al ₂ O ₃	R_q , nm	6,00	2,89	2,62
	R_{sk}	-0,40	-0,03	-0,12
	R_{ku}	3,55	3,33	2,83
	Z_{mean} , nm	22,57	12,07	9,61

Formuojant plonasluoksnes dangas iš termiškai apdorotų skirtingose temperatūrose (200 ir 1000 °C) girolito bandinių ištirta, kad dangų augimo mechanizmas priklauso ne tik nuo padėklų cheminės prigimties, bet taip pat nuo prekursoriaus kietafazinio sukepimo sąlygų (13 pav.). Apskaičiuoti dangų reljefo parametrai parodė, kad didžiausia vidutinio kvadratinio šiurkštumo vertė ($R_q = 6,48$ nm) gauta formuojant Gyr-200 plonasluoksne dangą ant Al₂O₃ padėklo, kurios vidutinis aukštis buvo 22,83 nm. Tuo tarpu ant SiO₂/Si padėklo suformuotos Gyr-1000 dangos, kurios vidutinis aukštis buvo lygus $Z_{mean} = 3,94$ nm, gauta mažiausia R_q vertė – 1,01 nm. Pažymėtina, kad R_{sk} vertės artimos nuliui buvo gautos plonasluoksniams dangoms, suformuotoms ant SiO₂/Si padėklo, kai tikslinės paskirties prekursorius išdegtas 200 °C temperatūroje ir ant Si bei Al₂O₃ padėklų, kai minėtas prekursorius buvo išdegtas 1000 °C temperatūroje. Visomis eksperimentinėmis sąlygomis nustatyta, kad plonasluoksniams dangoms, suformuotoms iš girolito prekursoriaus reljefo šiurkštumo, parametro R_{ku} vertės yra didesnės nei 3, išskyrus Gyr-1000 plonasluoksnei dangai suformuotai ant Al₂O₃ padėklo ($R_{ku} = 2,95$), – vadinasi, kad minėtoms dangoms yra būdingi smailūs, iškilūs reljefo paviršiaus elementai (4 lentelė).



13 pav. Plonasluoksnių dangų AJM paviršiaus topografiniai vaizdai ant skirtingų padėklų (Si, SiO₂/Si, Al₂O₃) naudojant tikslinės paskirties prekursorius

4 lentelė. Plonasluoksnių dangų paviršiaus reljefo šiurkštumo parametrų vertės ant skirtingų padėklų naudojant tikslinės paskirties prekursorius

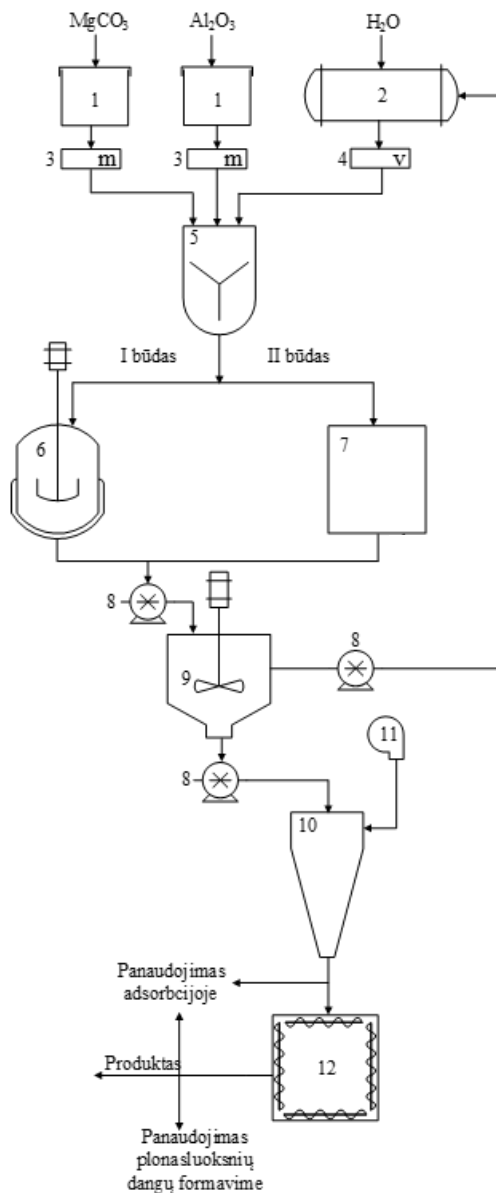
Padėklas	Paviršiaus reljefo parametrai	Gyr-200	Gyr-1000
Si	R_q , nm	1,33	1,80
	R_{sk}	1,23	0,14
	R_{ku}	18,50	3,14
	Z_{mean} , nm	8,42	7,69
SiO ₂ /Si	R_q , nm	1,38	1,01
	R_{sk}	0,07	2,53
	R_{ku}	3,45	8,10
	Z_{mean} , nm	6,47	3,94
Al ₂ O ₃	R_q , nm	6,48	4,50
	R_{sk}	0,86	-0,03
	R_{ku}	8,01	2,95
	Z_{mean} , nm	22,83	16,18

