

ПРИМЉЕНО:	3. XII. 1998
ОРГАНИЗАЦИЈА:	Б. Р. О. Ј.
0603	9/318

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

**PRIMENA METODE REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE ZA  
ISPITIVANJE MATERIJALA SA STRUKTUROM TIPA  
SPINELA**

***DIPLOMSKI RAD***

***MENTOR:***

***DR DUŠANKA Ž. OBADOVIĆ***

***KANDIDAT:***

***BILJANA Ž. TANASIĆ***

***NOVI SAD, 1998.***

*Ovaj rad je rađen u Laboratoriji za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja, Instituta za fiziku Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pod mentorstvom prof. dr Dušanke Ž. Obadović.*

*Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr Dušanki Ž. Obadović i dr Jeleni Kiurski na svesrdnoj pomoći prilikom izrade ovog rada.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima, koji su me svo vreme podržavali.*

## Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Teorijski deo	3
2.1.	Strukture tipa spinela	3
2.2.	Teorija kristalnog polja	6
2.3.	Elektronski spektri	11
2.3.1.	Opšte odlike	11
2.3.2.	Intenzitet elektronskih prelaza i izborna pravila	11
2.3.3.	Spektri kristalnog polja	12
2.3.4.	Spektri prenosa naelektrisanja (CT spektri)	13
2.3.5.	Intraligandni spektri (IL spektri)	13
3.	Eksperimentalni deo	14
3.1.	Podaci o uzorku	14
3.2.	Metoda difrakcije x-zraka	16
3.3.	Osnovi teorije difuzne refleksije	18
3.4.	Mogućnosti primene refleksione spektroskopije	21
3.5.	Podaci dobijeni metodom difrakcije x-zraka	22
3.6.	Snimanje difuznih refleksionih spektara	25
3.7.	Rezultati difuzne refleksione spektroskopije	24
4.	Zaključak	34
5.	Literatura	35

## 1. UVOD

U ovom radu je izvršeno ispitivanje katalizatora za hidrodosulfurizaciju (HDS) na bazi nikla kao materijala kod kojeg se pojavljuju strukture tipa spinela. Spineli pripadaju velikoj grupi jedinjenja sa kristalnom strukturom jonskog tipa, pri čemu je formiranje ove strukture određeno ukupnim naelektrisanjem katjona i njihovim relativnim veličinama. U tom cilju korišćena je kao osnovna metoda refleksione spektroskopije, a kao komplementarna metoda i metoda difrakcije x-zraka.

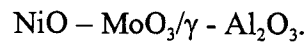
Nikal (Ni) je element koji pripada VIII grupi prelaznih 3d elemenata Periodnog sistema. Atomski broj mu je 28, a relativna atomska masa 58,71. Elektronska konfiguracija atoma nikla je:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ . Pronašao ga je *Cornstedt* 1751. godine. Ovaj element se u prirodi nalazi u obliku sulfidnih  $(NiFe)_9S_8$  – pentlandit) i silikatnih  $[(NiMg)_6Si_4O_{10}(OH)_8]$  – garnierit) ruda.

Nikal spada u teško topljive metale, a pri visokim temperaturama obrazuje NiO. Tačka topljenja mu je  $1455^\circ C$ , a gustina na  $20^\circ C$  iznosi  $8,9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . On je otporan na koroziju. Jonski radijus Ni(II) jona je  $0,78 \text{ \AA}$ . Na sobnoj temperaturi je slabo feromagnetičan i to svojstvo zadržava do  $340^\circ C$ . Kada sa drugim elementima gradi jedinjenja najčešće se javlja kao dvovalentan, ređe kao trovalentan. U slučaju kompleksa oksidacioni broj Ni je 0 ili +2, a retko +1, +3 i +4. U najvećem broju kompleksa on se ponaša kao dvovalentan. Gradi komplekse oktaedarske, tetraedarske i kvadratnoplanarne konfiguracije. Oktaedarski kompleksi su paramagnetni, a boja kristala je najčešće, svetlo zelena ili svetlo plava. Tetraedarski kompleksi su intenzivno plave ili zelene boje, i takođe paramagnetni. Kvadratnoplanarni kompleksi su narandžaste, tamnocrvene ili mrke boje, dijamagnetni su i spadaju u najstabilnije komplekse nikla.

Pored različitih tipova kompleksnih jedinjenja, Ni(II) jon može da gradi i strukture spinelnog tipa, u kojima popunjava delimično oktaedarske, a delimično tetraedarske šupljine. U Ni(II) katalizatorima za hidrodosulfurizaciju u procesu deaktivacije tokom termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi (vazduh) obrazuju se strukture spinelnog tipa. Katalizatori su kompleksni, višekomponentni i višefazni sistemi, a koriste se u procesu hidrodosulfurizacije kao jednom od osnovnih procesa u rafinaciji nafte, usmerenih na uklanjanje sumpornih i azotnih jedinjenja iz različitih derivata.



U radu su korišćeni katalizatori koji pripadaju grupi relativno otpornih katalizatora. Oni po pravilu čine metastabilne faze okarakterisane visokom katalitičkom aktivnošću koje su nestabilne i sklone faznim promenama posebno u uslovima povišene temperature. U komercijalnoj primeni najčešće se koriste molibdenski katalizatori sa kobaltom ili niklom kao strukturnim promotorima na alumina nosaču, a najčešće se prikazuju pojednostavljenim formulama odgovarajućih oksida metala



Poznavanje strukture katalizatora, definisanje njegovog faznog sastava i faznih transformacija do kojih dolazi tokom pripreme, aktiviranja i rada u procesu, neophodno je za rad na poboljšanju postojećih i sintezi novih katalizatora.

Za identifikaciju temperature obrazovanja spinelne strukture, kao i uticaja porasta temperature na količinu obrazovanih spinela, korišćene su metoda difuzne refleksione spektroskopije i kao komplementarna metoda difrakcije x-zraka.

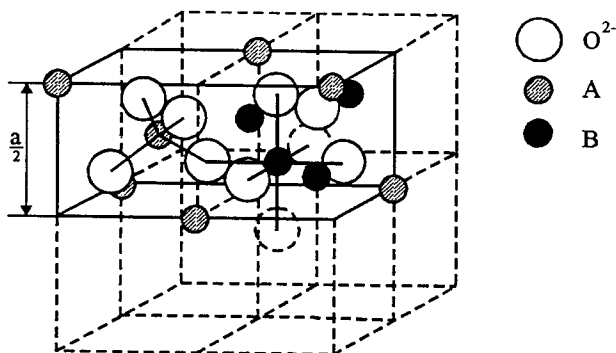
Poslednjih godina naglo se povećala primena metode refleksione spektroskopije u različitim domenima industrije, kinetici hemijskih reakcija, a posebno u spektroskopiji fizike čvrstog stanja. Objašnjenje spektralnih, kao i magnetnih osobina kompleksa moguće je na bazi teorije kristalnog polja, čije su osnove prikazane u teorijskom delu rada, koji takođe obuhvata i objašnjenje spektara kristalnog polja, prenosa naelektrisanja i intraligandnih spektara. U eksperimentalnom delu rada prikazane su osnovne karakteristike uzorka komercijalnog katalizatora, metoda difrakcije x-zraka, kao i metoda difuzne refleksione spektroskopije. Analiza podataka dobijenih metodom difrakcije x-zraka omogućila je kvalitativnu karakterizaciju prisutnih kristalnih faza, a na bazi podataka dobijenih metodom difuzne refleksione spektroskopije utvrđen je tip spinelne strukture formiran na određenoj temperaturi, što ima izuzetan značaj za stabilnost ispitivanih katalizatora.

## 2. Teorijski deo

### 2.1. Strukture tipa spinela

Jedinjenja koja kristališu u spinelnom tipu strukture intenzivno su ispitivana kako u prošlosti tako i u današnje vreme. Spinelni su poznati još od 1915. godine [1].

Strukture tipa spinela pripadaju velikoj grupi jedinjenja čija je struktura analogna prirodnom mineralu spinelu ( $MgAl_2O_4$ ) [2]. To su kristalne strukture jonskog tipa. Osnovna formula jedinjenja sa spinelnom strukturom je  $AB_2X_4$ . Spinelna struktura se može opisati kao gusto kubično pakovanje anjona, u kojem katjoni zauzimaju oktaedarske i tetraedarske šupljine [3]. Na slici 1 je prikazana jedinična ćelija koja sadrži 32 anjona koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine. Od ukupnog broja šupljina katjonima je popunjeno 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih. Tetraedarski katjonski položaji su označeni sa A, a oktaedarski sa B.



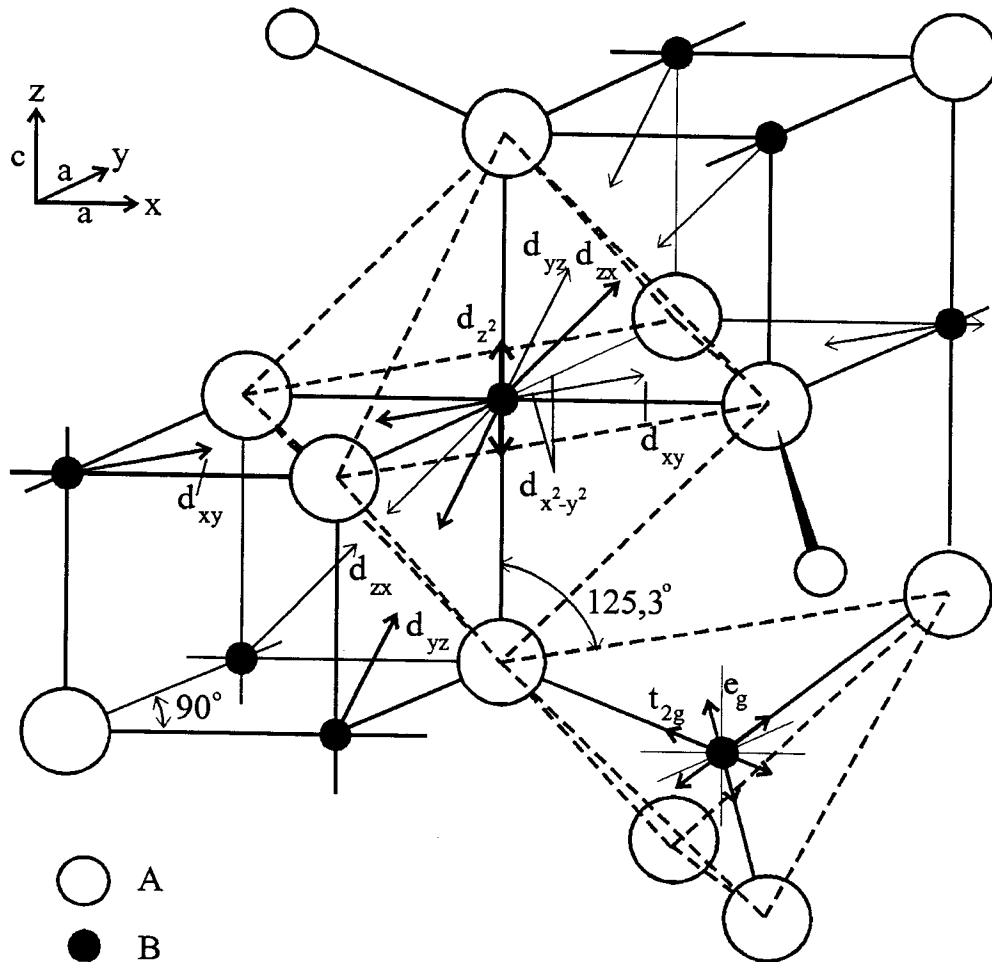
Sl. 1. Jedinična ćelija spinelne strukture

Ukupno naelektrisanje katjona i njihova relativna veličina određuje mogućnost formiranja spinelne strukture. Način na koji se katjoni smeštaju u oktaedarske (B) i tetraedarske (A) šupljine daju mogućnost postojanja dva različita oblika spinela – normalni i inverzni spineli.

Normalni spineli imaju dvovalentne katjone u tetraedarskim (A) šupljinama, a trovalentne u oktaedarskim (B) šupljinama:  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ .

Inverzni spineli imaju dvovalentne katjone, kao i  $\frac{1}{2}$  trovalentnih katjona u oktaedarskim (B) šupljinama, a ostatak trovalentnih katjona je u tetraedarskim (A) šupljinama [2]:  $A^{3+}B^{2+}B^{3+}O_4$ .

Orijentacija  $d$  - orbitala oktaedarskih (B) i tetraedarskih (A) katjona u spinelnoj strukturi prikazana je na slici 2.



Sl. 2. Orijentacija  $d$ -orbitala u spinelnoj strukturi

Prilikom proučavanja jedinjenja koja kristališu u spinelnom tipu strukture, zaključeno je da su većina spinela oksidni,  $X = O^{2-}$ . Osim oksidnih, poznati su i spineli sa anjonima:  $F^{3-}$ ,  $Cl^{4-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S^{6-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $Te^{6-}$ ,  $Se^{2-}$  [1].

Istraživanja su takođe pokazala, da svi katjoni radijusa od 0,4 Å do ~1 Å izgrađuju spinelnu strukturu, i većina od njih može zauzeti oba katjonska položaja [1,4,5]. Od petovalentnih katjona u spinelima su nađeni:  $V^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  i  $Nb^{5+}$ . Spinelni koji sadrže velike katjone ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) su nestabilni i mogu preći u druge strukture [1].

Ustanovljeno je da se oksidni spineli karakterišu relativno velikom stabilnošću. Zavisno od oksidacionih stanja katjona, mogući su sledeći tipovi binarnih spinela:  $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ ,  $A^{4+}B_2^{2+}O_4^{2-}$ ,  $A^{6+}B_2^{1+}O_4^{2-}$  [3]. Veliki broj oksidnih spinela su važni u tehnologiji, pri čemu kao posebno bitne treba istaći oksidne spinele – ferite,  $MeFe_2O_4$  (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg ili odgovarajuće kombinacije), zatim spinele koji se javljaju u katalizatorima za HDS  $MeO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  (Me = Co, Ni), koji su u ovom radu korišćeni kao modelni sistemi za ispitivanje ovakvih struktura. Identifikacija obrazovanja ovakvih struktura moguća je na osnovu analize snimljenih refleksionih spektara. Prva teorija koja je objasnila stanje Ni(II) jona (nisko ili visokospinsko) u kompleksima, odnosno spektralne i magnetne osobine bila je teorija kristalnog polja, koja će biti ukratko izložena.



## 2.2. Teorija kristalnog polja

Osnove hemije kompleksnih (koordinacionih) jedinjenja postavio je 1893. godine švajcarski hemičar *Werner* [6]. Po teoriji, koja se naziva i teorijom koordinacije atoma metala, kada formiraju hemijsku vezu mogu da koordiniraju atome, jone ili molekule u određenom broju i rasporedu u prostoru i na taj način grade kompleksna jedinjenja, odnosno komplekse. Centralni atom je onaj koji gradi kompleks, a atomi vezani za njega su atomi liganda. Broj atoma vezanih neposredno za centralni atom u kompleksu naziva se koordinacioni broj. On zavisi od prirode centralnog atoma. *Werner* je koordinacioni broj smatrao sporednom valencom elementa, dok je glavnom valencom elementa smatrao onu kojom element gradi nekompleksne veze. U današnjoj terminologiji glavnoj valenci odgovara oksidacioni broj centralnog atoma [7].

Atomi prelaznih metala imaju niz karakterističnih osobina koje ih razlikuju od ostalih atoma. Jedna od osobina je, da ako predstavljaju deo neke strukture, oni su obično okruženi sa više istovrsnih ili raznovrsnih atoma ili atomskih grupa, stvarajući na taj način kompleksna jedinjenja.

Poznato je iz literature [7] da se joni prelaznih metala najčešće pojavljuju u okruženjima oktaedarskog (koordinacioni broj 6) ili tetraedarskog tipa (koordinacioni broj 4) [4]. Pri tome treba ukazati na činjenicu da okruženja mogu biti geometrijski pravilna, ali se često pojavljuju i okruženja sa narušenom pravilnošću.

Na obrazovanje određene strukture utiče niz različitih faktora, kao što su relativne dimenzije jona, oblik jona (za jone složenog sastava), naelektrisanje i polarizabilnost, ali i usmerenost kovalentne ili delimično kovalentne i koordinacione veze [7].

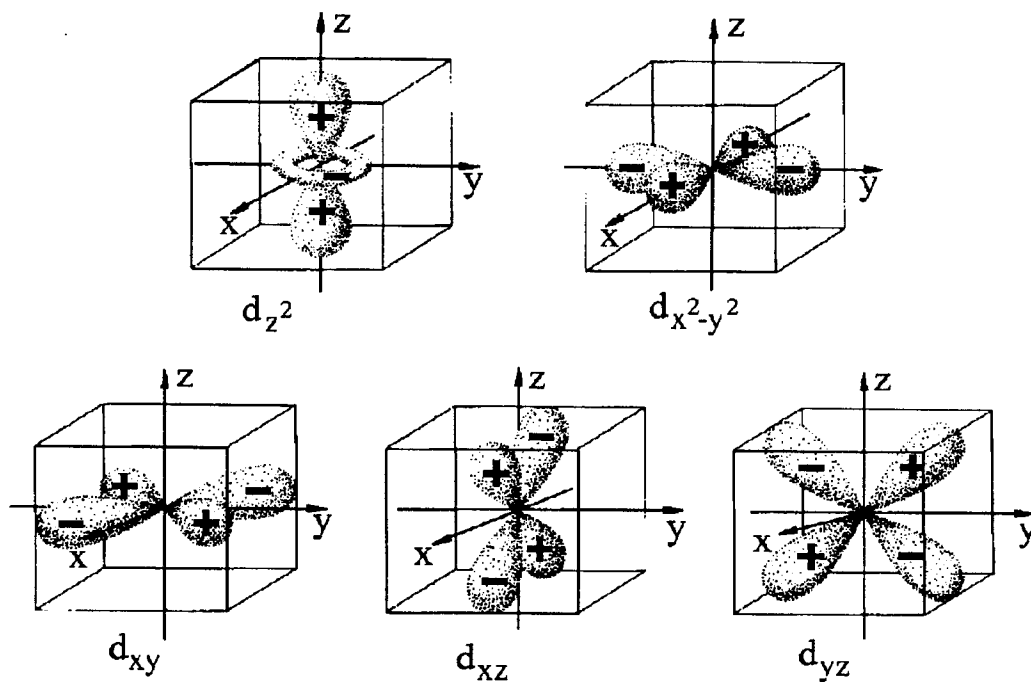
Teoriju kristalnog polja postavio je *Bethe* [7], a razradio *Van Vleck* [8]. Ona čini osnovu savremene teorije koordinacije. Prema ovoj teoriji elektrostatičko polje, koje čine joni koordinovani oko centralnog paramagnetnog jona (joni *d*- i *f*-prelaznih elemenata), određuje stanje valentnih elektrona u kompleksu. Teorija bazira na pretpostavci da su atomi u kompleksu održali individualnost, odnosno da nema

prekrivanja elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda. Ligande zamišljamo kao tačkasta naelektrisanja koja se smestaju u rogljeve koordinacionog poliedra i pri tome stvaraju elektrostatičko polje (kristalno polje). Interakcija metalnog jona i ligandnih atoma svodi se na *Coulomb* – ovu interakciju, bez razmatranja elektronske strukture samih liganda. Kristalno polje smanjuje degeneraciju *d*- (ili *f*-) orbitala centralnog jona, i daje elektronske nivoe karakteristične za kompleks. Pri analizi smanjenja degeneracije orbitala treba voditi računa o jačini i simetriji pomenutog polja. Delimično ili potpuno uklanjanje degeneracije je efekat koji zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja [6]. Elektroni u *d*- orbitalama metalnog jona odbijaju se od elektrona u ligandu, i to jače što su naelektrisanja bliže.

Kada je elektrostatičko polje oko centralnog jona sferno, odnosno kada bi poticalo od negativnih naelektrisanja ravnomerno raspoređenih po površini kugle kojoj je u centru metalni jon, svih pet *d*- orbitala bi bilo pod jednakim odbojnim delovanjem, pa bi svima jednako porasla energija u odnosu na energiju u slobodnom jonu [9].

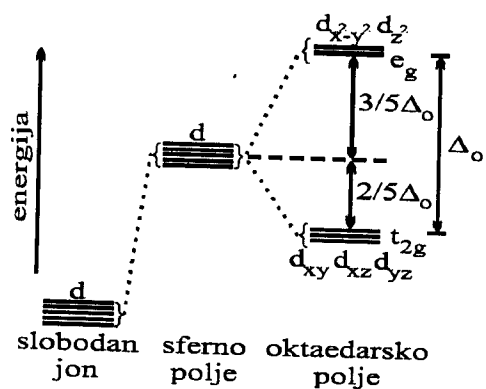
U oktaedarskom elektrostatičkom polju *d*- orbitale metalnog jona imaju veću energiju nego što je imaju u slobodnom jonu. Budući da kompleks "teži" da postigne minimum energije, *d*- orbitale centralnog jona teže da se orijentišu prema ligandima tako da ukupno odbijanje među njima bude što manje. To se u oktaedarskom kompleksu ostvaruje razmeštanjem dve *d*- orbitale bliže ligandima, i tri *d*- orbitale dalje od njih [9].

Do ovog zaključka se može doći pomoću slikovitog prikaza elektronskih oblaka *d*- orbitala (slika 3).



Sl. 3. Prikaz *d*- orbitala centralnog jona metala. U kompleksu oktaedarske koordinacije anjoni se nalaza na osama *x, y, z*

Očigledno je da oktaedarski razmešteni ligandi svojim naelektrisanjem najviše utiču na orbitale  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$ , a najmanje na orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  [9]. To znači da, jon u



Sl. 4. Cepanje nivoa  $d$ -orbitala u oktaedarskom kristalnom polju

oktaedarskom elektrostatičkom polju, ima dve vrste  $d$ -orbitala: tri orbitale sa nižom i dve orbitale sa višom energijom. Sferno-simetrično polje bi samo povisilo energiju nivoa. Nivo bi ostao petostruko degenerisan.

*R.S. Mulliken* [7] da bi označio simetriju kojoj pripadaju  $d$ -orbitale oktaedarskog polja uvodi sledeće oznake: za tri  $d$ -orbitale sa nižom energijom  $t_{2g}$ , a za dve orbitale sa višom energijom  $e_g$  ( $t$  – tri degenerisane orbitale;  $e$  dve

degenerisane orbitale; indeks 2 znači da orbitale menjaju predznak zakretanjem oko dvojnje ose koja je normalna na glavnu osu;  $g$  (*gerade*) – paran i označava centar simetrije.

Zaključuje se da, oktaedarsko kristalno polje jače odbija orbitale  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ , nego orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , te nastaju dva nivoa, a relativna visina nivoa određuje se prema zamišljenom nivou što bi ga svih pet orbitala imalo da je polje sferno - simetrično.

Ukupno razdvajanje nivoa obeležava se sa  $\Delta$  ili  $10Dq$  ( $\Delta_o$  – za oktaedarsko, a  $\Delta_t$  – za tetraedarsko polje) i naziva se parametrom kristalnog polja (slika 4). Ovo razdvajanje nivoa nije simetrično u odnosu na zamišljeni nivo u sfernom polju.

Zanemarujući spin - orbitalnu interakciju, energije sistema  $d$ -orbitala se mogu izraziti preko potencijala polja negativno naelektrisanih liganda. Ovo bi značilo, da primena operatora oktaedarskog kristalnog polja na petostruko degenerisane  $d$ -nivo slobodnog atoma, dovodi do razdvajanja u dve grupe nivoa. Nastali nivoi su degenerisani i pomereni u odnosu na sferno perturbovane nivoa. Realizovano ukupno pomeranje  $e_g$  i  $t_{2g}$  nivoa može se izraziti preko parametara  $D_q$ , gde je:

$$D_q = \frac{2er_0^4}{105}$$

( $r_0$  - srednji radijus  $d$ -elektrona centralnog jona,  $e$  - naelektrisanje elektrona). Parametar  $D_q$  je definisan tako da ukupno rastojanje  $e_g$  i  $t_{2g}$  nivoa,  $\Delta$ , iznosi  $10D_q$ .

Nivo  $e_g$  koji je dvostruko degenerisan pomeren je za  $\alpha_4$  ( $6D_q$ ) u odnosu na sferno perturbovane nivoa, tako da je parametar cepanja kristalnog polja:

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}) = \frac{5}{3} \alpha_4,$$

gde je radijalni integral:

$$\alpha_4 = \frac{ze^2 r_0^4}{r^5}$$

u kome je  $r$  rastojanje odgovarajućeg liganda od  $d$  - elektrona, a  $z$  naelektrisanje ligandnog atoma.