Taigi, garinimo elektronu spinduliu metodas yra tinkamas plonasluoksnių dangų formavimui. Pažymėtina, kad taikant minėtą formavimo metodą neigiamos įtakos turėjo susintetinto ir termiškai apdoroto 200 °C temperatūroje prekursoriaus struktūroje esantis kristalizacinis vanduo, kuris garinimo proceso metu lemia išlydžio susidarymą kameroje. Dėl šios priežasties, formuojant plonasluoksnes dangas, sintetinis prekursorius turėtų būti termiškai apdorotas didesnėje nei 500 °C temperatūroje.

2.4 Tikslinės paskirties junginių sintezės periodinio veikimo gamyboje technologinės rekomendacijos

Atlikti eksperimentiniai tyrimai leidžia rekomenduoti tikslinės paskirties Mg-Al junginių sintezės periodinio veikimo gamyboje technologinę schemą, kuri yra pateikta 14 paveiksle. Mg-Al junginių sintezės parametrai parinkti pagal darbo rezultatus – MgCO₃ ir γ-Al₂O₃ mišiniai, kurių molinis santykis yra Mg/Al = 2, V/K = 10, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė – 1 arba 3 val. Vienam darbo ciklui kietųjų žaliavų reikės 100 kg (γ-Al₂O₃ = 23,29 kg ir MgCO₃ = 76,71 kg) ir 1000 kg H₂O.

Magnio ir aliuminio komponentus turintys junginiai laikomi žaliavų bunkeriuose (1), iš kurių reikiami minėtų junginių kiekiai pasverti svoriniais dozatoriais (3) tiekiami į maišytuvą (5), į kurį iš talpyklos (2) naudojant tūrinį dozatorių (4) įpilamas reikiamas kiekis vandens. Sumaišytos pradinės žaliavos siurbliu, priklausomai nuo pasirinkto sintezės metodo, tiekiamos į autoklavą (6) arba mikrobangų reaktorių (7). Pirmuoju atveju sintezė vykdoma autoklave (6) 3 h 200 °C temperatūroje. Antruoju atveju sintezė vykdoma mikrobangų reaktoriuje (7) 1 h 200 °C temperatūroje. Po hidroterminės / mikrobanginės sintezės produktas tiekiamas į tarpinį rezervuarą (9) kuriame po sedimentacijos siurbliu (8) pašalinamas perteklinis vanduo ir po to produktas tiekiamas į purkštuvinę džiovyklą (10). Šio proceso metu gautos 0,75–1,00 mm skersmens sintezės produkto granulės, kurių drėgnis 1,5–2 %, toliau gali būti naudojamos pereinamųjų metalų jonų adsorbicijos procesuose arba kraunamos automatizuotu įrenginiu ir gabenamos į periodinio veikimo kamerinę krosnį (12), kurioje degamos 1 h > 500 °C temperatūroje. Paskui mišrių metalų oksidų gaminiai gali būti naudojami pereinamųjų metalų jonų adsorbicijoje, plonasluoksnių dangų formavime arba tiekiami į produkcijos pakavimo sandėlį.