Energije nivoa mogu se izraziti i preko energije destabilizacije:

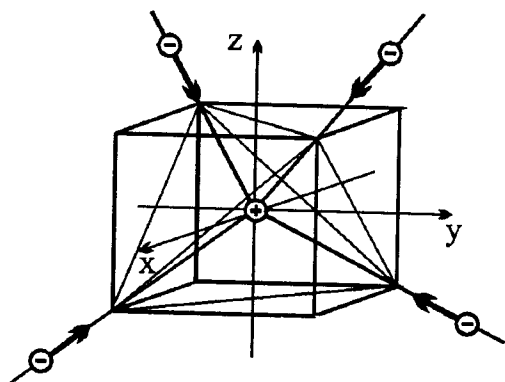
$$E_0 = 6\alpha_0 \left( \alpha_0 = \frac{ze^2}{r} \right)$$

koja odgovara srednjoj energiji odbijanja jednog  $d$  - elektrona od šest ligandnih atoma raspoređenih sferno - simetrično:

$$E(e_g) = E_0 + \frac{3}{5} \Delta$$

$$E(t_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5} \Delta.$$

Analogno navedenom, može se ustanoviti i cepanje  $d$  - orbitala u tetraedarskom kristalnom polju (slika 5). Dejstvo liganda najintenzivnije je usmereno duž koordinatnih osa, odnosno na orbitale



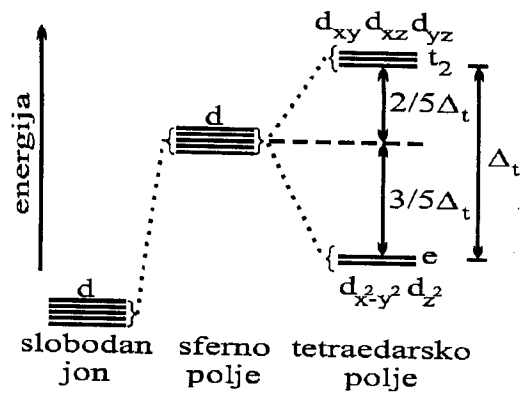
Sl. 5. Tetaedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih naelektrisanja oko centralnog katjona metala

$d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , dok je interakcija sa  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_z$  orbitalama slabija. Zbog toga, prve čine viši  $t_2$  nivo, a druge niži  $e$  nivo u slučaju razdvajanja tetraedarskim kristalnim poljem.

Viši nivo koji ima oznaku  $t_2$  trostruko je degenisan, a niži nivo sa oznakom  $e$ , dvostruko je degenerisan [7]. Tetraedarsko polje za razliku od oktaedarskog polja mnogo manje perturbira  $d$  - orbitale (slika 6).

Teorija kristalnog polja koristi se kao osnova pri diskusiji elektronskih spektara kompleksnog jona [10,11] u slučaju:

- a) određivanja koordinacije centralnog metalnog jona i koordinacionog broja,
- b) određivanja apsorpcijskih traka prelaza i procjene njihovih relativnih energija,
- c) određivanja broja nesparenih elektrona, koje mogu imati prelazni metali u kompleksima,
- d) određivanja tipa spinelne strukture.



Sl. 6. Cepanje nivoa  $d$ -orbitala u tetraedarskom kristalnom polju

## 2.3. Elektronski spektri

### 2.3.1. Opšte odlike

Teorija kristalnog polja i teorija molekulskih orbitala daju određene predstave o energetskim nivoima prelaznih metala u ligandnom okruženju. To čini osnovu za interpretaciju elektronskih spektara koordinacionih jedinjenja koja te jone sadrže [12].

U zavisnosti od toga koje su orbitale obuhvaćene prelazima elektrona, elektronski spektri koordinacionih jedinjenja se orijentaciono mogu podeliti u četiri kategorije i to su:

1. spektri kristalnog polja,
2. spektri prenosa naelektrisanja,
3. intraligandni spektri,
4. spektri koji su posledica prelaza između  $d$  i  $p$  nivoa metalnog jona.

Svaka od navedenih kategorija se karakteriše određenim intenzitetom spektralnih traka.

### 2.3.2. Intenzitet elektronskih prelaza i izborna pravila

Optički prelaz između dva stanja opisanih energijama  $E_1$  i  $E_2$  i talasnim funkcijama  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$ , definiše se preko dve karakteristične veličine:

1. frekvencije prelaza ( $\nu$ ) i
2. intenziteta prelaza ( $I$ ).

Frekvencija prelaza određena je razlikom energija posmatranih stanja:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

gde je  $h$  Plankova konstanta.

Integralni intenzitet apsorpcione trake je srazmeran kvadratu modula matričnog elementa dipolnog momenta prelaza. Dipolni moment prelaza između stanja 1 i 2 dat je izrazom [13]:

$$M_{12} = \int \Psi_1^* M \Psi_2 d\tau \quad (1)$$

gde je  $M$  električni ili magnetni dipolni moment sistema. U slučaju kada je integral momenta prelaza jednak nuli, prelaz je zabranjen.

Polazeći od simetrije sistema često se može odrediti da li je integral momenta prelaza jednak nuli ili ne. Razdvajanjem momenta  $M$  na  $x$ ,  $y$  i  $z$  komponente dobijaju se komponente integrala (1):

$$M_{12}(x) = \int \Psi_1^* M_x \Psi_2 d\tau$$

$$M_{12}(y) = \int \Psi_1^* M_y \Psi_2 d\tau$$

$$M_{12}(z) = \int \Psi_1^* M_z \Psi_2 d\tau ,$$

a da bi prelaz bio dozvoljen mora bar jedan od njih biti različit od nule. Iz uslova da integral (1) bude različit od nule neposredno slede izborna pravila za elektronske spektre, a to su: izborno pravilo po parnosti (Laportovo pravilo) i izborno pravilo po spinu.

1. Izborno pravilo po parnosti (Laportovo pravilo) zahteva da se ostvaruju samo prelazi između orbitala različitih parnosti.
2. Izborno pravilo po spinu zahteva da se elektronski prelaz može ostvariti samo između stanja iste multipletnosti [6].

Intenzitet i širina apsorpcionih traka predstavljaju specifične karakteristike elektronskih spektara. Najintenzivniji spektri odgovaraju dozvoljenim prelazima. U slučaju koordinacionih jednjenja to su spektri sa prenosom naelektrisanja, budući da su oni dozvoljeni i prema Laportovom selekcionom pravilu i po multiplicitetu. Kada spektralni maksimumi potiču od prelaza koji su zabranjeni i po parnosti i po spinu, oni se javljaju u obliku uskih linija malog intenziteta. Ostale prelaze karakterišu široki maksimumi ("spektralne trake").

### 2.3.3. Spektri kristalnog polja

Ovi spektri su vezani za prelaze elektrona između  $d$  - nivoa centralnog jona, pa se zbog toga često nazivaju i  $d - d$  spektrima. Ostvareni prelazi  $d - d$  tipa daju apsorpcione trake relativno slabog intenziteta, i uglavnom se nalaze u vidljivoj i bliskoj ultraljubičastoj oblasti. U principu  $d - d$  prelazi su zabranjeni Laportovim

pravilom, a sem toga neki su zabranjeni i po spinu. Kada su  $d - d$  prelazi dvostruko zabranjeni, njihov intenzitet je znatno slabiji.

Spektri kristalnog polja često određuju boju supstancije, s obzirom da se nalaze u vidljivom području. Identifikacija ovih spektara ne bi trebalo da predstavlja veliki problem. Međutim, u slučaju kada su trake spektara prenosa naelektrisanja (CT) vrlo intenzivne pa zasenjuju bliske  $d - d$  trake, kao i u slučaju da intenzivni kraj CT spektra pojača  $d - d$  traku, proces identifikacije se komplikuje.

Ponekad su i spektri prenosa naelektrisanja zabranjeni. Budući, da je tada njihov intenzitet mali teško je utvrditi da li je neka problematična traka posledica baš  $d - d$  prelaza ili manje verovatnog prenosa naelektrisanja [12].

#### 2.3.4. Spektri prenosa naelektrisanja (CT spektri)

Spektri prenosa naelektrisanja (CT spektri) su posledica prelaska elektrona između orbitala koje imaju različit karakter. Oni se često dele na dve grupe:

1. spektri prenosa naelektrisanja metal  $\rightarrow$  ligandnog tipa ( $M \rightarrow L$ ), i
2. spektri prenosa naelektrisanja ligand  $\rightarrow$  metalnog tipa ( $L \rightarrow M$ ).

Prva grupa spektara nastaje prenosom naelektrisanja sa orbitala koje imaju uglavnom metalni karakter na orbitale koje pripadaju uglavnom ligandnim atomima. Druga grupa spektara se karakteriše prelazom elektrona sa orbitala lociranih uglavnom na ligandu na orbitale locirane na centralnom metalnom jonu [12].

Iz literature je poznato da je prve celovitije radove u vezi prelaza sa prenosom naelektrisanja dao *Jorgensen* [14]. Teorijska interpretacija ovih spektara nailazi na niz teškoća, a i eksperimentalna istraživanja su ponekad veoma otežana. To se dešava usled toga što su trake ovih spektara uglavnom uvek intenzivne, dosta široke, a dešava se da se nađu i u dalekom ultraljubičastom području, gde se mešaju sa intraligandnim prelazima, što stvara niz teškoća pri interpretaciji navedenih spektara.

Važno je istaći da korektna analiza ovih spektara, daje mnogo informacija, jer oni potiču od prelaza između ligandnih i metalnih orbitala od kojih neke bitno učestvuju u hemijskim vezama.

#### 2.3.5. Intraligandni spektri (IL spektri)

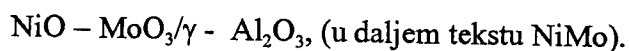
Intraligandni spektri su prevashodno karakteristika liganda. Oni nastaju prelaskom elektrona između nivoa koji pripadaju ligandu. Analiza ovih prelaza obuhvata i pitanje uticaja centralnog metalnog jona na pomenute nivoe [12]. Intraligandni spektri se mogu najbolje odrediti snimanjem refleksionog spektra čistog liganda.



### 3. Eksperimentalni deo

#### 3.1. Podaci o uzorku

Uzorak komercijalnog katalizatora za hidrodiesulfurizaciju (HDS) uzet je iz industrijske proizvodnje i standardnog je sastava:



Ovaj uzorak je podvrgnut termičkom tretmanu na temperaturama 500, 600, 700 i 800°C. Vreme tretiranja uzorka na odgovarajućoj temperaturi je iznosilo 1 čas. Ovakav termički tretman primenjen je u cilju postizanja ubrzanog starenja katalizatora u laboratorijskim uslovima. Termički tretman izvršen je u oksidacionoj atmosferi – vazduhu, kao simulacija realnih uslova regeneracije HDS katalizatora, koja se u industrijskim postrojenjima izvodi u oksidacionoj atmosferi. Iako se regeneracija u procesnim uslovima najčešće izvodi pri koncentraciji kiseonika od cca 10 vol.% u inertnom gasu [15], atmosfera vazduha je primenjena u cilju simulacije ubrzanog starenja u oksidacionoj sredini [2]. Laboratorijski tretman izvršen je na osnovu ispitivanja katalizatora za HDS sličnog tipa [16-18], koji su ukazali na kritičan uticaj različitih atmosfera (vazduh, vodena para, azot) i temperaturnog režima na kinetiku strukturnih promena.

Svi laboratorijski testovi izvedeni su u protočnom sistemu, pri čemu je uzorak postavljen u U-cev ( $\phi$  15 mm) u vertikalnoj mufolnoj peći sa kontrolisanom temperaturom ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ). Brzina zagrevanja peći do radne temperature bila je konstantna [2].