14 pav. Principinė technologinė tikslinės paskirties junginių sintezės ir jų panaudojimo schema: 1 – žaliavų bunkeris, 2 – vandens rezervuaras, 3 – svorinis dozatorius, 4 – tūrinis dozatorius, 5 – maišyklė / adsorberis, 6 – autoklavas, 7 – mikrobangų reaktorius, 8 – siurbliai, 9 – suspensijos talpykla, 10 – purkštuvinė džiovykla, 11 – kaloriferis, 12 – kamerinė krosnis

IŠVADOS

1. Tikslinių savybių junginių susidarymas maišant $\text{MgCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ suspensiją vyksta sparčiau hidroterminėje nei mikrobanginėje aplinkoje. Hidroterminėmis sintezės sąlygomis, ilgėjant trukmei ir / arba didėjant pradinių medžiagų moliniam santykiui ($\text{Mg/Al} = 1, 2$), hidrotalcitui būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas padidėja nuo 296 iki 471 $\text{sm}\ddot{u}\text{g./s}$, o kristalitų dydis – nuo 40,06 iki 52,45 nm. Mikrobanginės sintezės metodas lemia mažesnę minėto junginio kristališkumą, t. y. jo smailės difrakcinio maksimumo intensyvumas sumažėja nuo 258 iki 209 $\text{sm}\ddot{u}\text{g./s}$, o kristalitų dydis nuo 38,50 iki 36,25 nm. Keičiant aktyvacijos metodą (mechanocheminio ar terminio) sąlygas galima valdyti minėto junginio bandinių mineralinę sudėtį ir morfologines savybes.
2. Nustatyta, kad sintetiniai oksidiniai ir silikatiniai junginiai vienu metu adsorbuoja skystoje terpėje esančius visus katijonus – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Pažymėtina, kad šių pereinamųjų metalų jonų terpmosi sparta (3–10 min) ir pusiausviroji adsorbcijos geba priklauso nuo minėtų junginių cheminės ir mineralinės sudėties bei skystosios terpės temperatūros.
3. Iširta, kad nepriklausomai nuo pradinio tirpalo vandenilio jonų rodiklio vertės, sintetinio girolito ir hidrotalcito adsorbcijos reakcijos yra negrįžtamos, nes pereinamųjų metalų jonai į adsorbentų kristalinę struktūrą įsiterpia pagal cheminę sąveiką, kurią tinkamai aprašo pseudo antrojo laipsnio kinetinis modelis.
4. Naudojant garinimo elektronų spinduliu metodą galima suformuoti įvairaus storio (nuo 4 iki 23 nm) plonasluoksnes dangas iš aktyvuotų tikslinės paskirties junginių ant skirtingų padėklų (Si, SiO_2/Si ir Al_2O_3). Norint gauti minėtų dangų tinkamus paviršiaus reljefo parametrus (R_q , R_{sk} , R_{ku} ir Z_{mean}), reikia sintetinius oksidinius ir silikatinus junginius aktyvuoti aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje.
5. Pasiūlyta tikslinės paskirties junginių sintezės periodinio veikimo gamyboje principinė schema, sujungianti hidroterminės / mikrobanginės sintezės ir aktyvavimo metodus.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. Adsorption kinetic parameters of Fe^{3+} and Ni^{2+} ions by gyrolite // *Materials science = Medžiagotyra*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1392-1320. 2015, vol. 21, no. 1, p. 117–122.
2. Bankauskaitė, Agnė; Eisinas, Anatolijus; Baltakys, Kęstutis; **Zadavičiūtė, Skirmantė**. A study on the intercalation of heavy metal ions in a wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents // *Desalination and water treatment*. Philadelphia, PA: Taylor & Francis. ISSN 1944-3994. 2015, vol. 56, iss. 6, p. 1576–1586.
3. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis; Bankauskaitė, Agnė. The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite: a comparative study // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2017, vol. 127, iss. 1, p. 189–196.
4. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Bankauskaitė, Agnė. Simultaneous adsorption at 25 °C and the peculiarities of gyrolite substituted with heavy metals // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2017, vol. 127, iss. 1, p. 335–343.
5. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. The study of Cp determination of hydrotalcite intercalated with heavy metal ions // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2018, vol. 131, iss. 1, p. 521–527.

Publikacijos mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje

1. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis. The adsorption capacity of gyrolite for Mn^{2+} ions // *Chemistry and chemical technology 2015: programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology*. [S.l.: s.n, 2015], ISBN 9786094594618. p. 162–165.
2. Baltakys, Kęstutis; **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė. The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite: a comparative study // *3rd Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry, CEEC-TAC3: 25-28 August 2015, Ljubljana, Slovenia: book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Romana Cerc Korošec; Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry*. Rostock: Greifswald, 2015, ISBN 9783940237347. p. 294.

3. Baltakys, Kęstutis; **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė. The effect of mechanochemical treatment conditions on hydrotalcite particle size distribution // *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 17th international conference-school, 27–31 August 2015, Palanga, Lithuania*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2015, p. 155.
4. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Niūniavaitė, Domantė; Jefimovaitė, Laura. A comparative study of α -C₂SH and hydrotalcite adsorption capacities // *BaltSilica 2016: book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials, 26-27 May 2016, Kaunas, Lithuania / Kaunas University of Technology, Riga Technical University, Adam Mickiewicz University in Poznan*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 78.
5. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Sakaliūnienė, Jolita; Bankauskaitė, Agnė; Abakevičienė, Brigita; Baltakys, Kęstutis. The roughness parameters of thin films prepared from different targets based on gyrolite // *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 18th international conference-school, 27-31 August 2016, Palanga, Lithuania*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2016, p. 53.
6. Jefimovaitė, Laura; Bankauskaitė, Agnė; **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis. The simultaneous adsorption capacity of hydrotalcite for Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ ions // *Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas*. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 216.
7. Ringytė, Viktorija; **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Baltakys, Kęstutis. Effect of partial water vapour on hydrotalcite sample structure // *Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas*. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 217.
8. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. The study of C_p determination of hydrotalcite intercalated with heavy metal ions // *Proceeding of international conference of thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16-23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia, vol. 1 Saint-Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytecnic University, 2016, ISBN 9785742254478*. p. 224–227.
9. **Zadavičiūtė, Skirmantė**; Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis. The Kinetic parameters of simultaneous adsorption of hydrotalcite for Co²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ ions // *Chemistry and chemical technology 2017: Proceedings of the*

International Conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 83

GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas, pavardė:

Skirmantė Zadavičiūtė

Tautybė:

lietuviė

Gimimo data:

1989 m. birželio 10 d.

Gimimo vieta:

Zarasai

Išsilavinimas:

2008–2012

Studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete; Taikomosios chemijos bakalauras

2012–2014

Studijos Kauno technologijos universiteto, Cheminės technologijos fakultete; Chemijos inžinerijos magistras

2014–2018

doktorantūros studijos Kauno technologijos Universiteto Cheminės technologijos fakultete

Kontaktai:

el. paštas: zadaviciute.skirma@gmail.com

SUMMARY

Relevance of the work

The emerging energy, transport and industrial sectors systematically and significantly contribute to air pollution emissions (OECD Environmental Outlook to 2050). With the objective to address these concerns, EU directives (No. 52017DC0675) recommend to alter production processes towards the direction of emission reduction by using advanced production and waste recycling technologies. Thus the creation of new generations of high selectivity and performance adsorbents and catalysts, as well as the search for new, inexpensive and simple methods for synthesizing this type of material has evolved into a major issue.