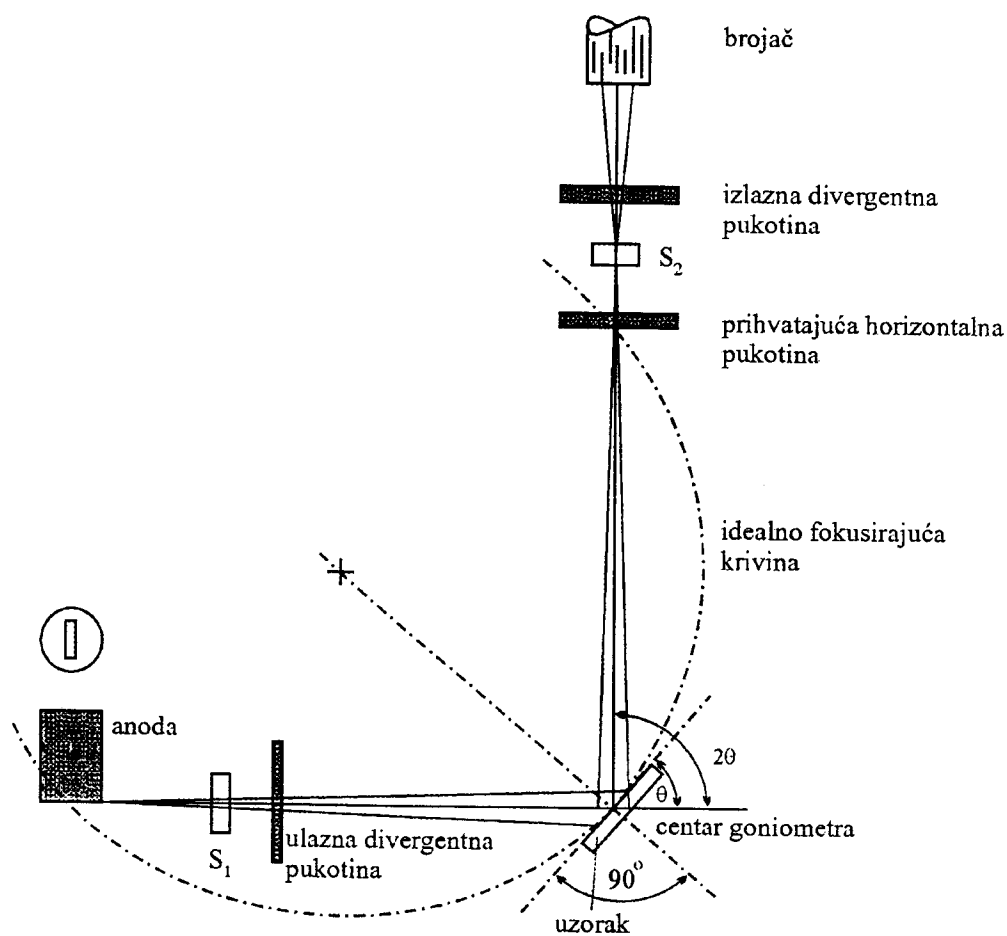
Hemijske i fizičke osobine katalizatora zavise od kompletne geneze tokom složenog postupka pripreme katalizatora. Komercijalni katalizatori obično sadrže 5 – 15%  $\text{MoO}_3$  i 1 – 6%  $\text{NiO}$ , pri čemu se atomski odnosi Ni/Mo kreću u intervalu 0.1 – 1. Budući da optimalni sastav katalizatora zavisi od brojnih faktora teško ga je definisati, te se u literaturi navode različiti podaci [19,20]. U definisanju optimalnog hemijskog sastava treba uzeti u obzir i procesne uslove, osobine sirovine, način aktiviranja itd. Katalizatori za HDS spadaju u grupu posebno otpornih katalizatora na

klasično trovanje i naslage koksa. S druge strane, osnovna struktura klasičnog HDS katalizatora, sa aktivnom molibdenskom fazom na alumina nosaču i kobaltom, odnosno niklom, kao promotorom, je kompleksna interakcija prisutnih faza, praćena formiranjem “dvodimenzionalnih soli” na površini nosača. Interakcija nosača sa fazom promotora dovodi do formiranja sistema na bazi spinela i promene osnovne, inicijalne strukture i teksture katalizatora, tj. njihovih karakteristika. Narušavanje ovih struktura sa delimičnim gubitkom aktivne faze i poremećaja primarne teksture (specifična površina, zapremina pora i srednji prečnik pora) može biti uzrok njegove deaktivacije [2].

### 3.2. Metoda difrakcije x-zraka

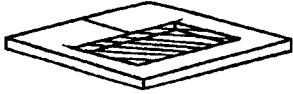
Klasična kamera Debaj – Šerera omogućuje da se intenziteti difraktovanog zračenja procenjuju na osnovu zacrnenja osetljive emulzije nanese na film ili foto ploču. U novije vreme se pokazala kao daleko direktnija i egzaktnija metoda koja kao detektor koristi Gajgerov proporcionalni ili scintilacioni brojač. Naime, kod difraktometra za prah, preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasejanog x-zračenja, moguće je direktno merenje relativnih intenziteta, a do kojih se iz filmskih metoda dolazi na složen i manje tačan način [21,22].

Postavka uređaja je najčešće kao na slici 7.



Sl. 7. Šematski prikaz difraktometra

U centru geometrijskog sistema nalazi se poseban mehanizam za prihvatanje držača uzorka (slika 8). Uzorak mora da bude odgovarajuće veličine, koja omogućava



Sl. 8. Držać uzorka

da snop x-zraka u potpunosti difrakuje na svim upadnim uglovima, ali mu i sama površina mora biti dovoljno glatka. U slučaju da se uzorak preparira u nekom nosaču, veoma je važno da se obezbedi homogenost cele površine,

jer se promenom ugla  $\theta$  donekle šeta i snop x-zraka po uzorku.

Budući da uzorak ima značajne dimenzije ( $12 \times 10$  mm), jedan od osnovnih problema ovog sistema je fokusiranje difraktovanog zračenja na mesto na kome se nalazi brojač. Uočeno je da je do izvesnog stepena defokusiranje bez većeg praktičnog značaja, a to znači da uzorci mogu biti i planparalelne "tablete". Međutim, takođe je ustanovljeno da se defokusiranje može smanjiti sistemom pukotina koje utiču na diferencijaciju upadnog i difraktovanog snopa.

Polazeći od osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije, zaključuje se da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom  $\theta$ , aktuelno je merenje pod dvostruko većim uglom  $2\theta$ , u odnosu na inicijalni zrak. Zbog toga je neophodno da se prilikom skaniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao [21].

Bragg je difrakciju x-zraka na kristalu formalno sveo na refleksiju ovih zraka od serije paralelnih ekvidistantnih ravni kristalne rešetke. Zaključio je, da razlika pređenih puteva zraka koji pozitivno interferišu na površini kristala mora biti jednaka  $2d_{hkl} \sin \theta$ , gde je  $d_{hkl}$  rastojanje između familije paralelnih ravni okarakterisanih Milerovim indeksima (hkl), a  $\theta$  - Bragov ugao pod kojim padaju x-zraci na te ravni.

Polazeći od Bragovog zakona:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda; (n = 0, 1, 2...)$$

gde je  $n$  red difrakcije, a  $\lambda$  talasna dužina x-zračenja, moguće je odrediti vrednosti međuravanskih rastojanja, ukoliko su nam poznate vrednosti ugla i talasna dužina zračenja. Vrednosti međuravanskih rastojanja karakterišu određenu strukturu i pomoću njih se može izvršiti identifikacija jedinjenja u uzorku [23].

### 3.3. Osnovi teorije difuzne refleksije

Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa nekom supstancijom, pored transmisionog i apsorbovanog dela upadnog intenziteta, javlja se i reflektovani deo ( $I_R$ ), koji u odnosu na upadni intenzitet ( $I_0$ ), definiše reflektancu ( $R$ ) [24]:

$$R = \frac{I_R}{I_0}.$$

Zapaženo je da svaka realna refleksija predstavlja kombinaciju dva ekstremna slučaja, a to su:

1. ogledalska – regularna refleksija
2. difuzna refleksija.

Ogledalska – regularna refleksija je proces koji nastaje na glatkoj površini i reflektanca je data izrazom:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\gamma^2}{(n+1)^2 + n^2\gamma^2}$$

gde su  $n$  i  $\gamma$  indeksi prelamanja i apsorpcije datog uzorka, a u funkcionalnoj su zavisnosti od talasne dužine.

Karakteristično je da su regularna refleksija i apsorpcija direktno proporcionalne [25,26].

Difuzna refleksija je proces koji se karakteriše izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine upadnog zračenja. U ovom procesu izotropna raspodela rezultira iz višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja.

Primena difuzne refleksione spektroskopije počinje dvadesetih godina ovog veka i to u industriji boja, papira i tekstila [27].

Strogo teorijsko rešenje problema difuzne refleksione spektroskopije ne postoji. Kubelka i Munk su 1931. godine dali fenomenološku teoriju [28] koja do

današnjih dana nije prevaziđena [29]. Ova teorija predstavlja izvanrednu osnovu za čvršće povezivanje karakteristika sredine i difuzno – refleksionih spektara.

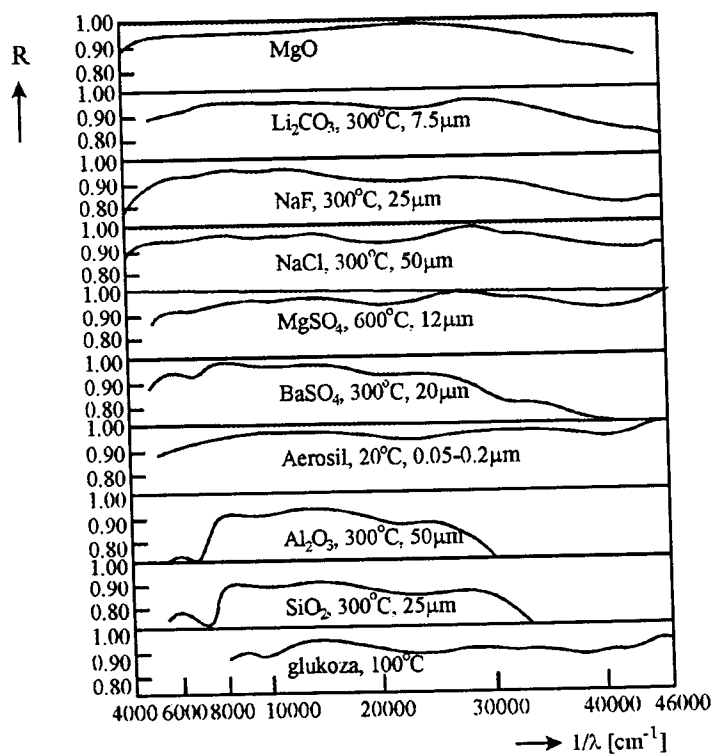
Teorija Kubelka i Munka se zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim, što znači da se ogledalsko rasejanje zanemaruje,
2. delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manji od ukupne dužine ispitivanog uzorka,
3. sloj se difuzno ozračuje.

Na osnovu ovih pretpostavki i tretirajući pojavu difuzne refleksije kao višestruko rasejanje praćeno apsorpcijom [27,30], mogu se dobiti analitički izrazi koji povezuju reflektancu ( $R$ ) i transparentiju sa koeficijentom apsorpcije ( $K$ ) i koeficijentom rasejanja ( $S$ ) interagujuće sredine. Praktično najvažniji izraz je:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

gde je sa  $R_\infty$  označena reflektanca dovoljno debelog uzorka. Veličina  $F(R_\infty)$  se naziva reemisionom ili Kubelka – Munkovom funkcijom.



Sl. 9. Apsolutna difuzna reflektanca nekih belih standarda

Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom u odnosu na supstancije koje se mogu smatrati belim standardima, odnosno da im je reflektanca približno jednaka jedinici, jer je merenje apsolutne vrednosti reflektance praktično neizvodivo. Na slici 9 su prikazane reflektance nekih supstancija koje se najčešće koriste kao standardi. Reflektance ovih supstancija su prikazane u funkciji talasnog broja.

Sa slike 9 se vidi da reflektance supstancija koje se najčešće koriste kao

standardi nisu jednake jedinici, te i da imaju nekakvu funkcionalnu zavisnost od talasne dužine. Uočena odstupanja su bez većeg značaja, naročito kod onih supstancija koje se najčešće primenjuju.

U praksi se reflektovano zračenje kvantitativno karakteriše intenzitetom struje fotomultiplikatora za ispitivanu supstanciju ( $I_u$ ) i za beli standard ( $I_s$ ), odnosno iz njihovog odnosa može se naći veličina koja karakteriše difuznu reflektancu uzorka ( $r_\infty$ ). Aproksimativno je uzeto da  $I_s$  odgovara inicijalnom zračenju ( $I_0$ ). Ovakva aproksimacija je opravdana, na isti način kao što je opravdano izabrane standarde smatrati belim telima. Na taj način se dobija veličina:

$$r_\infty = \frac{R_{\text{out}}}{R_{\text{os}}} \approx \frac{\frac{I_u}{I_0}}{\frac{I_s}{I_0}} = \frac{I_u}{I_s}.$$

Reemisiona funkcija se praktično izračunava kao:

$$F(r_\infty) = \frac{(1-r_\infty)^2}{2r_\infty}.$$

### 3.4. Mogućnosti primene refleksione spektroskopije

Primena refleksione spektroskopije se naglo povećala poslednjih godina. Ova metoda je relativno kasno stala u red pouzdanih metoda, a to je posledica teškoća u formiranju bar fenomenoloških teorija.

Refleksiona spektroskopija danas ima široku primenu u industriji keramičkih materijala, stakla, papira, analitičkoj hemiji, ispitivanju hrane [27], tehnologiji i kalibraciji boja, kinetici hemijskih reakcija [26], a posebno u spektroskopiji fizike čvrstog stanja.

Ova metoda se često koristi pri proučavanju elektronskih spektara poluprovodnika u infracrvenoj oblasti [29], kao i elektronskih spektara u vidljivom delu spektra čistih jonskih kristala sa primesnim centrima [30].

Primena refleksione spektroskopije je velika i pri proučavanju efekata dejstva kristalnog polja u kompleksnim jedinjenjima. Kod ispitivanja kompleksa ovakav pristup ima niz prednosti. Pre svega, ova metodika je univerzalna jer nema strogih zahteva u pogledu transparentnosti i rastvorljivosti uzorka, a osim toga ona tretira supstanciju u čvrstom stanju.

Refleksioni spektri pružaju mogućnosti za izučavanje fine strukture kristalnih kompleksa jer tretiraju supstanciju sa nenarušenim razmacima metal – ligand.

U ovom radu primenjene su sledeće metode ispitivanja:

- metoda difrakcije x-zraka (XRD), i
- metoda difuzne refleksione spektroskopije (DRS).



### 3.5. Podaci dobijeni metodom difrakcije x-zraka

Difrakcija x-zraka (XRD) kao komplementarna metodi difuzne refleksione spektroskopije, primenjena je za ispitivanje kristalne strukture uzorka, kako u smislu kvalitativne analize prisutnih kristalnih faza, tako i u semikvantitativnom određivanju njihovog udela u sistemu. Analiza je vršena metodom kristalnog praha na uređaju PHILIPS PW 1050, sa kobaltnom antikatodom ( $\lambda = 1,7901 \text{ \AA}$ ). Snimanja su izvedena u opsegu uglova difrakcije  $2\theta$  od  $10$  do  $70^\circ$ .

Ispitivanja svežeg, netretiranog katalizatora na bazi nikla, pokazala su slabo izraženu kristalnu strukturu nosača ovog katalizatora (slika 10). U difraktogramu uzorka svežeg NiMo katalizatora, prisutni su široki difrakcioni maksimumi pri uglovima  $2\theta$  od oko  $22^\circ$ ,  $44^\circ$  i  $54^\circ$ , koji odgovaraju položaju najintenzivnijih maksimuma za  $\gamma$  - modifikaciju aluminijum - oksida (ASTM 10-425).

U difraktogramu nisu prisutni drugi maksimumi koji bi se mogli pripisati kristalnim fazama nikla, što ukazuje na rentgenoamorfnu strukturu ovog sistema. Ovo je uobičajena struktura za HDS katalizatore, koja se karakteriše strukturom "dvodimenzionalne soli" aktivne faze u jakoj interakciji sa nosačem [31].

Rezultati ispitivanja NiMo katalizatora, u gore navedenim uslovima, prikazuju postepene promene polazne aktivne strukture u zavisnosti od temperature tretmana. U uzorcima tretanim na  $500^\circ\text{C}$  i  $600^\circ\text{C}$ , ne zapažaju se bitnije promene kristalne strukture, sem prisustva nešto oštrijih maksimuma koji karakterišu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ukazujući na taj način na porast veličine kristalita ove faze u zavisnosti od rasta temperature. Na temperaturi od  $700^\circ\text{C}$  dolazi do neznatnih strukturnih promena u sistemu uz dalji porast veličine kristalita  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i pojave prve indikacije interakcije molibdenske faze sa nosačem, uz formiranje malih količina aluminijum - molibdata (slab intenzitet karakterističnih difrakcionih maksimuma,  $2\theta = 27.5^\circ$  ASTM 20-34).

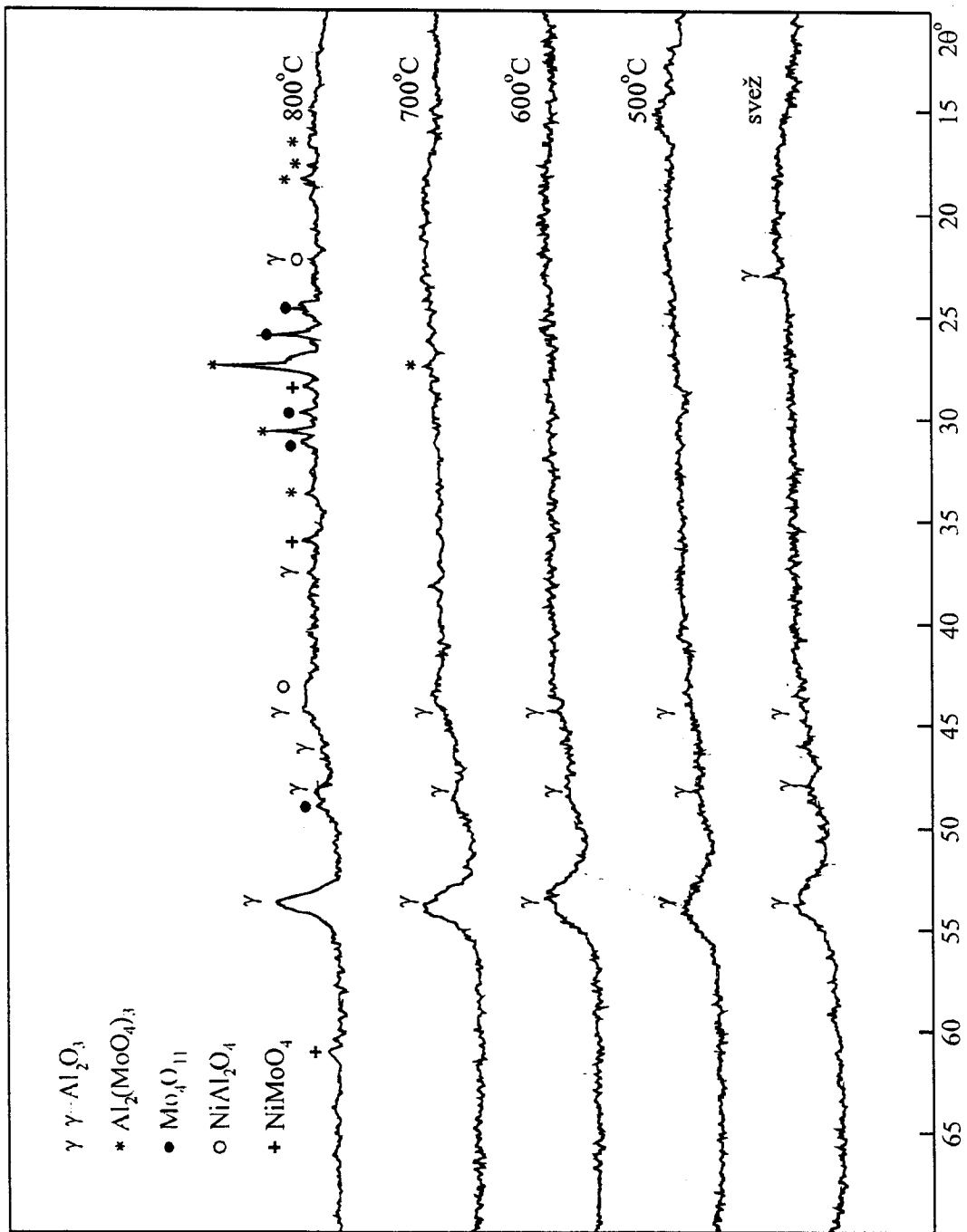
Pri tretmanu na  $800^\circ\text{C}$  prisutna je faza aluminijum - molibdata sa značajnim porastom udela i veličine kristalita ( $2\theta \cong 17^\circ, 27^\circ, 31^\circ$ ), kao i faza  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (ASTM 5-0337,  $2\theta \cong 25^\circ, 27^\circ, 30^\circ$ ) koja predstavlja izdvojenu oksidnu fazu molibdena (tabela 1). Pored povećane kristalizacije  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pojavljuju se indikacije interakcije nikla sa aktivnom fazom molibdena uz nadgradnju nikl - molibdata (ASTM 16-291,  $2\theta = 28.5^\circ; 36.0^\circ; 60.4^\circ$ ) i nosača uz nastajanje nikl - aluminata (ASTM 10-339,  $2\theta =$

22.3°; 43.2°). Ovo nastalo jedinjenje veoma je neaktivno i nastaje kao posledica poremećaja strukture faze – promotora (nikla) prilikom njegove interakcije sa nosačem.

Tabela 1 Fazni sastav uzorka katalizatora termički tretiranog u atmosferi vazduha na temperaturi od 800°C (CoKa = 1,7901 Å)

2θ°	d <sub>rac</sub> (Å)	d <sub>lab</sub> (Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	ASTM	faza
16.6	6.200	6.29	20	200	20-34	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
17.7	5.818	5.72	16	111	20-34	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
18.3	5.628	5.68	20	111	23-764	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
22.3	4.628	4.56	40	111	10-425	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		4.65	20	111	10-339	NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
24.5	4.218	4.24	45	011	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
24.9	4.152	4.00	100	211	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
26.0	3.979	3.95	65	501	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
27.2	3.806	3.80	100	121	20-34	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
27.5	3.766	3.79	100	310	23-764	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
28.5	3.636	3.69	30	011	16-291	NiMoO <sub>4</sub>
29.8	3.481	3.48	85	411 601	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
30.7	3.381	3.39	45	212	20-34	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
31.2	3.328	3.33	10	102	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
32.8	3.170	3.18	25	022	20-34	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
36.0	2.896	2.886	100	111	16-291	NiMoO <sub>7</sub>
37.7	2.770	2.80	20	220	10-425	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
43.2	2.431	2.427	100	311	10-339	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
44.4	2.369	2.39	80	220	10-425	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
45.0	2.339	2.34	40		4-0877	κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
46.2	2.281	2.28	50	222	10-425	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
48.3	2.188	2.13	80		4-0877	κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49.0	2.158	2.146	35	621	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
53.8	1.978	1.997	100	400	10-425	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60.4	1.779	1.783	20	220	16-291	NiMoO <sub>4</sub>
		1.784	35	713	5-0337	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>

Međutim ovi rezultati pokazuju da metoda difrakcije x-zraka nije dala potpunu sliku o procesu formiranja spinelne strukture zbog veoma male koncentracije nikla u sistemu (1-6% nikla u obliku oksida). Difraktogrami ovog uzorka dati su na slici 10.



Sl. 10. Difraktogrami svežeg i termički tretiranog katalizatora u atmosferi vazduha.

### 3.6. Snimanje difuznih refleksionih spektara

U ovom radu je kao primarna korišćena metoda difuzne refleksione spektroskopije. Sistem koji je korišćen za snimanje refleksionih spektara sastavljen je od sledećih osnovnih komponenti:

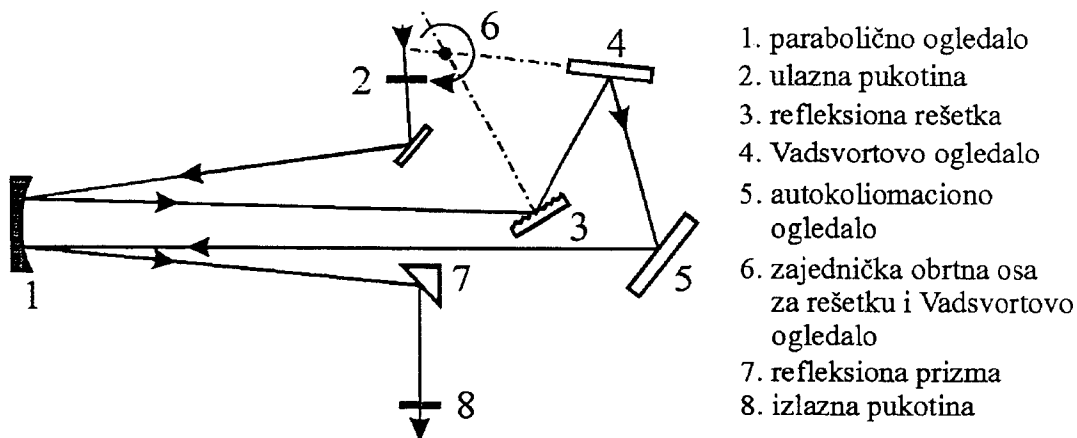
1. svetlosni izvor,
2. filter,
3. monohromator,
4. ćelija za difuznu refleksiju,
5. fotomultiplikator,
6. jednosmerni izvor visokog napona,
7. merni instrument.

Kao svetlosni izvor za ultraljubičasto područje korišćena je vodonična lampa, a u oblastima većih talasnih dužina sijalica sa volframovim vlaknom. Snimanja su vršena u intervalu talasnih brojeva od 10000 do 45000  $\text{cm}^{-1}$  sa korakom od 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Pri merenjima su sukcesivno korišćeni sledeći filteri:

1. OG – 5 (10000 – 16600  $\text{cm}^{-1}$ )
2. WG – 5 (16600 – 26600  $\text{cm}^{-1}$ )
3. UG – 5 (26600 – 45000  $\text{cm}^{-1}$ ).

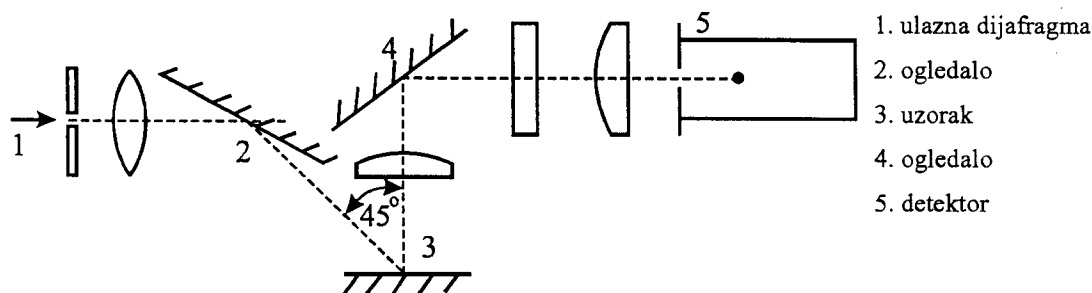
Monohromator SPM – 2 (ZEISS – JENA) sa optičkom rešetkom od 650 zarezova po milimetru, korišćen je kao izvor monohromatske svetlosti. Optička šema monohromatora data je na slici 11 [32]. Prilikom snimanja otvor izlazne pukotine u



Sl. 11. Optička šema monohromatora SPM - 2

intervalu frekvencija od  $10000\text{ cm}^{-1}$  do  $26600\text{ cm}^{-1}$  iznosio je  $0.3\text{ mm}$ , a u intervalu frekvencija od  $26600\text{ cm}^{-1}$  do  $45000\text{ cm}^{-1}$  iznosio je  $0.5\text{ mm}$ .

Refleksiona ćelija, korišćena kao adapter za snimanje difuzne refleksione spektroskopije, bila je geometrijskog tipa  $_{45}R_0$ . Optička šema korišćene refleksione ćelije kod koje se uzorak osvetljava pod uglom od  $45^\circ$  u odnosu na normalu na njegovu



Sl. 12. Optička šema refleksione ćelije R-45/0

površinu, a resejana svetlost detektuje u pravcu normale, data je na slici 12 [33]. U metalno kućište sa zatamnjanim unutrašnjim stranama zidova smešteni su optički delovi. Sa donje strane kućišta se nalazi otvor prečnika  $15\text{ mm}$ . Na njega se u specijalnom držaču, pomoću opruge postavlja uzorak tako da dobro naleže na otvor i tako onemogućuje prodor spoljašnjeg svetla u kućište.

Kao detektori korišćeni su fotomultiplikatori: EMI 9529 B za ultravioletno i vidljivo područje i PHILIPS – 150 CVP za kraj vidljivog i blisko infracrveno područje (preko  $6000\text{ \AA}$ ).

Kao izvor visokog napona za fotomultiplikatorske cevi korišćen je jednosmerni ispravljač "BERTAN ASSOCIATES", model 205-03. Njegove ulazne karakteristike su: napon  $220 \pm 10\%$  V i frekvencija naizmjenične struje  $50 - 60\text{ Hz}$ , dok se na izlazu može dobiti odabrani jednosmerni napon u intervalu od  $0$  do  $3000\text{ V}$  i struja jačine od  $0$  do  $10\text{ mA}$ . Korišćeni radni napon je po pravilu iznosio  $1\text{ kV}$  i pretstavljao je najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

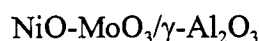
Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa PHILIPS DC microvoltmeter PM 2436/06.

Kao standard korišćen je MgO, koji u širokom optičkom intervalu ima reflektancu blisku jedinici. Uzorci su pripremani tako da zadovoljavaju model koji se tretira teorijom Kubelka – Munka [28].

### 3.7. Rezultati difuzne refleksione spektroskopije

Za utvrđivanje pojave spinelne strukture, kao posledice narušavanja prvobitne aktivne strukture ispitivanih NiMo katalizatora primenjena je metoda difuzne refleksione spektroskopije. Analizom spektara dobijenih primenom ove metode moguće je dobiti podatke koji doprinose razrešenju koordinacionog poliedra ispitivanih sistema katalizatora.

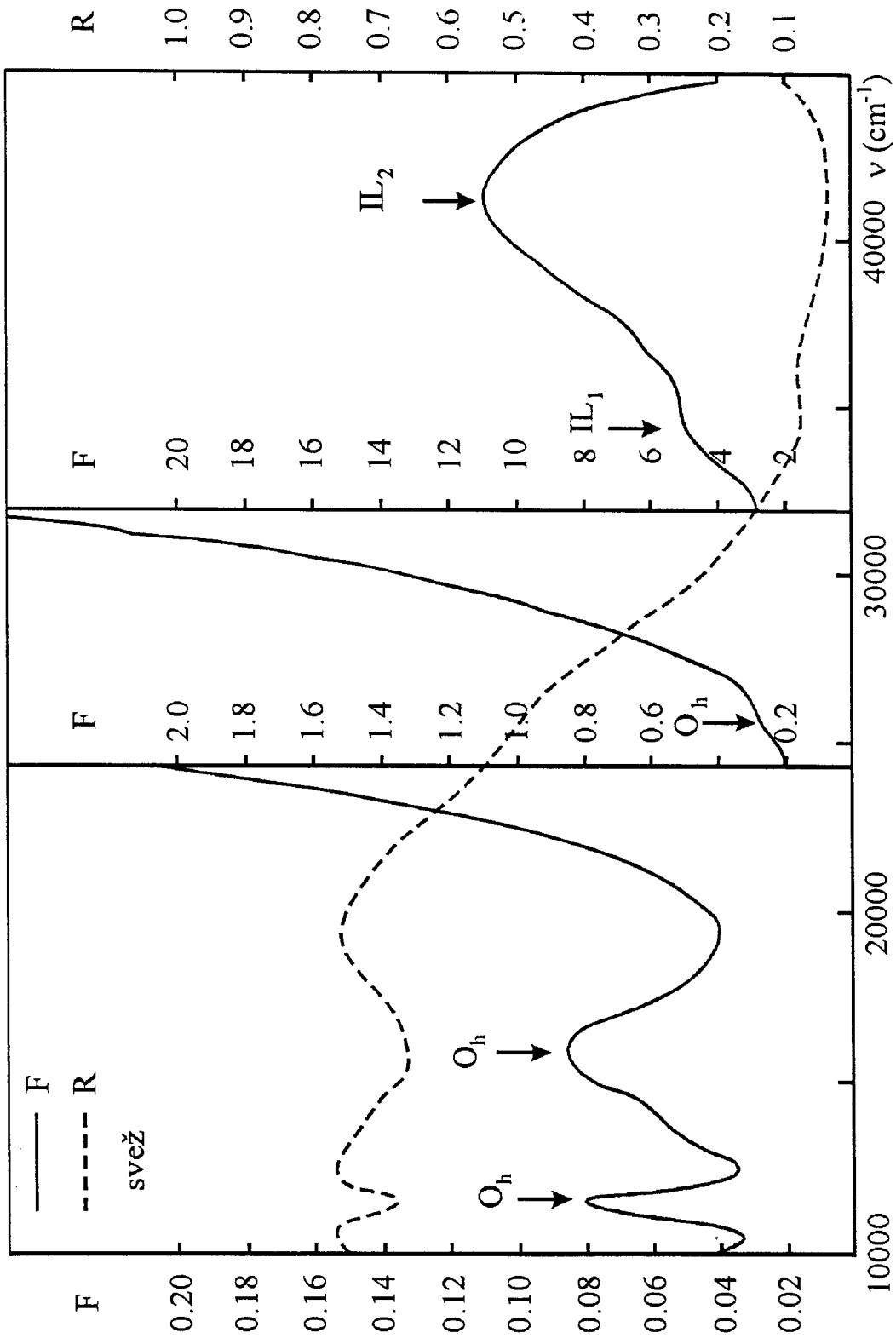
Imajući u vidu da je u radu korišćen uzorak komercijalnog katalizatora za HDS standardnog sastava:



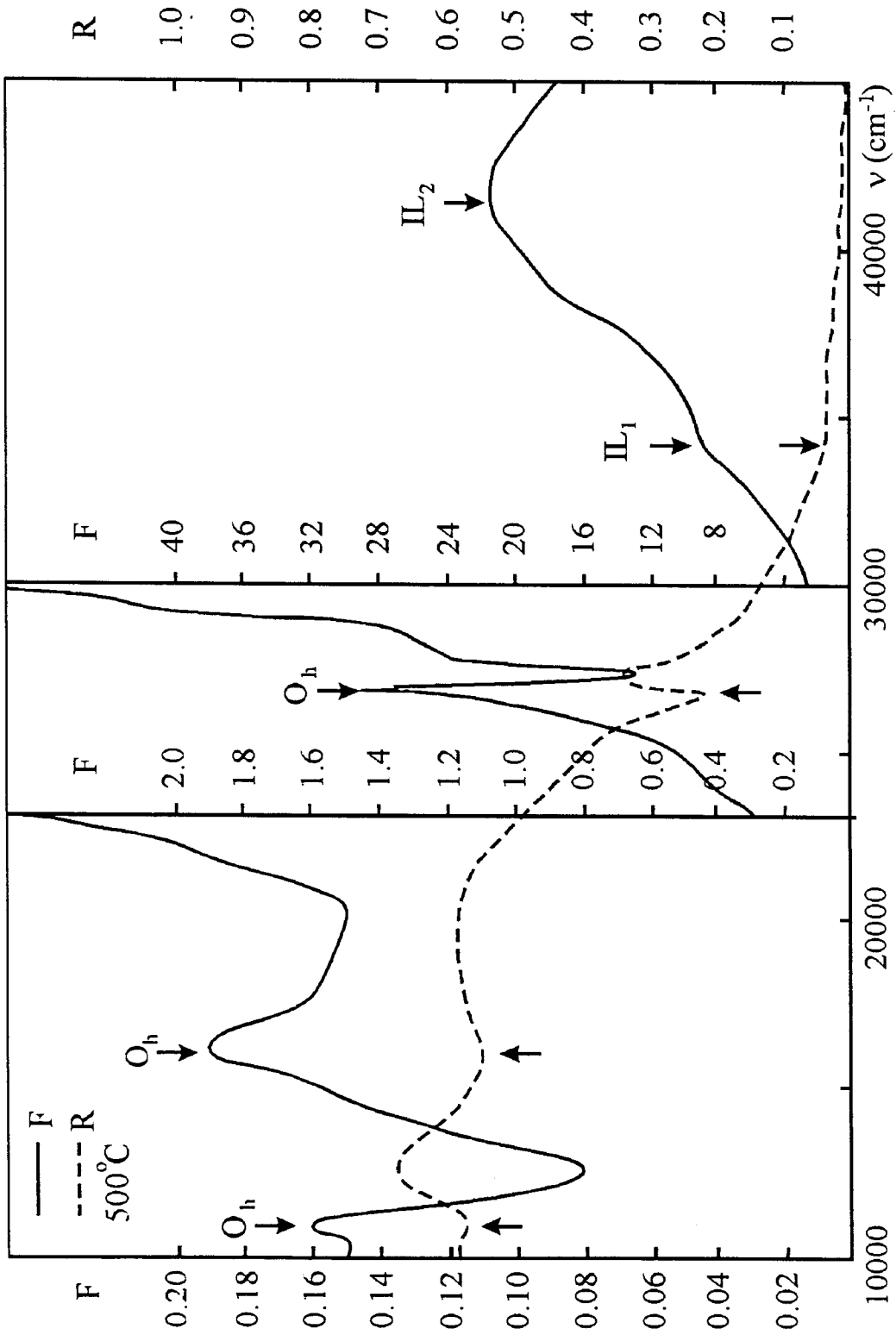
treba istaći da nikel – oksid koji se nalazi na nosaču menja neke svoje osobine, kao što su veličina kristala i sklonost prema redukciji. Na povišenim temperaturama u sistemu NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nastaju znatne promene. Čestice nikel – oksida i nosača se sinteruju i menjaju fizičke i mehaničke osobine celog sistema. Paralelno sa ovim procesom odvija se i hemijska interakcija komponenata što prouzrokuje vezivanje nikla u strukturu nosača uz nastajanje stabilnog jedinjenja spinelne strukture.

Obzirom da Ni(II) jon po svojoj spoljašnjoj orbitali pripada sistemu d<sup>8</sup>, na osnovu dijagrama Tanabe – Sugano [34] za sistem d<sup>8</sup> utvrđena je oktaedarska (O<sub>h</sub>) koordinacija u slučaju svežeg katalizatora i katalizatora tretiranog na 500°C. Na slikama 13 i 14 prikazani su refleksioni spektri i Kubelka – Munkove funkcije ovih uzoraka. Elektronskim prelazima tipa d - d mogle bi se pripisati trake relativno slabog intenziteta na 11600, 15900 i 25700 cm<sup>-1</sup>, odnosno 10900, 16000 i 26800 cm<sup>-1</sup>, respektivno. Prisustvo ovih traka ukazuje na oktaedarsku koordinaciju Ni(II) jona u ovim uzorcima.

Trake na ≈ 34000 i ≈ 41000 cm<sup>-1</sup> najverovatnije pripadaju intraligandnim (IL) prelazima π → π\* tipa (tabela 2). U ostalim slučajevima prilikom zagrevanja na temperaturama od 600°C, 700°C i 800°C pojavljuje se i traka na ≈ 17000 cm<sup>-1</sup>, koja najverovatnije odgovara prelazu <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(F) → <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(P) i ukazuje na prisustvo Ni(II) jona i u tetraedarskim šupljinama (slike 15, 16 i 17). Ovakav raspored traka elektronskih d - d prelaza ukazuje na to da se obrazovanje spinelne strukture događa iznad 600°C.

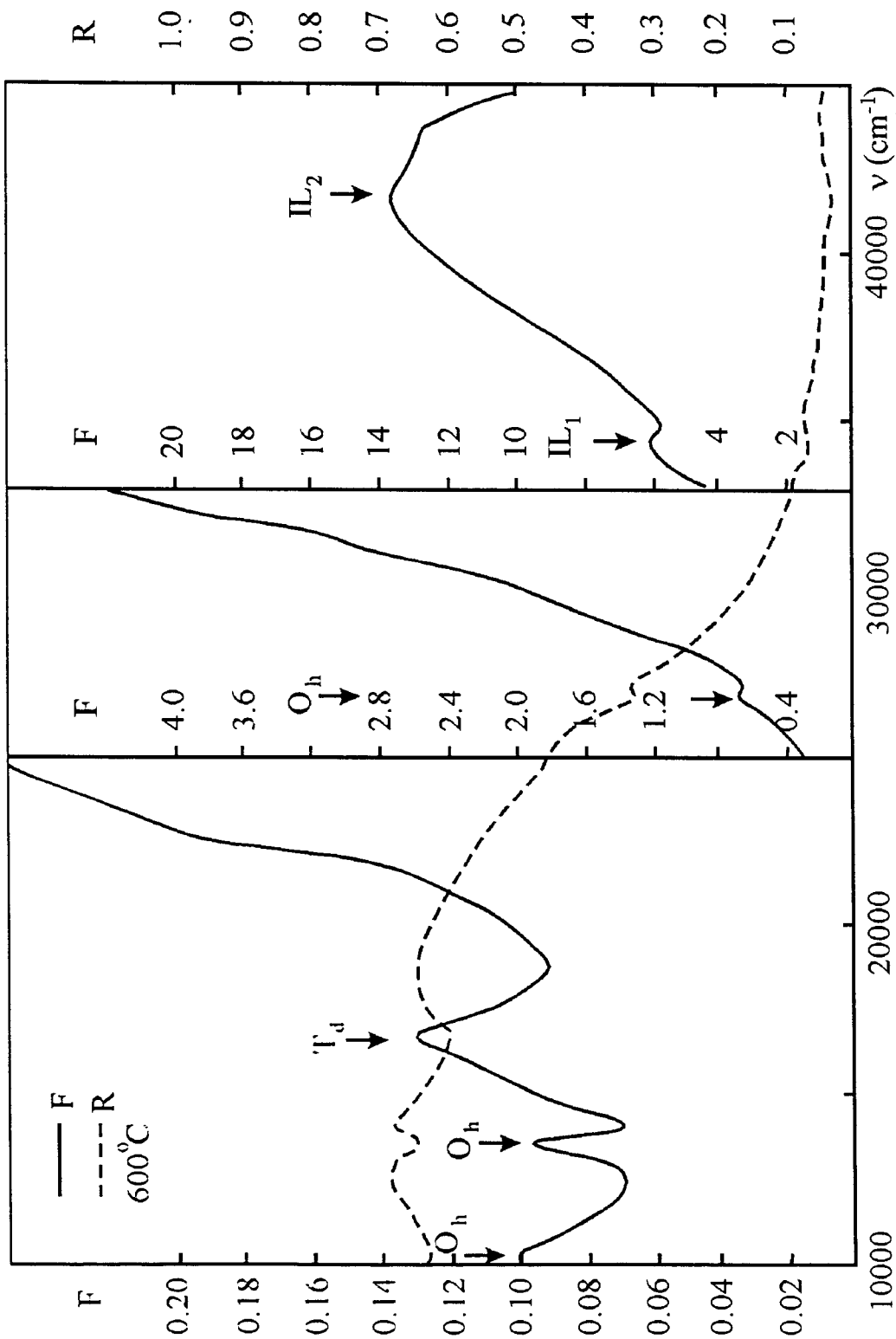


Sl. 13. Reflektanca i Kubelka - Munkova funkcija uzorka svežeg katalizatora

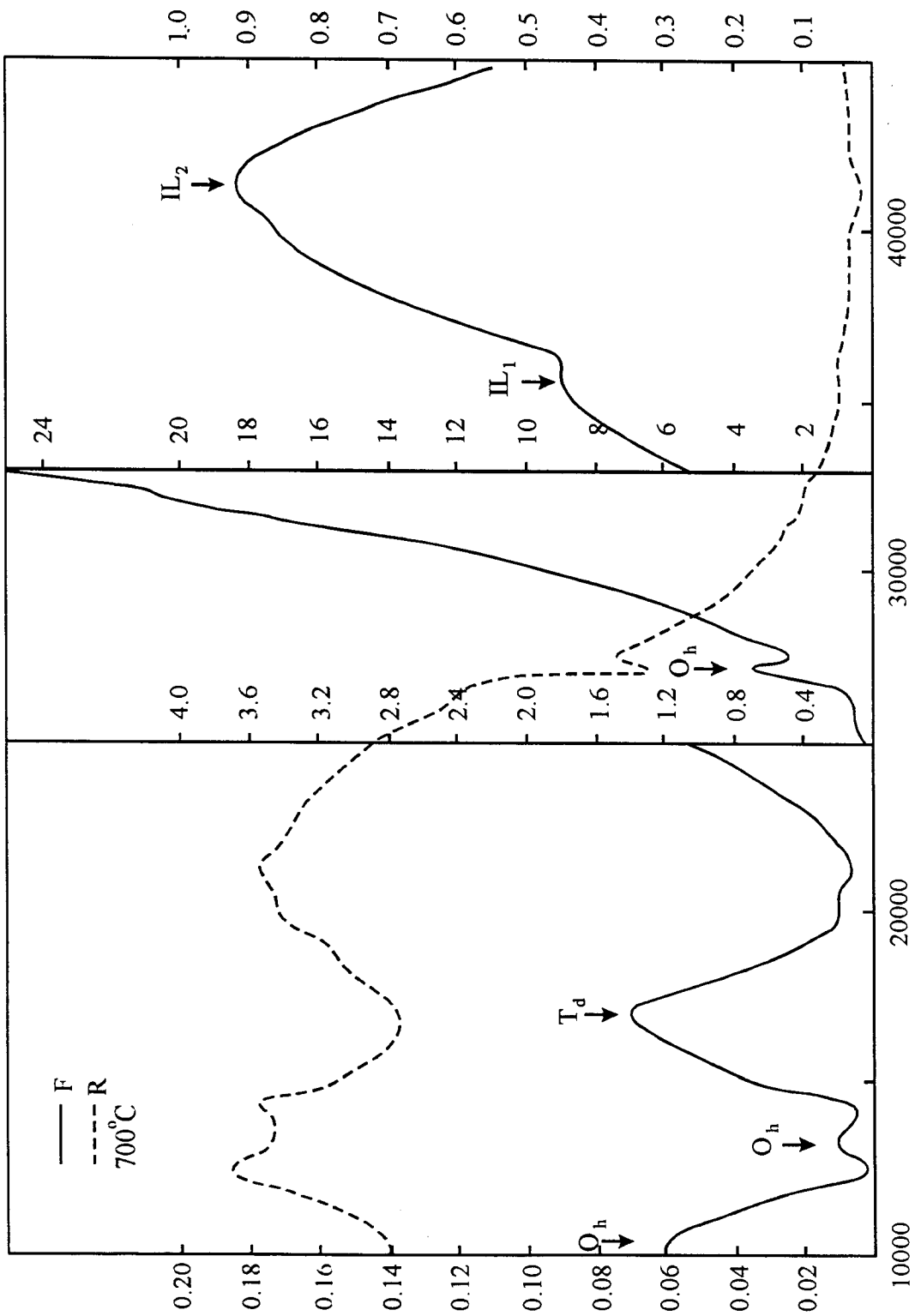


Sl. 14. Reflektanca i Kubelka - Munkova funkcija uzorka katalizatora tretiranog na 500 °C.

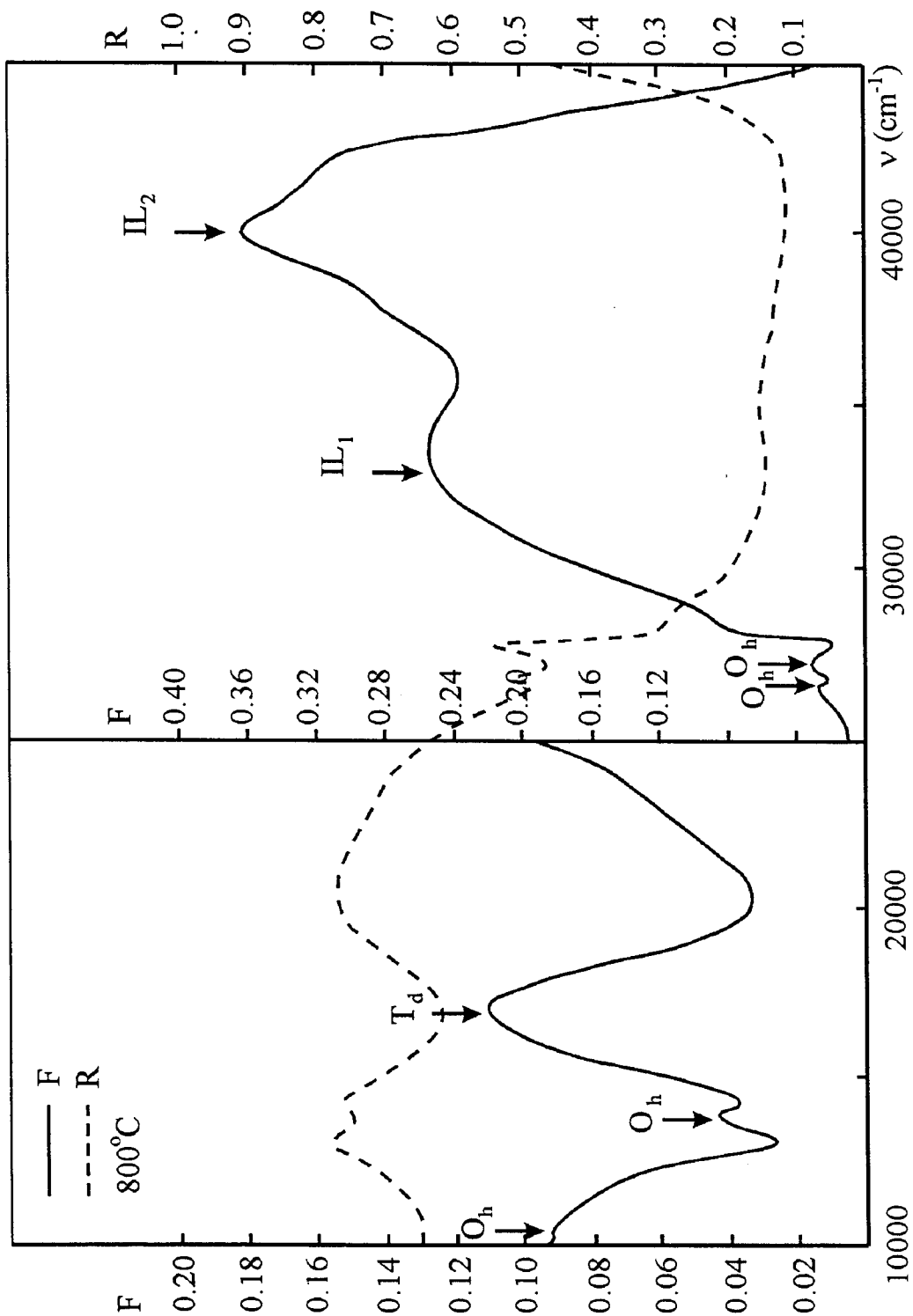




Sl. 15. Reflektanca i Kubelka - Munkova funkcija uzorka katalizatora tretiranog na  $600^\circ\text{C}$ .



Sl. 16. Reflektanca i Kubelka - Munkova funkcija uzorka katalizatora tretiranog na 700°C.



Sl. 17. Reflektanca i Kubelka - Munkova funkcija uzorka katalizatora tetrairanog na 800°C.

Tabela 2 Podaci elektronskih spektara Ni(II) u uzorku katalizatora termički tretiranog u atmosferi vazduha

prelaz	$\nu \times 10^3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				
	svež katalizator	500°C	600°C	700°C	800°C
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	11.6	10.9	10.2	10.2	10.4
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$	-	-	13.6	13.2	13.8
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	15.9	16.0	-	-	-
${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$			16.8	17.0	17.0
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25.7	26.8	26.8	27.2	26.6 27.2
${}^1L_1$	34.4	34.1	34.4	35.6	33.0
${}^1L_2$	41.2	41.4	41.6	41.3	40.0
simetrija	$O_h$	$O_h$	$O_h+T_d$	$O_h+T_d$	$O_h+T_d$

Takođe je evidentno u većini slučajeva smanjenje intenziteta traka koje karakterišu oktaedarsku simetriju, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [35] i ukazuje na prelazak nikel(II) jona iz oktaedarskih u tetraedarske šupljine, odnosno stvaranje spinelne strukture.

Na osnovu analize intenziteta traka koje odgovaraju elektronskim, d - d, prelazima tetraedarske, odnosno, oktaedarske simetrije može se komentarisati stepen inverzije. Utvrđeno je da se na temperaturama 700 i 800°C intenzitet traka oktaedarske simetrije smanjuje, ako se odnos intenziteta traka oktaedarske i tetraedarske simetrije poredi sa odnosom intenziteta traka uzorka tretiranog na temperaturi od 600°C. To znači da porast temperature uslovljava pad stepena inverzije spinelne strukture (slike 15, 16, 17).

U paralelnim ispitivanjima NiMo katalizatora, metodom difuzne refleksione spektroskopije i metodom difrakcije x-zraka na kristalnom prahu, primećeno je intenzivno sinterovanje tek na 800°C, iako inkorporacija promotora (nikel jona) u strukturu nosača i formiranje spinelne strukture započinje na znatno nižim temperaturama (tabela 2). Formiranje spinela ukazuje na početak finih mikrostrukturnih promena u sistemu.

S druge strane, u literaturi se pominje mogućnost stabilizacionog delovanja "površinskog spinela" u odnosu na transformacije nosača [2]. Stabilizacionu ulogu spinelne strukture u odnosu na strukturne promene nije moguće proceniti na osnovu rezultata ispitivanja realnih katalizatora, zbog složenosti simultanih promena koje teku u ovom višekomponentnom i višefaznom sistemu.

Ispitivanja strukturnih promena (tabela 1) kod ovih katalizatora daju osnovu za potvrdu ovakve pretpostavke, ali ne i pri izrazito oštrim temperaturnim režimima.

## 4. Zaključak

U ovom radu je izvršeno ispitivanje katalizatora za hidrodosulfurizaciju u svežem stanju i termički tretiranih (500 – 800°C) u atmosferi vazduha.

Ispitivanja su vršena u cilju provjere uticaja temperature na formiranje spinelne strukture, odnosno aktivnosti katalizatora. Primjenjene su: metoda difrakcije x-zraka na kristalnom prahu i metoda difuzne refleksione spektroskopije.

Na osnovu podataka dobijenih difrakcijom x-zraka utvrđeno je da katalizator pokazuje određenu stabilnost do temperature od 600°C, a da se segregacija aktivne faze događa na temperaturi iznad 700°C.

Metoda refleksione spektroskopije primjenjena je sa ciljem utvrđivanja promene koordinacije nikel(II) jona prilikom termičkog tretmana ispitivanih katalizatora. Analiza refleksionih spektara pokazuje da se na temperaturama nižim od 600°C nikel(II) jon nalazi u oktaedarskoj koordinaciji, dok se na višim temperaturama (600°C – 800°C) pojavljuje traka  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  koja ukazuje na pojavu pored oktaedarske i tetraedarske koordinacije nikel(II) jona, odnosno obrazovanje strukture tipa spinela.

Ispitivanjem promena u intenzitetu tetraedarskih i oktaedarskih traka moguće je izvesti zaključak o stepenu inverzije spinela. Porast intenziteta tetraedarske  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  trake, praćen smanjenjem intenziteta odgovarajućih oktaedarskih traka ukazuje na pad stepena inverzije spinela, što znači da raste broj tetraedarskih šupljina zaposednutih nikel(II) jonima.

Obzirom da su inverzni spineli odgovorni za katalitičku aktivnost, može se zaključiti da je kritičan faktor deaktivacije katalizatora visina lokalne temperature pregrevanja u sloju katalizatora, koja uslovljava segregaciju aktivne faze i formiranje prekursora oksidne faze molibdena.

## 5. Literatura

1. G. Blassé, Philips Res. Repts, 3 (1964) 1.
2. J. Kiurski, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1997).
3. B. Antić, Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd, (1997).
4. S. Krupička, P. Novak, in "Ferromagnetic Materials", Vol. 3, ed. By E.P. Wohlfarth (North – Holand Publishing Company, 1982) p. 189.
5. E.W. Gorter, Philips Res. Repts, 9 (1954) 295.
6. Z. Maksić, "Kvantna hemija", izd. Sveučilišna naklada Liber, Zagreb (1976).
7. D. Grdenić, "Molekule i kristali", izd. Školska knjiga, Zagreb (1973).
8. J.N. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press (1932).
9. D.Ž. Obadović, Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad (1988).
10. C.J. Ballhausen and H.B. Gray, Inorg. Chem., 1 (1962) 111.
11. S. Sugano, R.G. Shulman, Phys. Rev. 130 (1963) 517.
12. A. Kozmidis – Petrović, Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad (1984).
13. М.А. Ельяшевич, „Атомная и молекулярная спектроскопия”, Гос. изд. физ. мат. литературы, Москва (1962).
14. C.K. Jørgensen, Mol. Phys. 2 (1959) 399.
15. E. Furimsky, F.E. Massoth, Catal. Today, 17 (1993) 537.
16. R. Marinković-Nedučin, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1985).
17. R. Marinković-Nedučin, P. Putanov, Ind. J. Eng. & Mat. Sci. 2 (1995) 83.
18. J. Kiurski, D.Ž. Obadović, A. Kapor, R. Marinković-Nedučin, E. Kiš, V Conference of the Serbian Crystallographic Society, Belgrade, 1996, 52.
19. H. Beuter, R.A. Flinn, J.B. Mc Kinley, Ind. Eng. Chem, 51 (1959) 1349.
20. V.H.J. De. Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. Van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, J. Catal., 27 (1972) 357.
21. S. Carić, D.M. Petrović, S.R. Lukić, "Fizika čvrstog stanja" - Eksperimentalne vežbe, "Naučna knjiga", Beograd (1990).
22. S. Glasstone, Udžbenik fizičke hemije, "Naučna knjiga", Beograd (1967).
23. C. Kittel, "Uvod u fiziku čvrstog stanja", izd. "Savremena administracija", Beograd (1970).
24. D. Petrović, Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (1980).
25. А.С. Марфунин, „Введение в физику минераллов”, Москва (1974).

26. M. Pajić, Jugoslovenski simpozijum o fizici kondenzovane materije, Dubrovnik, (1976).
27. W. Wendlandt, H. Hect. "Reflectance Spectroscopy", Ed. J. Wiley and Sons, New York – London – Sydney (1966).
28. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys., 12 (1931) 593.
29. M. Napijalo, Doktorska disertacija, Beograd (1978).
30. G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer Verlag, Berlin (1969).
31. F.E. Massoth, J. Catal., 36 (1975) 164.
32. Uputstvo za upotrebu "Spiegelmonochromator SPM – 2", Veb Carl Zeiss – Jena (1961).
33. Uputstvo za upotrebu "Spekol", Veb Carl Zeiss, Jena (1960).
34. И.Б. Берсукер, „Электронное строение и свойства координационных соединений“ изд. „Химия“, Ленинград (1986).
35. D.Ž. Obadović, J. Kiurski, R. Marinković-Nedućin, Polyhedron, 20 (1996) 3631.

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
· PRIRODNO – MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:  
RBR
- Identifikacioni broj:  
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*  
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*  
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*  
VR
- Autor: *Biljana Z. Tanasić, br. dos. 228/88.*  
AU
- Mentor: *dr Dušanka Ž. Obadović, vanredni profesor, PMF, Novi Sad*  
MN
- Naslov rada: *Primena metode refleksione spektroskopije za ispitivanje materijala sa strukturom tipa spinela*  
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*  
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*  
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*  
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*  
UGP
- Godina: *1998.*  
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*  
IZ
  
- Mesto i adresa: *Prirodno - matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*



MA

- Fizički opis rada: (4/36/35/2/11/6)

FO

- Naučna oblast: *Fizika*

NO

- Naučna disciplina: *Fizika kondenzovane materije*

ND

- Predmetna odrednica / ključne reči: *difuzno refleksiona spektroskopija, difrakcija x-zraka, strukture tipa spinela, NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator*

PO

- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad*
- Izvod: *U ovom radu je izvršeno ispitivanje katalizatora za HDS na bazi nikla kao materijala kod kojeg se pojavljuju strukture tipa spinela. Ispitivanja su vršena metodom difrakcije x-zraka i metodom difuzno refleksione spektroskopije. Utvrđeno je na bazi raspodele intenziteta i položaja maksimuma traka koje pripadaju elektronskim d-d prelazima da se strukture tipa spinela obrazuju prilikom termičkog tretmana uzorka na 600°C. Količina obrazovanih spinela raste sa porastom temperature što utiče na aktivnost uzorka.*

IZ

- Datum prihvatanja teme od strane Veća: *21.08.1998.*

DP

- Datum odbrane: *18.12.1998.*

DO

- Članovi komisije:

*Predsednik: dr Agneš Kapor, redovni profesor, PMF, Novi Sad*

*Članovi: dr Ana Kozmidis – Petrović, redovni profesor, FTN, Novi Sad*

*dr Dušanka Ž. Obadović, vanredni profesor, PMF, Novi Sad*

KO