The various modifications of metal mixed oxides or their nano-sized compounds are perspective adsorbent/catalyst carriers. Due to the emerging new application areas, a growing number of different chemical composition compounds of layered double hydroxides (featuring the most common formula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{2+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, where M^{2+} , M^{3+} can be substituted by Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} , respectively, and A^{n-} is an exchangeable anion, including Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} or NO_3^-) are synthesized since they can incorporate various cations, inorganic or organic anions into their structure or form composite materials. among the most important compounds of this group there are hydrotalcite-type compounds, and the main mineral in this group is hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Due to their specific structure, versatility in composition, morphology and particle size, hydrotalcite-type compounds have received much attention in potential applications such as catalysis, adsorption, biochemistry, or have been targeted as magnetic and optical functional materials.

In recent years, the interest in another compound, gyrolite ($\text{NaCa}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) has grown up as well. This interest stems from the fact that gyrolite features a larger interlayer thickness of about 2.2 nm, and it can adsorb more new guests. Calcium silicate hydrate compounds including gyrolite can be used as a filler for the production of paper, rubber, plastics, and also as an adsorbent for organic and inorganic effluents.

It should be noted that the properties and structural features of multi-component materials determine the method and conditions of synthesis. The most common method used for the synthesis of metal mixed oxides is a multistep process including the preparation of raw materials, calcination-hydration, sol-gel, hydrothermal, regeneration or other aspects. Thus the involved production technologies are complex, expensive and time-consuming; they also suffer from other drawbacks, for instance, the production of large amounts of waste, the fixed solution medium ($7 < \text{pH} < 13.2$) must be maintained, it is difficult to control the structure and properties of the products) which can be eliminated by conducting the proposed hydrothermal/microwave synthesis. By selecting the optimal synthesis conditions

(temperature, time and/or others), it is possible to control the dispersion of products, their crystal size and shape or the mineralogical composition.

It is known that thin mixed oxide/silicate oxide films can be formed by electrochemical precipitation, anodizing, formation of hydride and organic films and by physical vapour deposition techniques. Although chemical formation techniques of thin films are economical, and as these films can be grown on a large surface, they do not exhibit high mechanical stability, are highly porous and do not form a barrier between the substrate and the environment. Physical vapor deposition methods enable to form thin films in a high vacuum, which results in good adhesion to the pallet, mechanical stability, hardness and higher environmental resistance of the relevant film. There are several physical methods for the formation of these films in the vapor phase: magnetron sputtering, pulsed laser deposition, ion plasma sputtering, electron beam evaporation, etc. It is expected that the structure as well as the physical and chemical properties of growing films will be controlled by using the synthetic targets denoted by specific properties or by changing the technological formation parameters of electron beam evaporation.

The aim of this work is to create an environmentally friendly periodic operation technology of oxide and silicate materials which would include hydrothermal and microwave synthesis of the initial compounds featuring specific properties and their application in adsorption or thin film formation.

In order to achieve the aim of the thesis, we have to fulfill these **objectives**:

1. To examine the influence of the composition of primary mixtures and hydrothermal/microwave synthesis parameters on the formation processes of hydrotalcite group compounds;
2. To evaluate the effect of mechanochemical and solid-state treatment on the mineralogical composition and structure stability of mixed metal oxides/hydroxides;
3. To determine the adsorption capacity of transition metals ions for the best samples of oxides and silicates;
4. To form thin mixed metal oxide films from targets which should possess specific properties by selecting the technological parameters of electron beam evaporation.

Scientific novelty of the research

It was proved that the crystallite size, the crystallinity, the crystal form and the mineralogical composition of the synthesized samples can be controlled by changing the conditions of microwave and hydrothermal treatment (isothermal curing duration (up to 48 h), milling duration (until 5 min) and intensity (650–950 rpm)). For the first time, simultaneous adsorption parameters of transition metal ions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) by oxide and silicate samples was determined.

Practical significance of the scientific research

The technology for the production of thin mixed metal oxide films by combining microwave/hydrothermal synthesis, their activation and electron beam evaporation

methods was created. It was proved that it is possible to form mixed metal oxides with various thickness (from 4 nm to 23 nm) and to control their growth kinetics as well as their structural and morphological properties.

Approval and publication of research results

The results of the research have been presented in 5 scientific publications included into the *Clarivate Analytics Web of Science* database: 3 of them published in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 1 in *Desalination and Water Treatment* and 1 in *Materials Science* (Medžiagotyra). The results of the dissertation research have been reported in 8 international conference proceedings: *Chemistry and Chemical Technology* (2015, Lithuania), *Advanced Materials and Technologies* (2015, Lithuania), *3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry* (2015, Slovenia), *Chemistry and Chemical Technology* (2016, Lithuania), *BaltSilica* (2016, Lithuania), *Advanced Materials and Technologies* (2016, Lithuania), *XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry* (2016, Russia), *Chemistry and Chemical Technology* (2017, Lithuania).

Structure and contents of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, relevant scholarly literature survey, the experimental part, the results and discussion part, conclusions and a list of references and publications on the dissertation topic. The list of references includes 189 bibliographic sources. The main results are discussed on 106 pages and illustrated in 11 tables and 35 figures.

During the doctoral studies, S. Zadavičiūtė participated in project *To Create a Silica Gel Waste Processing Technology which will Enable the Development of New Products* (No. SV9-0588/393) and KTU interdisciplinary project *The Environment Friendly Technology for Obtaining Thin Thermostable $Mg_xAl_yO_z$ Spinel Films* (No. MTEPI- P-15045).

Statements presented for defence

1. The structure of compounds possessing specific properties can be controlled by changing the parameters of both microwave and hydrothermal synthesis.
2. The mineralogical composition of targets denoted by specific properties and chemical composition of substrates determines the structural and morphological properties of thin mixed metal oxide films formed by applying the electron beam evaporation technology.

CONCLUSIONS

1. The formation of compounds denoted by specific properties in the $MgCO_3-Al_2O_3-H_2O$ stirred suspension is induced by hydrothermal treatment. During the hydrothermal treatment, it was observed that the intensity of the main diffraction maximum typical of hydrotalcite increased from 296 cps to 471 cps, and the crystallite sizes increased from

40.06 nm to 52.45 nm with the increasing duration and the molar ratio of the primary mixtures (Mg/Al=1 or 2). Meanwhile, the lower crystallinity in the compound was obtained when microwave synthesis was applied, i.e., the intensity of the main diffraction maximum decreased from 258 cps to 209 cps, and the crystallite sizes were reduced from 38.50 nm to 36.25 nm. By changing the conditions of the activation methods (i.e., mechanochemical and thermal ones), the mineralogical composition and the morphological properties of the researched compounds can be controlled.

2. It was determined that synthetic oxides and silicate compounds simultaneously adsorbed almost all the cations (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+}) in the liquid medium. The chemical and mineralogical composition of the researched compounds and the adsorption temperature significantly influenced the adsorption capacity of the transition metal ions and the duration at which the equilibrium was attained (3–10 min).
3. It was examined that, regardless of the pH value of the initial solution, the adsorption reactions characteristic of synthetic gyrolite and hydrocalcite are irreversible because the major part of the investigated ions was intercalated in the crystal structure of the adsorbents according to the chemical interaction which was confirmed by the pseudo-second kinetic model.
4. It was determined that thin films with various thickness (from 4 nm to 23 nm) which were obtained from calcined precursors can be formed on various substrates (Si, SiO_2/Si and Al_2O_3) by using the electron beam evaporation method. It was also established that, in order to receive the appropriate roughness parameters (R_q , R_{sk} , R_{ku} and Z_{mean}) of the researched films, the synthesized oxides and silicate compounds should be activated at temperatures higher than 500 °C because the presence of crystallization water in the structure of the target leads to the discharge in the vacuum chamber.
5. The principal scheme of the synthesis of compounds with specific properties under periodic operation in production including hydrothermal/microwave synthesis and activation methods was offered.

UDK 661.8(043.3)

SL344. 2018-04-12, 2 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas