

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Сања В. Кнежевић

**Термо-акустична својства алкално
активираних алуминосиликатних материјала у
које су уграђени неодим(III)-оксид и
самаријум(III)-оксид**

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Sanja V. Knežević

**Thermo-acoustic properties of alkali-activated
aluminosilicate materials incorporating
neodymium(III)-oxide and samarium(III)-oxide**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

др Далибор Станковић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Марија Ивановић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

др Горан Роглић, редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Драган Манојловић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Милош Ненадовић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране: __.__.2025. године

Захвалница

Експериментална истраживања ове докторске дисертације урађена су у Лабораторији за материјале, Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду. Физичко-хемијска карактеризација материјала урађена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ (Лабораторија за материјале, Лабораторија за атомску физику, Лабораторија за заштиту од зрачења и заштиту животне средине), Лабораторији за заштиту животне средине, Универзитета у Новој Горици, Словенија и Институту Јозеф Стефан, Љубљана, Словенија (Лабораторија за физику ниских и средњих енергија).

Овом приликом желим да се захвалим свима који су ми помогли у изради ове докторске дисертација.

Велико хвала мојим менторима **др Марији Ивановић**, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију и **др Далибору Станковићу**, доценту Хемијског факултета, Универзитета у Београду, на свим саветима, помоћи и подршци током израде и писања дисертације.

Посебно бих желела да се захвалим **Марији Ивановић**, јер без њене преданости, стрпљења и помоћи ја не бих била овде где сам сада. Твој предан рад, знање и искуство које си делила са мном не да су ми помогли да успешно завршим своју докторску дисертацију, већ су ме обликовали као истраживача. Твоја пријатељска и стрпљива подршка олакшала је сваки изазов на који сам наилазила. Велика ми је част и привилегија што сам добила прилику да ми баш ти будеш ментор докторске дисертације. Инспирирана твојим примером, у будућности ћу се трудити да будем ментор који ће својим студентима пружати исту подршку и охрабрење какву сам ја добијала од тебе. Драга Марија, хвала ти од срца за све што си урадила за мене.

Велику захвалност дугујем **др Снежани Ненадовић**, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, на свим саветима, подршци и смерницама које ми је пружала током мог истраживачког пута.

Драга Снежана, твоја спремност да поделиш своје знање и искуство била је од непроцењиве важности за мој развој као истраживача. У многим тренуцима си ми била не само колегиница, већ и прави ослонац, увек ту да ме усмериш и охрабриш када је било најпотребније. Оставила си велики утисак на мене, не само својом стручном компетенцијом, већ и својом топлином, стрпљењем и бригом. Заиста сам срећна што сам имала прилику да радим са тобом и учим од тебе.

Захваљујем се **др Милошу Ненадовићу**, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, на помоћи коју ми је пружио током израде моје докторске дисертације. Ценим његово стрпљење, професионализам и спремност да увек пружи помоћ када је најпотребније. Захваљујући његовим саветима, успела сам да на бољи начин сагледам и разјасним сложене аспекте свог рада.

Велико хвала мојим колегиницама **Катарини, Андријани, Наташи и Неди**, као и колегама **Ивану и Миомиру**, на несебичној подршци коју су ми пружали током писања и израде дисертације.

Велико хвала свим мојим пријатељима који су годинама уз мене, дајући ми ветар у леђа при сваком направљеном кораку.

Мом **Стефану** се од срца захваљујем на свој подршци, стрпљењу и безусловној љубави коју ми пружа током свих ових година. Без твоје вере у мене, охрабрења и несебичне подршке овај

процес би био много тежи. Хвала ти што си увек био уз мене, и што си ми помогао да останем фокусирана и мотивисана до самог краја.

Највећу захвалност дугујем својој породици која је уз мене у сваком тренутку.

*Од срца се захваљујем мојим родитељима, тати **Војкану** и мами **Зори**, и сестри **Ани**, на безусловној љубави, подршци и охрабрењу које су ми пружали кроз све изазове у животу. Свака реч охрабрења и сваки савет који сте ми дали значили су и више него што могу речима да опишем. Ви сте мој највећи ослонац и инспирација, и заувек ћу бити захвална на свему што сте учинили за мене. Хвала вам што сте веровали у мене и када ја нисам!*

С љубављу и поштовањем,

Сања

Посвећено родитељима и сестри

Сажетак

У овој докторској дисертацији детаљно је испитана синтеза алкално активираниог материјала у који су уграђени неодим(III)-оксид (Nd_2O_3) и самаријум(III)-оксид (Sm_2O_3) као и термо-акустична својства алкално активираних материјала. У алкално активирани материјал је уграђено 1% и 5% Nd_2O_3 и Sm_2O_3 . Један од главних циљева био је да се утврди утицај понашања неодима и самаријума као промене допанса и структурних наночестица коначног формираног алуминосиликатног материјала. Показано је да алуминосиликатни материјали настали алкалном активацијом метакаолина могу да приме катјоне ретких земаља Nd^{3+} и Sm^{3+} у њихову алуминосиликатну структуру. Главни производ алкалне активације идентификован у геловима је гел богат (Na)-As-H који садржи Al и Si у тетраедарској координацији. Промене у структури финалног производа окарактерисане су дифракцијом рендгенских зрака на поликристалном узорку (XRPD), инфрацрвеном спектроскопијом Фуријеове трансформације (DRIFT), рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (XPS), трансмисијском електронском микроскопијом (TEM), скенирајућом електронском микроскопијом (SEM), анализа са енергетско дисперзивном спектрометријом (EDS). Нуклеација на површини материјала доводи до формирања фазно одвојених гелова из фазе ретких земаља у раној фази процеса реакције. Потврђено је да Nd и Sm формирају нестабилне хидроксиде $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и $\text{Sm}(\text{OH})_3$ који су у равнотежи са одговарајућим оксидима. Порозни алкално активирани материјали (AAM) у које су уграђени неодим(III)-оксид/самаријум(III)-оксид, добијени из метакаолина алкалном активацијом раствором NaOH. Да би се добила адекватна порозна микроструктура, очврсле пасте AAM (после 28 дана), подвргнуте су термичком третману на температурама 300°C, 600°C и 900°C. Због интумесцентног понашања специфичног за ову врсту материјала, током термичке обраде долази до значајног повећања запремине и порозности. Ови материјали се због специфичне микроструктуре (затворене поре различитих облика и величина) могу користити као топлотно и звучно изолациони материјали.

Кључне речи: метакаолин, неодим(III)-оксид, самаријум(III)-оксид, термо-акустична својства, AAM, XRPD, XPS, SEM, TEM

Научна област: Хемија

Ужа и научна област: Аналитичка хемија, наука о материјалима

УДК број:

Abstract

In this doctoral dissertation, the synthesis of an alkali-activated material incorporating neodymium(III)-oxide (Nd_2O_3) and samarium(III)-oxide (Sm_2O_3) as well as the thermo-acoustic properties of alkali-activated materials were examined in detail. The alkaline activated material incorporated 1% and 5% Nd_2O_3 and Sm_2O_3 . One of the main objectives was to determine the influence of the behavior of neodymium and samarium as a change in dopant and structural nanoparticles of the final formed aluminosilicate material. It was shown that aluminosilicate materials created by alkaline activation of metakaolin can accept rare earth cations Nd^{3+} and Sm^{3+} in their aluminosilicate structure. The main alkaline activation product identified in the gels is a (Na)-As-H-rich gel containing Al and Si in tetrahedral coordination. Changes in the structure of the final product were characterized by X-ray diffraction on a polycrystalline sample (XRPD), Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFT), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), analysis with energy dispersive spectrometry (EDS). Nucleation on the material's surface leads to the formation of phase-separated gels from the rare earth phase in the early stage of the reaction process. It was confirmed that Nd and Sm form unstable hydroxides $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and $\text{Sm}(\text{OH})_3$, which are in equilibrium with the corresponding oxides. Porous alkaline-activated materials (AAM) incorporating neodymium(III)-oxide/samarium(III)-oxide were obtained from metakaolin by alkaline activation with NaOH solution. To obtain an adequate porous microstructure, the hardened AAM pastes (after 28 days) were subjected to heat treatment at temperatures of 300°C, 600°C, and 900°C. Due to the intumescent behavior specific to this type of material, a significant increase in volume and porosity occurs during heat treatment. Due to their specific microstructure (closed pores of different shapes and sizes), these materials can be used as heat and sound insulation materials.

Key words: metakaolin, neodymium(III)-oxide, samarium(III)-oxide, thermo-acoustic properties, AAM, XRPD, XPS, SEM, TEM

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical chemistry, materials science

UDC number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део	2
2.1. Историјски аспект	2
2.2. Предности и мане алкално активираних материјала	3
2.2.1. Класификација алкално активираних материјала	4
2.3. Реакције алкалне активације са прекурсорима са ниским садржајем калцијума	4
2.3.1. Фазе реакције алкалне активације материјала	5
2.3.2. Једињења настала у реакцији алкалне активације.....	6
2.4. Ретке земље.....	7
2.5. Примена алкално активираних материјала.....	8
2.5.1. Примена алкално активираних материјала у грађевинској индустрији.....	9
2.5.2. Досадашња истраживања.....	10
3. Експериментални део	11
3.1. Материјали.....	11
3.1.1. Метакаолин	11
3.1.2. Алкални активатор	11
3.1.3. Оксиди ретких земаља	11
3.2. Синтеза алкално активираних материјала	12
3.3. Методе карактеризација	13
3.3.1. Рендгенска флуоросцентна анализа (X- Ray fluorescence, XRF)	13
3.3.2. Гама спектрометријска анализа.....	13
3.3.3. Рендгенска дифракциона анализа на поликристалном узорку (X- Ray powder diffraction analysis, XRPD).....	14
3.3.4. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексије (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS).....	15
3.3.5. Скенирајућа електронска микроскопија (Scanning electron microscopy, SEM)	15
3.3.6. Трансмисиона електронска микроскопија – Енергетски дисперзиона спектроскопија (Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy TEM-EDS)	16
3.3.7. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	16
3.3.8. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)	17
3.3.9. Термички третман.....	17
3.3.10. Фототермална дефлекцијска спектроскопија (Photothermal Beam Deflection Spectroscopy, PBDS)	17

3.3.11. Одређивање коефицијента апсорпције звука.....	18
4. Резултати и дискусија.....	19
4.1. Карактеризација основних узорака	19
4.1.1. Одређивање густине основних узорака Архимедовом методом	19
4.1.2. Рендгенска флуоросцентна анализа основних узорака.....	20
4.1.3. Гама спектрометријска анализа основних узорака	21
4.1.4. Рендгенска дифракциона анализа основних узорака на поликристалном узорку ...	22
4.1.5. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексije	24
4.1.6. Скенирајућа електронска микроскопија.....	26
4.1.7. Трансмисиона електронска микроскопија- Енергетски дисперзиона спектроскопија	30
4.1.8. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија.....	34
4.1.9. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија	40
4.2. Карактеризација термички третираних узорака	42
4.2.1. Одређивање густине Архимедовом методом	42
4.2.2. Рендгенска флуоросцентна анализа	43
4.2.3. Гама спектрометријска анализа термички третираних узорака	45
4.2.4. Рендгенска дифракциона анализа термички третираних узорака на поликристалном узорку	47
4.2.5. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексije термички третираних узорака	51
4.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија термички третираних узорака	56
4.2.7. Трансмисиона електронска микроскопија – Енергетски дисперзиона спектроскопија	66
4.2.8. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија	69
4.2.9. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија	78
5. Примена	80
5.1. Топлотна проводљивост	80
5.2. Коефицијент апсорпције звука основних узорака	81
5.3. Коефицијент апсорпције звука термички третираних узорака.....	82
6. Закључак	86
7. Литература.....	89
Биографија аутора.....	102
Листа радова	103
Изјава о ауторству.....	105
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	106
Изјава о коришћењу.....	107

1. Увод

Алкално активирани материјали (ААМ) су последњих година постали све популарнија област истраживања због својих добрих механичких својстава, одличне отпорности на корозију и издржљивости, што је посебно важно за примену под високим температурама [1]. Алкално активирани материјали су добро познати алкални алуминосиликатни цементни материјали који могу имати супериорна механичка, хемијска и термичка својства у поређењу са другим цементима на бази Портланда, показујући знатно ниже нивое производње CO_2 [2]. У литератури је познато да су ААМ издржљивији од портланд цемента на $600\text{--}800^\circ\text{C}$, па чак и на вишим температурама. Познато је да су ААМ димензионално нестабилни у температурном опсегу од $600\text{--}800^\circ\text{C}$ [3]. Њихова чврстоћа на савијање је ниска, за разлику од чврстоће на притисак, која почиње благо да расте након овог температурног опсега. Ова својства су последица делимичног синтеровања, које почиње да се одвија у неким алкално активираним системима у температурном интервалу од $600\text{--}800^\circ\text{C}$, али се дешава на нешто вишим температурама [4]. Алкално активирани материјали се добијају из две основне компоненте, активатора и прекурсора. Материјал који се користи као прекурсор је обично у праху и минеролошки аморфном облику [5].

Најчешћи прекурсор који се користи у синтези ААМ су метакаолинит, шљака и електрофилтерски пепео, али други отпад као што су керамичке плочице, црвени муљ, пепео од пиринчане љуске, стаклени отвор и стакло катодне цеви такође се могу користити као чврсте компоненте [6-12]. Активатори се састоје од алкалних метала, у облику хидроксида и силиката, растворених у воденом раствору. Активатори су одговорни за покретање реакција полимеризације услед високе алкалности [13]. ААМ формирају структуру затворене шупљине која је налик кавезу, која заједно са комбинацијом прстенастих молекула може одвојити металне јоне или друге токсичне супстанце и ухватити их унутар шупљине. Упркос томе, неки катјони метала могу чак да учествују у реакцији полимеризације [14, 15]. Досадашња истраживања су показала доста резултата у области третмана токсичних метала имобилизацијом у алкално активiranу структуру [16-20].

Добро је познато да су порозни материјали добри топлотни и звучни изолатори. На топлотну проводљивост порозних геополимера припремљених различитим методама обраде (директно пењење, адитивна производња или метода жртвовања пунила) снажно утиче количина отворених и затворених пора и може да варира од 0,03 до 0,88 W/mK [21]. Иако су термичка својства широко проучавана, ретко који рад процењује апсорпцију звука геополимерне пене. Коефицијент апсорпције звука геополимерних пена на бази летећег пепела и шљаке [22] или летећег пепела-геополимерног бетона са грађевинским отпадом и отпадом од рушења као агрегатом [23] може достићи вредности које се крећу између 0,6 и 1 у области ниске фреквенције (40–1000); коефицијент апсорпције звука за ове материјале зависи од неколико фактора као што су природа прекурсора, структура пора (отворено-затворено) и дистрибуција [22, 23] и дебљина испитиваног узорка [24, 25].

У овом контексту, ова студија се фокусира на другачија својства ААМ-а заснованог на метакаолину у који је уграђен неодим(III)-оксид/самаријум(III)-оксид, односно на његову способност стварања пене током термичке обраде. Такође један од циљева је био добијање термо и акустичких изолационих материјала на бази овог типа ААМ, и њихово поређење са ААМ композицијама које подвргнуте термичкој обради (различите температуре и платои) могу развити адекватну микроструктуру специфичну за добар термо/акустичко изолациони материјал. Поред еколошке карактеристике (рециклирање отпада), још једна важна карактеристика ових материјала је њихова отпорност на ватру (незапаљива) због потпуног одсуства органских компоненти у њиховој формули.

Један од изазова је чињеница да, упркос великом броју студија и све већој пажњи о ААМ, они нису у потпуности разјашњени, а процес полимеризације ААМ и сама структура још увек нису добро схваћени, с обзиром на разноврсност прекурсора који могу послужити као основа за добијање ових врста материјала. Фокус овог рада је да се више пажње посвети синтези, као и структурним и хемијским својствима добијених узорака ААМ. Ивановић и др. су испитивали термодинамичке параметре (вискозитет, густину, индекс преламања, брзину звука) алкалног активатора и испитивали утицај на синтезу геополимера [26]. Потврђено је да, уз познавање термодинамичких параметара, постоји боље разумевање прве фазе формирања гела ААМ структуре. У досадашњим истраживањима Ненадовића и сар. [27] Кљајевић и др. [28] праћени су синтеза и структура ААМ материјала, утицај промене алуминосиликатне матрице и алкалног активатора [29]. Материјали са 12 М NaOH су најчешћи субјекти, па је циљ овог рада да се испита ефекат Nd и Sm у виду уграђивања њихових оксида у првој фази гелирања геополимерне структуре. Након одређивања термодинамичких параметара алкалних активатора различитих концентрација установљено је да алкални активатори виших концентрација доприносе побољшању физичко-хемијских карактеристика алуминосиликатних материјала [30]. Истраживања су показала да најбоља механичка својства показују геополимери чији је однос $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 1.5, при концентрацији од 12М NaOH [31]. Због ових истраживања изабран је 12М NaOH и прилагођен однос $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, за синтезу алуминосиликатног материјала у који се уграђују Nd_2O_3 и Sm_2O_3 .

ААМ/геополимер пене представљају нови домен истраживања са великим потенцијалом у производњи топлотних изолација [32-34]. Ћелијска структура специфична за ове материјале може се постићи коришћењем агенаса за пењење као што су: водоник пероксид, натријум борати, метални прах (Zn или Al), сурфактанти, карбонати или натријум силикат [23-25, 32-34]. Претходна истраживања су се фокусирала на синтезу геополимерних пена на бази отпадног стакла (кулета) са додатком црвеног муља (отпад настао у индустрији прераде боксита) или електрофилтерског пепела (отпад настао у електроенергетским постројењима) [21]. Добијени резултати указују на могућност производње ААМ/геополимера алкалном активацијом отпадног стакла силицијум-натријум-натријум-креч (сам или са горе наведеним додацима) раствором NaOH и термичком обрадом на 60°C. Главна једињења настала алкалном активацијом ових чврстих прекурсора су натријум- силикат (алуминат)- хидрати [21] и ова једињења, настала ин ситу, делују као средства за пењење током термичке обраде на температурама у распону између 600–900°C [21].

2. Теоријски део

2.1. Историјски аспект

Прве ААМ развио је Виктор Глуховски (Viktor Glukhovskiy) половином прошлог века у Совјетском Савезу. Глуховски је развио системе активираних на алкални начин синтезом материјала из вулканских процеса (стене и пепела) са активационим растворима на бази NaOH [35]. Након стврдњавања, добио је материјале са саставом сличним портланд цементу, односно хидратисане калцијум- силикатне фазе (C-S-H). Ови материјали су названи као силикати тла [36].

Жосеф Давидовиц (Joseph Davidovits), француски истраживач и хемичар, је око 1979. године развио материјал активан алкалним растворима користећи материјале природног порекла богате силицијумом и алуминијумом, као што је каолинска глина [35]. Давидовиц је патентирао своје откриће тако што је материјале добијене назвао геополимерима јер се добијају реакцијом полимеризације сличној оној која доводи до полимерних материјала. ААМ

имају неоргански састав, за разлику од полимера. Због тога, друга прикладна дефиниција за ове материјале је да се зову неоргански полимери [37].

Иако су истакнути само доприноси Глуховског и Давидовица, други истраживачи су значајно допринели познавању ААМ. Примећено је да су се истраживачи у почетку бавили карактеризацијом грађевинских материјала екстрахованих из античких споменика, као што су римски аквадукти које је проучавао Малиновски (Roman Malinowski) 1979. и египатске пирамиде које су проучавали Давидовиц и Сојер (James Sawyer) 1985 [38]. Доказали су да су материјали коришћени у овим значајним споменицима добијени алкалним активационим процесима. Ова чињеница је мотивисала више истраживања у овој области, који, упркос добијању важних резултата, још увек нису могли у потпуности да објасне механизам алкално-активираних реакција [38].

Комплексну анализу микроструктуре ААМ путем геополимерних мрежа је 1994. године представио Давидовиц, а 1995. године Ванг (Shao- Dong Wang) и Скривенер (Karen Scrivener) су представили микроструктурне анализе алкално активираних материјала богатих калцијумом. На основу ових истраживања је побољшано разумевање истраживача о алкално активираним материјалима [38, 39]. Провис (John Provis) и Ван Девентер (Jannie S. J. van Deventer) су 2007. представили кинетички модел реакција полимеризације алкално активираних материјала коришћењем техника дифракције рендгенских зрака који су били у стању да објасне фазе ове реакције доводећи их у корелацију са морфолошком структуром формираних гелова [40].

У 2011. години је извршена еколошка евалуација производње алкално активираних бетона анализом животног циклуса, упоређујући га са циклусом производње портланд цемента. Истраживањем је доказан еколошки значај проучавања алкално активiranог материјала, који се показао као еколошка алтернатива конвенционалном портланд цементном бетону [41].

Недавно је Давидовиц развио истраживање које карактерише материјал присутан у древним споменицима претколумбовских цивилизација у Јужној Америци, закључивши да су то материјали активирани алкалијама [42]. Студије спроведене између 2016. и 2019. године на споменицима у Боливији, и другим споменицима у Перуу допуњују студије спроведене 70-их и 80-их година и доказују трајност материјала активираних алкалијама [43].

2.2. Предности и мане алкално активираних материјала

Интересовање за развој ААМ мотивисано је економским предностима јер процес омогућава коришћење индустријских нуспроизвода и природних глина, као што су шљака, пепео и каолин, за производњу материјала са значајном додатном вредношћу, који је конкурентан са портланд цементом [13]. Познато је да производња портланд цемента емитује неколико тона CO_2 у животну средину, ова чињеница се не понавља у циклусу за производњу ААМ због могућности коришћења нуспроизвода из других процеса. ААМ поседују високу хемијску отпорност на киселине и отпорност на високе температуре, због присуства алкалних алуминосиликатних гелова, са високо мрежастом природом, поред малог присуства воде у њиховој структури, у поређењу са хидратисаним портланд цементом, који представља хидратисани калцијум силикатни гел [44, 45]. Такође имају ниско скупљање, ниску топлотну проводљивост, јаку адхезију на металне и неметалне подлоге, ниску пропустљивост за јоне, ниску цену, могућност рекулерације индустријског отпада, ниске емисије CO_2 , ефикасну пасивизацију арматурног челика [38, 46].

Иако се истраживачи не баве много темом, главни недостаци које треба превазићи за примену алкално активiranог материјала односе се на раствор за активирање, због два аспекта: тешкоће руковања овим материјалом, који због тога што има веома висок рН и веома је алкалан, може изазвати опекотине или респираторне проблеме када се удише хидроксидна

прашина која се користи у раствору; и цену и доступност силиката и хидроксида који се користе у раствору [35]. Већина истраживача фокусира своје студије на развој нових прекурсора. Један од највећих недостатака алкално активираних материјала је везан за активаторе, који и даље користе комерцијалне материјале, узрокујући експлоатацију природних ресурса и повећавајући цену материјала. Важно је напоменути да употреба алтернативних активатора има тенденцију да смањи ове недостатке, иако у неким случајевима постоји потреба за додатним третманима, осим оних који се спроводе у комерцијалним производима, како би били погодни за употребу [35]. Ова чињеница може изазвати повећање цене алтернативних активатора, како су истакли Азеведо (Afonso Rangel Garcez de Azevedo) и остали, који је проучавао примену стакленог отпада уместо натријум силиката, при чему су закључили да је остатке потребно дуго спрашивати, трошећи при томе значајну количину енергије [47].

2.2.1. Класификација алкално активираних материјала

На основу студија ААМ се могу поделити у две групе [48,49]:

а) Материјали са прекурсорима богатим алуминосиликатима и без калцијум-оксида у свом саставу, као што су метакаолин и пепео. [38].

б) Материјали са прекурсорима богатим калцијум-оксидом, који могу имати алуминијум(III)-оксид или не. Они су прекурсори који имају однос $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ већи од 1. Формирају C-S-H гелове [50, 51].

2.3. Реакције алкалне активације са прекурсорима са ниским садржајем калцијума

Главни прекурсори који се користе у алкалној активацији за производњу ААМ-а су метакаолин и летећи пепео. Што се тиче метакаолина, вреди напоменути да је за ово једињење спроведен велики број студија и да га истраживачи сматрају главним материјалом који се користи као прекурсор у реакцијама алкалне активације [52, 53].

Значајна употреба метакаолина може се приписати његовој реактивности, која је прилично висока и начину добијања материјала који је веома једноставан [54].

Метакаолин се добија калцинацијом каолина на температурама у распону од 500 до 800°C, у зависности од степена кристализације и чистоте материјала [55]. Познато је да каолинит, који је главно једињење присутно у каолину, пролази кроз реакцију дехидроксијације на око 550°C, претварајући се у метакаолинит [56]. Уочено је да сагоревање на температурама испод 400°C није погодно за производњу прекурсора, као и сагоревање на температурама изнад 950°C, због производње мулита који се не може активирати алкалним раствором због високе кристалности [46, 50].

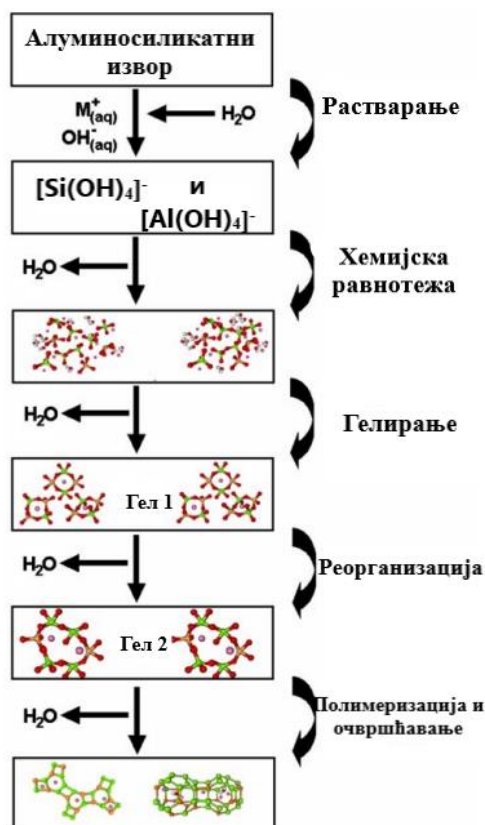
Што се тиче еколошких питања, потребно је напоменути да постоје предности у коришћењу метакаолина јер његова синтеза емитује 5 до 6 пута мање CO_2 него процес производње портланд цемента [57]. Осим тога, каолин се може екстраховати не само из минералних извора, већ се у зависности од састава може добити преко рударске јаловине или индустрије папира [5]. Различити извори ће утицати на реактивност добијеног метакаолина, у зависности од хемијског и минералношког састава глине која се користи као сировина, али су еколошки исплативија решења.

Што се тиче недостатака употребе метакаолина, метакаолин има већу тенденцију повлачења приликом сушења у поређењу са летећим пепелом [58]. Ова карактеристика се може довести у везу са хемијским саставом ова два прекурсора, за које се примећује да метакаолин има већу количину алуминијум оксида (Al_2O_3) од летећег пепела.

Нека истраживања су показала да метакаолин има око 55 до 62% SiO_2 и између 35 до 42% Al_2O_3 , док летећи пепео има између 50 до 55% SiO_2 и приближно 20 до 25% Al_2O_3 [55, 59-61]. Повлачење је веће јер се алуминијум оксид раствара брже од силицијум оксида, што је повезано са два главна творца мреже у ААМ [55]. То такође објашњава да је реактивност метакаолина већа од летећег пепела.

2.3.1. Фазе реакције алкалне активације материјала

На основу истраживања о ААМ, реакција алкалне активације је подељена на следеће кораке: растварање, кондензација, поликондензација и кристализација гела [62]. Фазе реакције су представљене на слици 1.



Слика 1. Фазе реакције алкалне активације материјала. Прилагођено из рада [63]

Први реакциони процес је растварање алуминосиликатних материјала и ослобађање реактивних мономера силиката и алумината, представљених са $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. До растварања долази отпуштањем ковалентних веза Si-O-Si и Al-O-Al које карактеришу алуминосиликате и могуће је само у присуству јако алкалне средине. Једноставније се може рећи да алкални раствор разбија везе које држе алуминосиликате заједно, стварајући колоидну фазу [63, 64].

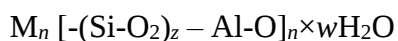
Колоидна фаза покреће процес елиминације воде, услед реакције нуклеофилне супституције, где су $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, који су негативно наелектрисани, и где долази до привлачења међу OH^- групама силиката са Al^{3+} јонима алумината. Колоидне фазе покрећу процес хемијске равнотеже, који је познат као кондензација, што доводи до интермедијарних једињења. У овој фази долази до формирања нестабилне алуминосиликатне врсте, при чему се ослобађају молекули воде [63].

Ова фаза се наставља, долази до већег ослобађања воде и до формирања првих гелова. Због успостављања хемијске равнотеже јак је битно присуство јона алкалних метала, као што је Na^+ или K^+ , они потичу из алкалних активатора. Позитивно наелектрисање ових јона обезбеђује равнотежу у наелектрисању насталих нестабилних гелова, изазивајући реорганизацију у структури интермедијарних једињења, која иницирају формирање отпорнијег коначног једињења [35].

Након ове фазе долази до поликондензације гелова, која може, али не мора бити подвргнута кристализацији и довести до стабилних гелова присутних у коначној структури геополимера. Аморфне гелове неки аутори називају N-As-H (хидратисани натријум- алуминосиликат), док се кристалне или полукристалне фазе називају само зеолити [65]. Материјал почиње процес очвршћавања, стичући механичку отпорност и друга позната својства ових алкално активираних материјала.

2.3.2. Једињења настала у реакцији алкалне активације

Неки аутори истичу да формирање геополимера следи логику веома сличну формирању зеолита. Реакције геополимеризације доводе до полисијалатних једињења, која могу имати различите конфигурације, у зависности од тога како се реакција алкалне активације обрађује [35, 62]. Полисијалатна једињења одговарају тродимензионалним мрежама TO_4 (SiO_4 и AlO_4) тетраедара који деле атоме кисеоника. Да би се одржала равнотежа, неопходно је постојање позитивних јона Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , који морају бити присутни у шупљинама структуре да би се балансирали негативна наелектрисања геополимерних гелова. Полисијалати се такође могу дефинисати као ланчани и прстенасти полимери са Si^{4+} и Al^{3+} у координацији 4 пута са кисеоником, емпиријска формула је следећа [36]:



Где $z=1, 2$ или 3 , представља атомски однос између Si/Al ; M = моновалентни катјон као K^+ или Na^+ ; n = степен геополимеризације.

Атомски однос између Si/Al представља половину моларног односа између $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [38]. Уколико се узме моларни однос као основа, добија се следећа класификација: обични полисијалати (PS), где је однос $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, формирајући типску структуру ($\text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O}$); полисијалати-силокси (PSS), са односом $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ и ($\text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si} - \text{O}$) структуром; и полисијалати-дисилокси (PSDS), са моларним односом $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ и ланцима типа ($\text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O}$) [35].

Зеолити су природни, хидратисани, кристални или нанокристални алуминосиликати са специфичном структуром, састављени од силицијум диоксида и тетраедара алуминијума који су повезани заједничким атомима кисеоника и који садрже добро дефинисане канале и коморе, испуњене јонима и молекулима воде [65]. Ова структура чини њихова физичка и хемијска својства јединственим, што резултира широким спектром практичних примена [56]. Зеолити су засновани на тетраедру TO_4 , где је Т атом алуминијума или силицијума, који се може сматрати основним градивним блоком. Везе између неколико TO_4 тетраедара се називају секундарне градивне јединице. Главна разлика између конвенционалних зеолита и оних насталих у полимеризацији ААМ је у томе што су у конвенционалној производњи моларни односи много већи. На пример, док је у конвенционалној производњи моларни однос између $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ између 10 и 100, а моларни однос између OH^-/SiO_2 између 2 и 20, у случају ААМ-а ови односи се мењају између 2 и 10 и између 0,1 и 0,5, редом [66]. Као утицај на формирање стандардних зеолита, постиже се висок садржај кристалности, док се у формирању геополимера зеолити не формирају одвојено, већ се мешају са аморфним геловима типа N-As-H, што доводи до више аморфних једињења [67]. У ААМ, формира се нека врста композитног

материјала и има две различите фазе: кристалну формирану од зеолита и аморфну, формирану углавном од N-As-H гелова.

2.4. Ретке земље

Постепено померање са традиционалних извора енергије ка алтернативама зелене енергије као што су соларне ћелије, електрична возила и ветротурбине се остварује на глобалном нивоу. Транзиција је довела до брзог пораста потражње за критичном робом: ретким земним елементима. Међународна унија за чисту и примењену хемију (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) дефинише ретке земне елементе као групу од 17 елемената која се састоји од 15 лантанида, плус итријум и скандијум.

Елементи ретких земаља (rare earth elements, REE) се деле на тешке ретке земље и лаке ретке земље. La, Ce, Pr, Nd, Pm и Sm су лаке ретке земље, док Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu чине тешке ретке земље. Општа формула електронске конфигурације атома ретких земаља:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n 5d^m$$

n – узима вредности од 0 до 14, док m – узима вредности 0 или 1. На основу електронске конфигурације се може закључити да 4f електрони имају најмању енергију везе у атому и представљају валентне електроне. Ови електрони су одговорни за оптичка својства ретких земаља.

Ова група елемената се назива ретким земљама због тога што су ретка налазишта на којима се могу пронаћи веће количине руда, што ограничава њихову производњу. Њихова заступљеносту Земљиној кори је неколико пута већа од олова, док се радиоактивни Pm налази у траговима [68].

Ретке земље се често називају и „оксиди ретких земаља” што је тренутно доминантан извор ретких земаља. Тешке ретке земље су мање заступљене и због тога могу бити веома скупе, мада то такође зависи од облика употребе.

Ретке земље се обично геолошки не јављају као појединачни елементи, већ у различитим (и често ниским) концентрацијама у минералима који су додати руди [69]. Магматске стене (алкалне и карбонати) и метаморфне стене су њихови класични извори, али је све веће интересовање за седиментне стене. Преостале наслаге пегматита и бакар-злато-никл латерита гвожђе-оксида такође могу да садрже занимљиве концентрације у неким случајевима.

Тренутно, ретке земље претежно потичу из отвореног рударства као нус производ других рударских операција. Пошто се ретке земље не налазе геолошки у свом изолованом облику елемената, потребно је одвајање и пречишћавање. Ово се обично изводи на оксидима ретких земаља кроз опсежну и ресурсно интензивну обраду која укључује механичке, флотацијске, хемијске и термичке кораке. Након експлоатације ретке земље морају проћи неколико корака прераде које захтевају велику количину воде, хемикалија и енергије, од дробљења, млевења, пуцања и одвајања преко пенушаве флотације у растворене концентрате у првим фазама. Затим је неопходно пречишћавање, које укључује неколико сложених хемијских реакција да би се или произвели оксиди ретких земаља или да би се они спојили са другим елементима да би се произвели метали или легуре [70-72].

Како проблеми климатских промена и притисак на одговоре за одрживост расту, очекује се да ће ретке земље добити више пажње за производњу соларних панела, електричних мотора, (хибридних, са пуним батеријама и горивим ћелијама) електричних возила и њихових батерија, ветротурбина и њихових система и других енергетских система. Они остају важни као катализатори и састојци у многим доменима (укључујући прераду нафте, специјални челик, индустрију стакла и осветљења, као и ваздухопловну и одбрамбену индустрију).

2.5. Примена алкално активираних материјала

Елементи ретких земаља (rare earth elements, REE) постају све важнији метали који се користе у савременој технологији и потенцијалним применама. Међутим, њихова све већа употреба у индустријском сектору, медицини и пољопривреди током последњих неколико деценија донела им је назив „нови загађивачи“ [73]. У последњих неколико година, модификација са неким ретким земним металима се показала као ефикасан метод за побољшање фотокаталитичких својстава TiO_2 и проширење његовог апсорпционог опсега унутар сунчевог спектра [74, 75]. Код модификованих гелова од титанијума, присуство неодима стабилизује аморфну фазу узорка до виших температура ($400\text{ }^\circ\text{C}$) у односу на друге гелове који садрже самаријум [76]. Такође је потврђено да јони Sm^{3+} повећавају површину, али и појачавају фотокаталитичку активност под UV или сунчевим зрачењем на TiO_2 допираним Sm [76-79]. У односу на органске боје, установљено је да је присуство Sm високо ефикасно против метил-оранжа [80]. Самаријум је опсежно проучаван као допанс у великом броју материјала домаћина због његових хемијских својстава и значајне модификације својстава домаћина која се мери када су присутне чак и мале концентрације самаријума. Физичка својства узорака стакла могу се побољшати додавањем различитих модификатора између осталих оксида ретких земаља (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , итд.) [81]. Модификатори оксида ретких земаља показали су значајно побољшање у односу на стаклене системе. Гафар (Mohamed Gafaar) и сар., истраживали су структуру и својства Nd-модификованог Bi-Sr-боратног стакла, односно ефекат додавања Nd_2O_3 на Bi-Sr-боратна стакла ради њихове могуће примене у многим аспектима [82].

Оксиди ретких земаља су широко коришћени у различитим истраживачким областима због својих јединствених и занимљивих својстава. Међутим, ризици од загађења REE услед експлоатације и прераде, као и од неправилног одлагања материјала који садрже ова једињења могу потенцијално довести до повишених нивоа концентрације REE у животној средини. Поред тога, прерада моназитних стена богатих REE за производњу фосфатних ђубрива и накнадна примена ових ђубрива могла би додатно повећати концентрацију REE у земљишту, посебно у пољопривредним подручјима [83, 84]. Снелер (Else Sneller) и сар. [85] су известили да је око 85 тона неодима (Nd) пуштено у животну средину из производње фосфатних ђубрива у Холандији 1994. Студија Слоф (Wim Sloof) и сар. [86] је показала да индустријске емисије REE у ваздух и воду због производње ђубрива у Холандији могу садржати преко 500 mg/kg REE. Процеси прераде нафте могу ослободити сличне количине REE у животну средину [86]. Студије су показале да биљке могу да апсорбују REE због сличних јонских радијуса које деле са калцијумом [87, 88]. Као резултат тога, REE могу заменити јоне калцијума у бројним физиолошким процесима који укључују протеине и енземе, укључујући раст корена, фотосинтезу и цветање [88,89]. Један од потенцијалних начина за смањење штетног утицаја прекомерне количине присутних REE на биљке, а самим тим и на остатак живог света, јесте њихова имобилизација у ААМ структуру. Постоје извештаји о припреми ААМ са јаловином ретких земаља, која је специфична јаловина са високим садржајем тешких метала, и предлажу нову шему одлагања јаловине ретких земаља кроз фиксацију током реакције полимеризације ААМ, која би могла да смањи ризик од секундарног загађења изазваног дуготрајним испирањем тешких метала, под условом да се директно складиште у јаловиштима [81].

2.5.1. Примена алкално активираних материјала у грађевинској индустрији

Грађевински материјали имају различите улоге у грађевинарству, тако да треба да имају одговарајућа својства. Различити минералoшки и хемијски састави сировина резултирају различитим основним својствима (физичко-хемијским, механичким и дуготрајним) грађевинских материјала [90]. Пошто се ови материјали обично посматрају као природни радиоактивни материјали (Naturally occurring radioactive material, NORM), радиолошки аспект у њиховој употреби као грађевинских материјала такође треба узети у обзир [91]. Поред тога, током технолошки унапређене обраде NORM-а, специфична активност у нуспроизводима могла би се значајно повећати. Ови нуспроизводи су потенцијалне сировине за производњу алкално активираних везива [92]. Одређивање садржаја природних радионуклида у грађевинским материјалима је важно за процену изложености људи зрачењу, који могу да проведу и до 80% свог времена у затвореном простору [93]. Зрачење копненог порекла у зградама не потиче само од тла [94-96], већ и од коришћеног грађевинског материјала [97]. Последњих неколико деценија подржавају се радиолошка истраживања везана за грађевинске материјале и зграде и њихов утицај на здравље људи. Грађевински материјали снажно утичу на нивое радиоактивног гаса радона у затвореном простору – директног потомства ^{226}Ra , и његових продуката распадања, који значајно доприносе укупним дозама кроз инхалацију. Међународне студије Светске здравствене организације (World Health Organization, WHO) [98] и Међународне комисије за радиолошку заштиту (International Commission on Radiological Protection, ICRP) [99] показују да грађевински материјали имају незанемарљив удео у изложености јавности радијацији због радона. У зависности од материјала, концентрација природних радионуклида (углавном ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K) креће се од 1 до 4000 Bq/kg [96, 100]. У фокусу истраживања Ивановић и сарадника [91] био је каолин и који је био предмет њиховог раније објављеног рада [101], и његови продукти полимеризације – ААМ. Различитим аналитичким техникама истраживане су структурне карактеристике прекурсорских материјала и узорака ААМ-а. FTIR и XPS анализе су коришћене за праћење стварања нових хемијских веза током синтезе геополимера као потенцијалног грађевинског материјала. Гама спектроскопским мерењима сета узорака (каолин, метакаолин и геополимер) откривена је активност природних радионуклида (^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K).

Куензел (Kuenzel Carsten) и сарадници [102] су закључили да на чврстоћу на притисак, порозност и микроструктуру узорака алкално активiranог малтера нису значајно утицале температуре до 800°C. Према неким студијама, температура од 900°C је прелазна температура за ААМ на бази метакаолина. На овој температури, ААМ се делимично топи. Процес коагулације се одвија локално, тако да постоје међупростори који раздвајају локално растопљене структуре. Утицај промене односа силицијум/алуминијум на термичку стабилност ААМ метакаолина показује да су сви узорци показали смањење чврстоће на притисак након термичке обраде до 900°C [103]. Током термичке обраде постигнуто је значајно повећање запремине узорка (и порозности), што је доказало да ови материјали имају интумесцентно понашање. Специфична микроструктура термички обрађених ААМ-а, заснована на отпадном стакленом праху са додатком црвеног муља или летећег пепела, односно затворених пора величине између 1–100 µm, препоручује их за производњу неорганских изолационих материјала.

2.5.2. Досадашња истраживања

Анализа метакаолина и узорака геополимера различитим аналитичким техникама пружила је неколико важних сазнања о својствима ових материјала [30]. Све аналитичке технике су уочиле присуство кварца и у метакаолину и у синтетисаним геополимерима. На основу анализе XPS и FTIR спектра доказано је да присуство кварца не утиче на процес полимеризације ААМ, то значи да је синтеза ААМ успешна без обзира на присуство кварца. У раду Кљајевић и др. [28] термички су третиран и испитан геополимер на 600°C и 900°C. На температури од 600°C долази до умрежавања полимерних ланаца и побољшања својстава третираног материјала. Овај процес може довести до повећања чврстоће и стабилности ААМ. Термичким третманом на 900°C дошло је до значајних промена у саставу ААМ, те промене укључују губитак натријума и кисеоника. Губитак кисеоника је уочљив на XPS спектрима кроз померање Al 2p и Si 2p ка нижим енергијама везе, такође се формира кристална фаза нефелина. Све те уочене промене у саставу и формирање кристалне фазе нефелина указују на трансформацију геополимера у другу структуру која је интересантна за даља испитивања и модификације. Ова сазнања су од великог значаја за даље истраживање и развој геополимерних материјала.

На основу испитивања [30] закључено је да је фактор који утиче на чврстоћу на притисак однос $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ је био мањи од 3, што је у складу са литературним подацима. Највећа вредност чврстоће на притисак је постигнута код узорка са највећом концентрацијом натријум-хидроксида (16М), док је најмања била за узорак са најмањом концентрацијом натријум-хидроксида (2М).

Добијени резултати [1, 30] су допринели да се наше истраживање усмери на истражене вредности. У овој дисертацији су испраћени термички третман, као и радиолошка мерења узорака третираних на 300, 600 и 900°C. Потенцијални материјали би поред примене у грађевинарству могли имати и примену као термо-акустични изолациони материјали.

3. Експериментални део

3.1. Материјали

3.1.1. Метакаолин

У докторској дисертацији, као основни, референтни материјал, коришћен је метакаолин (МК). МК је добијен термичком активацијом глине каолин, која спада у ред глина високог квалитета. Узорак глине каолин је пре термичког третмана је био у сушници на 105°C. У циљу дехидроксилације и уклањања органских примеса термички је активирана. Термичка активација је изведена у лабораторијској пећи са програмираним загревањем при атмосферском ваздуху у температурном интервалу од 30 до 750 °C, брзином загревања од 10°C/мин и задржавањем на 750 °C три сата. Хлађење је било спонтано до собне температуре.

Карактеристике добијеног МК зависе од самог састава и структуре каолинске глине, примењеног поступка пречишћавања глине, уређаја у коме се изводи термичка активација као и услова термичке активације, млевења/финоћа.

3.1.1.1. Карактеризација метакаолина

Детаљна анализа МК испитана је у докторској дисертацији Марије Ивановић [30]. Укратко су представљени резултати истраживања.

Хемијски састав метакаолина је утврђен XRF анализом и добијени резултати су показали да су доминантни састојци метакаолина оксиди SiO₂ (55,03%), Al₂O₃ (35,44%) и Fe₂O₃ (4,39%), њихов збир је дао одличну вредност пуцоланске активности.

Радиолошка анализа је показала да метакаолин не садржи изотоп Cs нити вештачке радионуклиде. Овим је закључено да ниска природна радиоактивност метакаолина омогућава његову употребу у синтези еколошки прихватљивих материјала.

XRPD анализом је идентификован минерални састав метакаолина који укључује присуство кристалних фаза, посебно кварца, и аморфне фазе. Каолинит је идентификован као примарни минерал у метакаолину, а мусковит се јавља у траговима.

FTIR анализом је потврђено присуство кварца, као и вибрације и деформације физичких адсорбованих молекула воде на површини метакаолина.

SEM анализом је показано присуство кварца, што је потврђено и XRPD и FTIR анализом. EDS метода је утврдила елементални састав површине узорка, где доминирају силицијум и алуминијум.

3.1.2. Алкални активатор

Као алкални активатори се најчешће користе раствори алкалних хидроксида и алкалних силиката. Најчешће употребљивани алкални хидроксида су натријум-хидроксид или калијум-хидроксид, док се као алкални силикат користи натријум-силикат (водено стакло). За припрему алкалног активатора коришћен је раствор NaOH концентрације 12 M и водено стакло. За раствор натријум-хидроксида коришћен је NaOH (pro analysi, 1kg, NRK inženjering, CAS: 1310-73-2). Коришћено је комерцијално водено стакло (водени раствор Na₂SiO₃, отпорно до 800°C, Interhemcompany). Запремински однос Na₂SiO₃/NaOH је био константан у свим експериментима и износио је 1.6.

3.1.3. Оксиди ретких земаља

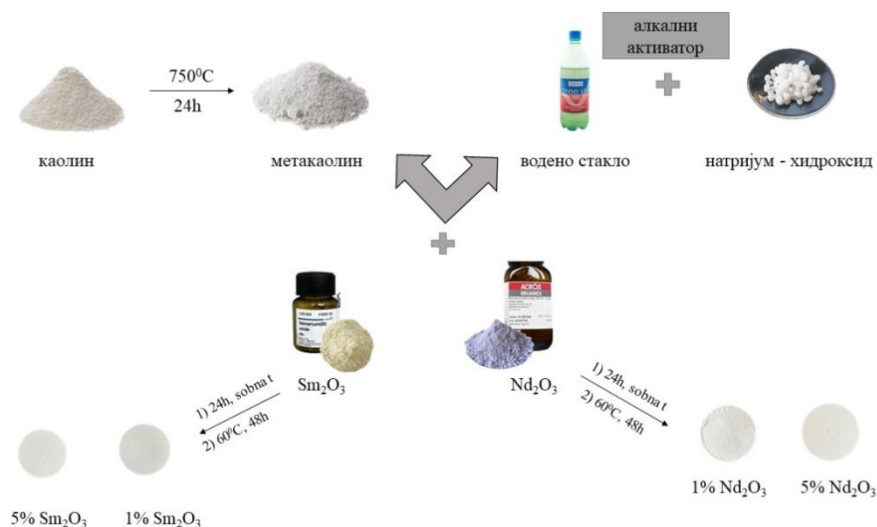
Самаријум-оксид (Sm₂O₃) је оксид ког карактеришу висока термичка стабилност и мала дисперзија фреквенције [83,84]. Неодим-оксид (Nd₂O₃) се користи за електронске апликације не само због своје високе диелектричне константе, већ и због доброг степена покривености и добре диелектричне чврстоће [86]. У складу са горе наведеним, оксиди самаријума и неодима

су важни материјали ретких земаља због њихове погодности за оптичке, керамичке, соларне ћелије, наноелектронику, полупроводнике, сензоре и каталитичке примене [87].

Као допанси су коришћени оксиди ретких земаља неодима и самаријума, Nd_2O_3 и Sm_2O_3 , комерцијалног порекла. Nd_2O_3 (99,9% (trace metal basis), 100g, Acros Organics, CAS: 1313-97-9) и Sm_2O_3 (>99, 10g, Merck KGaA, CAS: 12060-58-1).

3.2. Синтеза алкално активираних материјала

За синтезу ААМ-а коришћени су метакаолин и прахови Nd_2O_3 и Sm_2O_3 као чврста фаза и алкални активатор као течна фаза. Схема синтезе алкално активираних материјала је приказана на слици 2.



Слика 2. Схема синтезе алкално активираних материјала

Припрема чврсте фазе, метакаолина из каолинита се врши калцинацијом на 750°C у периоду од 24h. За раствор натријум-хидроксида коришћен је NaOH. ААМ су синтетисани из метакаолина, и различитих удела (1% и 5%) прахова Nd_2O_3 и Sm_2O_3 и алкалног активатора (однос чврсте и течне фазе је износио 0,85), који су мешани пар минута, затим изливани у калупе одређених димензија, након чега су остављени на собној температури 24 часа. Након полимеризације на собној температури, синтетисани узорци су сушени у сушници 48 часова на температури од 60°C .

У овој докторској дисертацији је за истраживање изабрана 12 M NaOH матрица, зато што је велики број истраживања показао да се најбоље карактеристике алкалноактивираних матрице постижу са високим концентрацијама NaOH, али опет не са превеликим због егзотермности реакције растварања NaOH у води [30, 31]. У ову алуминосиликатну матрицу је инкорпорирано 1% и 5% оксида неода и самаријума, и даље су детаљно истражени.

3.3. Методе карактеризација

Карактеризација полазних сировина и карактеризација добијених алкално активираних материјала је изведена применом следећих експерименталних техника.

3.3.1. Рендгенска флуоросцентна анализа (X-Ray fluorescence, XRF)

Ова метода се користи за одређивање хемијског састава алуминосиликата. XRF спада у емисиону технику која омогућава квалитативне и квантитативне анализе скоро свих елемената присутних у непознатом узорку. Метода спада у неструктивне, има високу прецизност и тачност, такође може одређивати истовремено више елемената. Рендгенска флуоросценција, која се базира на зрачењу материјала високо енергетским електронима, избацује електрон из унутрашње љуске, па се та места попуњавају електронима са спољних љуски и при томе се емитују рендгенски таласи карактеристични за тај атом. Принцип рада уређаја се заснива на мерењу таласне дужине (WD XRF) или енергије (ED XRF) фотона и интензитета карактеристичног зрачења, емитованог из узорка. Све информације за анализу се налазе у снимљеном спектру. То је линијски спектар са свим карактеристичним линијама елемената присутних у материјалу који се анализира. Таква мерења омогућавају идентификацију присутних елемената и одређивање њихових маса или концентрације. Интеракције као што су еластична и нееластична расипања примарног зрачења на узорку и у уређају су одговорни за настанак фона (позадинског сигнала).

3.3.2. Гама спектрометријска анализа

Радиолошка карактеризација синтетисаних узорака урађена је гама спектрометријском методом. Овом методом се врши идентификација радионуклида гама емитера присутних у испитиваним узорцима, као и њихова специфична активност. У складу са међународним препорукама су спроведена мерења [104]. Узорци, претходно припремљени за испитивање су пренети PVC цилиндричне посуде запремине 125 ml, које су затопљене пчелињим воском ради постизања радиоактивне равнотеже ^{226}Ra и његових потомака. Мерења су обављена на полупроводничком HPGe спектрометру (Canberra, релативне ефикасности 18% и резолуције 1,8 keV на 1332 keV) и због постизања одговарајуће мерне несигурности трајала су по 60000 s. Припрема стандарда за енергетску и калибрацију ефикасности спектрометра према препорукама Међународне агенције за атомску енергију (International Atomic Energy Agency, IAEA) [105] вршена је помоћу сертификованог раствора мешавине радионуклида гама емитера (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{51}Cr , ^{210}Pb и ^{88}Y) произведеног од стране Чешког метролошког института (Czech Metrology Institute, CMI). Спектри испитиваних узорака снимани су помоћу програмског пакета Genie2000 (Canberra), а прорачуни су извршени помоћу софтвера Mathematica 5.2 (Wolfram Research, Inc.). Енергетска калибрација је обављена референтним тачкастим стандардима ^{133}Ba и ^{60}Co .

При одређивању специфичне активности коришћена је формула (1):

$$As = \frac{N(E)/t}{\varepsilon(E)mp\gamma} \quad (1)$$

У формули за специфичну активност, As представља специфичну активност мереног радионуклида (Bq/kg), $N(E)$ је површина испод пика на енергији E коригована на фон, $\varepsilon(E)$ је ефикасност детекције на датој енергији, $p\gamma$ је вероватноћа емисије фотона, t је време мерења узорка (s), m је маса узорка (kg).

Радијумски еквивалент активности се рачуна на основу резултата гама спектрометријске анализе, Ra_{eq} (Bq/kg). Овај еквивалент служи за нормирање доприноса природних радионуклида укупној изложености јонизујућем зрачењу. Затим се на основу резултата гама

спектрометријске анализе рачуна индекс радијационог ризика H_{ex} (Bq/kg) (external hazard index), јачина екстерне апсорбоване дозе D (nGy/h) и годишња ефективна доза EDR (mSv/y). У складу са Научним комитетом Уједињених нација за ефекте атомског зрачења (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2000, UNSCEAR 2000) [93] су изведени прорачуни, под претпоставком да се испитивани материјали јављају у животној средини.

Радијумски еквивалент активности представља меру излагања гама зрацима која потиче од ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K и рачуна се према формули и рачуна се према формули (2):

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1,43A_{Th} + 0,0077A_{K...} \quad (2)$$

где A_{Ra} , A_{Th} и A_K представљају специфичне активности у Bq/kg ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K , редом.

За ограничавање дозе зрачења из материјала дефинише се индекс радијационог ризика услед спољашњег излагања према формули (3):

$$H_{ext} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \leq 1 \quad (3)$$

За ограничавање дозе зрачења из материјала дефинише се индекс радијационог ризика услед унутрашњег излагања, који узима у обзир унутрашње озрачивање путем инхалације радијумових потомака, према формули (4):

$$H_{int} = \frac{A_{Ra}}{185} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \leq 1 \quad (4)$$

Када се испитивани материјали третирају као могућа сировина за површински грађевински материјал, за израчунавање спољашње апсорбоване дозе зрачења и годишње ефективне дозе зрачења треба користити формуле (5) и (6):

$$D = 0,12A_{Ra} + 0,14A_{Th} + 0,0096A_K, \text{ и} \quad (5)$$

$$EDR (\text{mSv/y}) = D (\text{nGy/h}) \cdot p \cdot 8760 \text{ h/y} \cdot 0,7 (\text{Sv/Gy}) \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

где је p проценат времена у току године током ког се човек излаже зрачењу од испитиваног материјала и узима се да човек 20% времена проведе напољу ($EDR_{outdoor}$), а 80% у затвореном простору, (EDR_{indoor}). Коефицијентом конверзије од 0,7(Sv/Gy) се прерачунава апсорбована доза зрачења у ваздуху у ефективну дозу у људском телу.

3.3.3. Рендгенска дифракциона анализа на поликристалном узорку (X- Ray powder diffraction analysis, XRPD)

Рендгенска дифракција на поликристалном узорку је инструментална метода која даје информације о структурним својствима, хемијском саставу и фазним својствима материјала. Битне карактеристике спрашеног поликристалног материја које се могу одредити помоћу рендгенске дифракције на поликристалном узорку су присуство појединих фаза и њихова структурна својства. Значајне предности ове методе су њена прецизност и недеструктивност, што значи да се узорак може користити за даља истраживања. Карактеризација испитиваног поликристалног узорка се врши одређивањем фазног састава, као и присутност аморфне или кристалне фазе, микроструктурних карактеристика појединих кристалних фаза и дефекта у структури. На посредан начин се може добити и хемијски састав испитиване супстанце помоћу ове методе [106]

У овој дисертацији, методом рендгенске дифрактометрије праха окарактерисани су сви узорци, коришћењем дифрактометра марке *Ultima IV* Rigaku опремљеног $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ зрачењем. Коришћен је напон генератора од 40,0 kV и струја јачине од 40,0 mA. Угаони опсег снимања од 5° до 80° 2θ коришћен је за све испитиване прашове у режиму континуираног скенирања са дужином корака скенирања од $0,02^\circ$ при брзини скенирања од $5^\circ/\text{мин}$. Коришћен дигитални детектор "D/Tech". За идентификацију фаза коришћен је програмски пакет PDXL2 (verzija

2.8.3.0), опремљен са референтном базом података Међународног центра за дифракционе податке (International Centre for Diffraction Data, ICDD) [107].

3.3.4. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексије (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)

Инфрацрвена област електромагнетног спектра је између 10 и $10\,000\text{ cm}^{-1}$, што се може изразити као фреквенција од 10^{12} – 10^{14} Hz . Ова фреквенција се преклапа са фреквенцијом молекуларних вибрација. Када је инфрацрвено зрачење исте фреквенције као молекуларна вибрација, оно може изазвати прелазак у стање више енергије. Овај прелаз ће се десити само ако индукује дипол. Права молекуларна вибрација се дефинише као кретање атома молекула које не мења центар масе и које не укључује ротацију. Вибрације које се придржавају ове дефиниције познате су као „нормални модови“ [108]. За нелинеарне молекуле, нормални модови могу бити последица симетричног или асиметричног истезања, и у равни или савијање ван равни. Неће све вибрације нормалног режима молекула бити активне када су подвргнуте инфрацрвеној енергији. Уместо тога, симетрија молекула ће утицати на положај и број инфрацрвених активних пикова.

У средњем IR опсегу (400 – 4000 cm^{-1}) постоји неколико изузетно важних и корисних класа веза које се могу проучавати. Многе супстанце, посебно прахови, распршују светлост у свим правцима на дифузан начин. Техника дифузне рефлексије изолује део инфрацрвене светлости која је дифузно распршена од оне која се или преноси или рефлектује и сакупља је као спектар дифузне рефлексије [108].

DRIFT спектроскопија се спроводи само на прашкастим узорцима. Снимања узорка се могу изводити док су чисти (без разблаживања) или разблажени неапсорбујућим матриksom као што је KBr. Узорци се обично уситњавају тучком како би се избегле велике честице са равним површинама које могу да изобличе спектар показујући одраз као у огледалу. Узорци се не пресују у дискове већ се једноставно пакују у носач узорка. Такође избегавају се промене у структури узорка до којих може доћи када се подвргне повишеном притиску. Кораци у припреми узорка могу значајно утицати на спектар дифузне рефлексије. Конкретно, величина честица, хомогеност узорка и степен паковања ће утицати на резултате.

Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексије је јефтин, брз и недеструктиван начин процене структуре минерала глине и њихових производа.

DRIFT спектри су добијени коришћењем Perkin-Elmer FTIR спектрометра. Приближно 5% узорка је дисперговано у сушеном, спектроскопском KBr са индексом преламања од 1,559 и величином честица од 5-20 μm . Добијени су основни KBr спектри и спектри су рационисани на позадину. Спектри су скенирани у резолуцији 4 cm^{-1} и прикупљени у средњем IR региону од 4000 до 400 cm^{-1} .

3.3.5. Скенирајућа електронска микроскопија (Scanning electron microscopy, SEM)

Површина узорка се може скенирати помоћу скенирајућег електронског микроскопа, може снимати линију по линију помоћу електронског снопа високе енергије. Вертикалном путањом кроз микроскоп се креће електронски снап, усмерен у вакуум. Сноп путује кроз електромагнетно поље сочива која фокусирају снап вертикално наниже према површини узорка. Електронски снап у интеракцији са атомима узорка производе сигнале који садрже информације о изгледу површине узорка (топографија) и његовом саставу. Врсте сигнала које се јављају су емисија секундарних електрона, рефлексија примарних електрона, емисија карактеристичног рендгенског зрачења, емисија фотона са површине узорка. Све поменуте појаве су међусобно повезане и делом зависе од топографије, атомског броја и хемијског састава узорка. Секундарни електрони се најчешће користе за изглед површине и његову

морфологију, док се примарно рефлектовани електрони користе за добијање илустрације контраста вишефазних узорака. Анализа микроструктурних својстава одабраних узорака коришћењем скенирајућег електронског микроскопа и електронске микросонде омогућила је испитивање финих детаља структуре материјала, морфолошки изглед и облик зрна синтетисаних узорака као и семиквантитативно одређивање хемијског састава. Информације о хемијском саставу је могуће добити уколико уређај поседује енергетски дисперзни рендгенски спектрометар (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) додатак. Спектар карактеристичног рендгенског зрачења које емитује испитивани материјал се може искористити за квантитативну хемијску анализу [109].

За морфолошка испитивања коришћен је емисиони скенирајући електронски микроскоп (FESEM, FEIScios 2, DualBeamsystem). Узорци су причвршћени на држач узорка помоћу двостране бакарне траке. Микрографи су направљени при напону убрзања од 15 kV и притиску у комори од приближно 9×10^{-5} Pa.

3.3.6. Трансмисиона електронска микроскопија – Енергетски дисперзна спектроскопија (Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy TEM-EDS)

Трансмисиона електронска микроскопија се може користити за испитивање неких финих карактеристика материјала чије су карактеристичне димензије мање од 100 nm [110]. Употреба TEM-а је широко распрострањена у науци о материјалима. Кристална структура и информације о елементима узорака се такође могу истражити TEM техником. Када се извор емисије поља примени на узорак уједначене дебљине, TEM слике генеришу фазе различитих електронских таласа изазваних интеракцијом узорка [111].

Карактеризација и испитивање структуре микро-нано узорака извршено је помоћу TEM FEITalosF200X микроскопа који ради на 200 keV. За добијање микрофотографија помоћу софтверског пакета UserInterface коришћена је CCD камера резолуције 4096×4096 пиксела. Узорци геополимера су такође даље анализирани коришћењем режима трансмисије скенирања (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) са спектрометријом дисперзије енергије (EDS). Систем детекције EDS је коришћен за одређивање присуства допинг врста Nd и Sm у геополимерној матрици. Сликање прстенастог тамног поља високог угла је коришћено у режиму наносонде-TEM са дужином камере од ~ 200 nm, користећи стандардни прстенасти детектор тамног поља. Узорци праха су припремљени стандардним испирањем и разблажењем у етанолу до довољне концентрације да се геополимерни прах ухвати на TEM решетку, након сушења осушени на ваздуху пребачени су у микроскоп.

3.3.7. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

XPS анализа је изведена коришћењем SPECS инструмента за детаљну карактеризацију хемијског састава коришћењем фотоелектронске спектроскопије индуковане рендгенским зрацима. Емисија фото-електрона побуђена је монохроматском Al K α линијом са енергијом фотона од 1486,67 eV. Детаљни спектри главних фотоелектронских линија снимљени су у режиму преноса фиксног анализатора са енергијом проласка од 20 eV (FAT 20), енергетским кораком од 0,1 eV и временом задржавања од 2 секунде. Оса енергије везивања је подешена према положају линије угљеника C1s. Испитани спектри су изведени према карактеристичним интензитетима спектралних линија. Коришћени су специфични фактори атомске осетљивости за сваки анализирани елемент да би се елиминисале позадинске линије које је обезбедио произвођач. Фотоелектронске линије су постављене на пикове коришћењем одговарајућег софтверског пакета (CasaXPS – Copyright2006 CasaSoftwareLtd. www.casaxps.com)

3.3.8 Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)

У свом најширем смислу, ултраљубичаста-видљива спектроскопија се бави интеракцијама између електромагнетног зрачења у ултраљубичастом и видљивом подручју и материје. Ултраљубичасти (UV) регион покрива приближно 10–380 nm опсег електромагнетног спектра. Обично се дели у три главна подрегиона, а то су: **UVA** у 320–380 nm; **UVB** у 280–320 nm; и **UVC** у 100–280 nm. Поред тога, опсег од 10–200 nm се такође назива вакуум ултраљубичастим (VUV), иако се истражује само ако се мерења врше у вакууму. Видљиви (Vis) регион обухвата спектрални опсег од 380–750 nm. UV-Vis спектроскопија је повезана са екситацијом најудаљенијих електрона атома, који су укључени у формирање молекула, и стога се често назива „електронска спектроскопија“ [112]. Мерења у UV-Vis региону се обично изводе у режимима пропустљивости, рефлексије и фотолуминисценције (флуоресценције и фосфоресценције). Мерења пропустљивости и рефлексије треба да се сниме у односу на референтни материјал, док се фотолуминисценција може сматрати апсолутним мерењима.

Мерења су обављена на спектрофотометру SHIMADZU UV-2600i. Рефлексија узорка је мерена у опсегу таласних дужина од 250 nm до 1000 nm са интервалом од 0,5. Софтвер који се користи за ово мерење и обраду података је LabSolutions UV-Vis, вер. 1.12.

3.3.9. Термички третман

Термички третман је рађен на свим узорцима. Сви узорци су термички третиран на температурама 300°C, 600°C и 900°C, при брзини загревања 1°C/мин и при сниженом притиску од 200 mTorr. Термички третман је трајао сат времена по узорку.

3.3.10. Фототермална дефлекцијска спектроскопија (Photothermal Beam Deflection Spectroscopy, PBDS)

За процену топлотне проводљивости узорака коришћена је лабораторијска поставка фототермалне дефлекцијске спектроскопије [113]. Екситациони сноп се генерише помоћу ласера у чврстом стању (Oxxius S A, LBKS-445-500-CSB-PPA) који обезбеђује излазну снагу од 80 mW на 475 nm, док је извор сонде He-Ne ласер (Melles Griot, 25-LGR-393-230) (2 mW, 543,5 nm). Екситациони сноп је модулисан директно из унутрашњег осцилатора SR-830 у фреквенцијском опсегу од 5-220 Hz и обликован помоћу биконвексног сочива од 10 cm жижне даљине, чији су антирефлекси слојеви у опсегу од 350-700 nm. Даље се усмерава нормално на површину узорка који се поставља на транслятор XYZ што омогућава да се експериментална поставка лако прилагоди. Као резултат оптичке апсорпције екситационог снопа и претварања оптичке енергије у топлоту, изазивају се температурне осцилације у узорку и његовој околини [114, 115]. Друго биконвексно сочиво са жижном даљином од 5 cm користи се за фокусирање снопа светлости и поравнава га на такав начин да прелази преко површине узорка прелазећи екситациони сноп нормално на правац његовог ширења. Фото-пријемник хелије видљивог квадранта (Newport 0901) са новом фокусирајућом фотодетекторском главом (Модел 2901) у комбинацији са филтером интерференције од 532 nm (Edmund Optics, NJ, SAD) коришћен је за откривање и мерење отклона изазваних интеракцијом светлосног снопа са фото-индукованим температурним опсезима. Варијације у фази и амплитуди се бележе као функција фреквенције модулације. За издвајање термичких својстава анализираних узорка из експерименталних података коришћена је претходно развијена вишепараметарска процедура прилагођавања [116-118]. Поступак фитовања је обављен према протоколу описаном у литератури [119,120]. Експериментална поставка је оптимизирана да обезбеди максималну осетљивост мерења као што је описано у [121]. Амплитуда и фаза сигнала фото-дефлексије мерене су у функцији фреквенције модулације екситационог зрачења. Термичка својства испитиваних узорака су екстрахована из експерименталних података (амплитуда и фаза

сигнала фото-дефлексије) применом поступка најмањих квадрата. Задати параметри били су полупречник снопа сонде, положај и висина изнад површине узорка, као и топлотна проводљивост испитиваног узорка. Релативна стандардна девијација утврђених својстава не прелази 5%.

3.3.11. Одређивање коефицијента апсорпције звука

За одређивање акустичних својстава материјала коришћена је стандардна метода за мерење апсорпције звука, коју чини звучна цев са два микрофона. Са једне стране звучне цеви се налази извор звука, док се са друге стране налази чврста препрека на којој се налазио испитивани материјал. Ова метода ради по принципу да се звучни талас емитује из извора и долази до препреке од коју се одбија, мењајући на тај начин амплитуду и фазу. Део звучне енергије се апсорбује у материјалу који се испитује. Помоћу микрофона, који се налазе у звучној цеви између извора звука и препреке, детектује се звучни талас који стиже из извора и одбијени звучни талас. Овом методом се анализом сигнала одређује апсорпција звука тако што микрофони детектују звучне таласе са различитом фазом, зато што се налазе на различитим растојањима од извора и препреке. Звучни сигнали који се детектују помоћу микрофона након појачавања доводе до двоканалног анализатора звучних сигнала [122]. Истовремена амплитудно- и фазно-фреквентна анализа звучних сигнала се врши у анализатору. Прво долази до аналогно дигиталне конверзије, па након тога и упоредна анализа (Fast Fourier Transform, FFT).

4. Резултати и дискусија

У овој докторској дисертацији синтетисано је укупно 16 узорака, чију основу чини МК. Прва четири узорка (S1- S4) из табеле 1, представљају основне-референтне узорке који поред МК садрже и ретке земље Sm и Nd, док осталих дванаест узорака представљају термички третиране узорке. Сви синтетисани узорци су приказани у табели 1 као и проценти уграђених оксида ретких земаља.

Табела 1. Ознаке и састав синтетисаних узорака

Редни број	Ознака	Додатак ретке земље	Температура термичког третмана
1.	S1	1% Nd ₂ O ₃	-
2.	S2	5% Nd ₂ O ₃	-
3.	S3	1% Sm ₂ O ₃	-
4.	S4	5% Sm ₂ O ₃	-
5.	S5	1% Nd ₂ O ₃	300
6.	S6	5% Nd ₂ O ₃	300
7.	S7	1% Nd ₂ O ₃	600
8.	S8	5% Nd ₂ O ₃	600
9.	S9	1% Nd ₂ O ₃	900
10.	S10	5% Nd ₂ O ₃	900
11.	S11	1% Sm ₂ O ₃	300
12.	S12	5% Sm ₂ O ₃	300
13.	S13	1% Sm ₂ O ₃	600
14.	S14	5% Sm ₂ O ₃	600
15.	S15	1% Sm ₂ O ₃	900
16.	S16	5% Sm ₂ O ₃	900

Узорци су термички третирани на 300 °C, 600 °C и 900 °C. У табели 1 су представљена четири синтетисана узорка (S5, S6, S11 и S12) који су термички третирани на 300 °C. Узорци (S7, S8, S13 и S14) су термички третирани на 600 °C, док су узорци (S9, S10, S15 и S16) термички третирани на 900 °C.

4.1. Карактеризација основних узорака

4.1.1. Одређивање густине основних узорака Архимедовом методом

Густина синтетисаних основних геополимера са 1% и 5% Nd₂O₃ и Sm₂O₃ одређена је Архимедовом методом. Прво се одреди маса сувог узорка и његова маса се означи као m₁, затим се узорак потопи у дестиловану воду. Након тога узорак се мери у мрежици која плута у чаши са дестилованом водом, маса након тог мерења је означена као m₂. Након тога је одмерена маса мокрог узорка на тасу, маса тако мереног узорка обележена је са m₃. Добијени резултати су приказани у табели 2.

Табела 2. Густина основних узорака у које су уграђени 1% и 5% Nd₂O₃ и Sm₂O₃

Узорак	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	Запремина воде у узорку (cm ³)	Густина узорка (g/cm ³)	Отворена порозност (%)
S1	3.1541	1.7141	3.7304	2.0163	1.5643	28.58
S2	1.8952	1.0298	2.2311	1.2013	1.5776	27.96
S3	2.4246	1.2834	2.8417	1.5583	1.5559	26.77
S4	1.6797	0.8695	2.0125	1.1430	1.4696	29.12

На основу резултата из табеле 2, можемо закључити да сви узорци имају сличну густину, са благим падом код узорка S4. Овај благи пад густине код узорка S4 може указивати на то да већа концентрација Sm₂O₃ доводи до смањења густине узорка. Узорци S3 и S4, у које је уграђен Sm₂O₃, показују већу отворену порозност у поређењу са узорцима S1 и S2.

4.1.2. Рендгенска флуоресцентна анализа основних узорака

Квантитативном XRF хемијском анализом утврђен је процентуални састав оксида у узорцима S1-S4. Резултати показују висок ниво натријум-оксида (Na₂O), силицијум(IV)-оксида (SiO₂), алуминијум(III)-оксида (Al₂O₃) и гвожђе(III)-оксида (Fe₂O₃). На основу литературе [123] за добру пуцоланску активност материјала потребно је да садржај оксида силицијума, алуминијума и гвожђа (SiO₂+ Al₂O₃ + Fe₂O₃) буде већи од 70% и да материјал садржи што већи удео аморфне фазе. Сви узорци имају добру пуцоланску активност јер је збир оксида силицијума, алуминијума и гвожђа (SiO₂+ Al₂O₃ + Fe₂O₃) већи од 70%. За узорак S1 је 80,05%, S2 је 76,06%, S3 је 78,40 % и за S4 је 77,49%. На основу резултата примећује се да проценат оксида благо опада, што значи да са уградњом веће количине Nd₂O₃/ Sm₂O₃ долази до смањења пуцоланске активности. Резултати квантитативне хемијске анализе свих узорака приказани су у табели 3.

Табела 3. Рендгенска флуоресцентна анализа основних узорака

Оксиди	Узорци			
	S1	S2	S3	S4
Na ₂ O (%)	15.18	17.32	16.95	14.33
MgO (%)	1.77	1.55	1.81	3.16
Al ₂ O ₃ (%)	24.14	23.16	23.76	24.19
SiO ₂ (%)	54.43	51.44	53.11	51.89
K ₂ O (%)	1.62	1.46	1.55	1.53
CaO (%)	0.32	0.27	0.29	0.29
TiO ₂ (%)	0.49	0.37	0.26	0.21
Fe ₂ O ₃ (%)	1.48	1.46	1.53	1.41
Nd ₂ O ₃ (%)	0.53	2.87	/	/
Sm ₂ O ₃ (%)	/	/	0.63	2.89

Висок ниво натријум-оксида (Na_2O) настаје због активационог раствора који се користи за покретање алкално активираних реакција. Такође, потврђено је да је дошло до уградње Nd_2O_3 и Sm_2O_3 . Узорак S2 садржи већу количину Nd_2O_3 у односу на S1, што је и очекивано. То се уочава и код узорака у које је уграђен Sm_2O_3 , што је такође очекивано.

4.1.3. Гама спектрометријска анализа основних узорака

Познато је да сви грађевински материјали садрже различите активности природних радионуклида. Обзиром да синтетисани алуминосиликатни материјали имају потенцијалну примену у грађевинарству одређена је специфична активност радионуклида и резултати су представљени у табели 4. Грешке су дате на нивоу поверења 95% ($k=2$).

Табела 4. Специфичне активности природних радионуклида у S1, S2, S3 и S4 са мерним несигурностима ($k=2$)

Радионуклид [Bq/kg]	Узорци			
	S1	S2	S3	S4
^{210}Pb	121 ± 32	146 ± 33	146 ± 32	240 ± 37
^{226}Ra	144 ± 15	205 ± 19	96 ± 12	106 ± 13
^{238}U	< 160	< 150	184 ± 38	< 160
^{235}U	< 13	< 1	16 ± 6	< 12
$^{228}\text{Ac} (^{232}\text{Th})$	62 ± 23	56 ± 21	66 ± 24	< 40
^{40}K	406 ± 91	343 ± 96	443 ± 106	262 ± 83
^{137}Cs	< 3	< 3	< 3	< 3

С обзиром да је за синтезу алуминосиликатног материјала коришћен природни материјал, метакаолин, могло се очекивати присуство ^{137}Cs који се у природи нашао делом после нуклеарних проба, а у највећој мери након акцидента у Чернобиљу. Међутим, у табели 4. је приказано да је специфична активност овог радионуклида била ^{137}Cs испод минимума детекције. Такође, ни један други произведени радионуклид није детектован.

У табели 5 су приказани параметри радиолошке сигурности за узорке синтетисаних алуминосиликата (од S1 до S4).

Табела 5. Радијумски еквивалент активности (R_{eq}), индекс радијационог ризика (H_{ext}), јачина екстерне апсорбоване дозе (D), годишња ефективна доза из спољашњости ($EDR_{outdoor}$) и годишња ефективна доза из унутрашњости (EDR_{indoor})

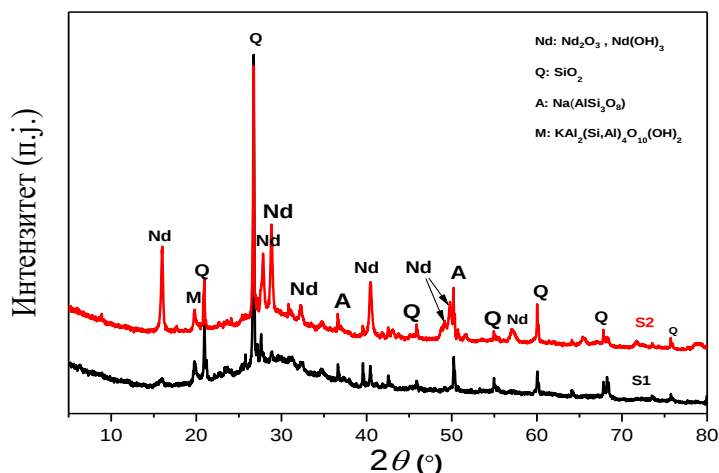
	Узорци			
	S1	S2	S3	S4
R_{eq} (Bq/kg)	263.9	311.5	224.5	181.9
H_{ext} (Bq/kg)	0.713	0.842	0.606	0.492
H_{int} (Bq/kg)	1.102	1.395	0.865	0.778
D (nGy/h)	29.9	35.7	25	20.7
$EDR_{outdoor}$ (mSv/y)	0.037	0.044	0.031	0.025
EDR_{indoor} (mSv/y)	0.146	0.175	0.123	0.102

Према UNSCEAR-у [90], радијумски еквивалент активности не би смео да прелази 370 Bq/kg. На основу приложених резултата у табели 5 уочавамо да је радијумски еквивалент активности код свих узорака испод ове границе. Индекс радијационог ризика услед спољашњег излагања (H_{ext}) је мањи од 1 Bq/kg и представља прихватљив радиолошки ризик за коришћење материјала за спољашњу употребу у грађевинарству. Индекс радијационог ризика услед унутрашњег излагања (H_{int}) је већи од 1 Bq/kg, што указује на то да су потребна додатна радиолошка испитивања која би утврдила да ли су материјали погодни за унутрашњу употребу у грађевинарству. Годишња ефективна доза зрачења у људском телу која потиче из спољашњости не прелази 1 mSv/y, у складу је са H_{ext} , што представља прихватљив радиолошки ризик за употребу ових материјала као спољашњих изолационих материјала. Годишња ефективна доза зрачења у људском телу која потиче из унутрашњости је за све узорке испод границе 1 mSv/y, што такође представља прихватљив радиолошки ризик. Концентрације природних радионуклида и израчунати параметри радиолошке сигурности указују на безбедност ових материјала за људско здравље и животну средину [124].

4.1.4. Рендгенска дифракциона анализа основних узорака на поликристалном узорку

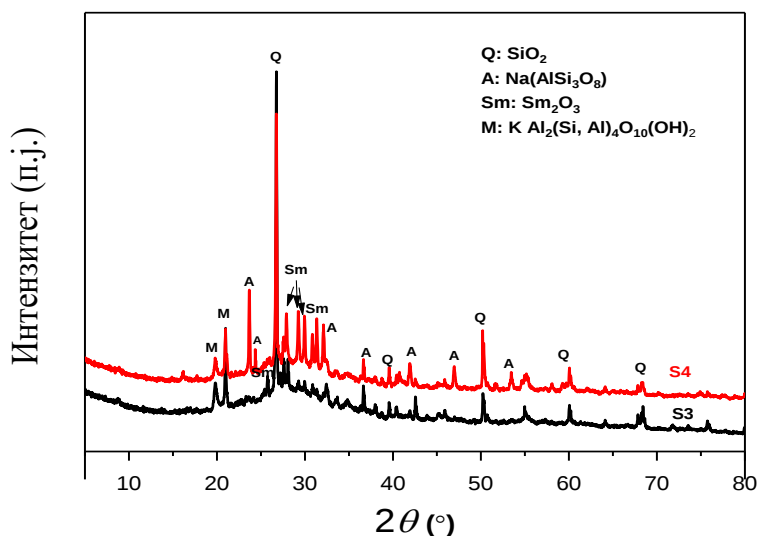
Помоћу рендгенске дифракционе анализе на поликристалном узорку су идентификоване фазе које су представљене на дифрактограмима, слика 3 и слика 4, за њихову идентификацију коришћене су картице из референтне ICDD базе [107]. Бројеви картица помоћу којих су идентификоване фазе су следећи: Q- кварц (SiO_2 ; 01-079-6237), A- албит ($Na(AlSi_3O_8)$; 01-084-0982), M- мусковит ($KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$; 00-058-2036), Sm- самаријум(III)- оксид (Sm_2O_3 ; 00-042-1464), Nd- неодим(III)- хидроксид ($Nd(OH)_3$, 01-070-0214) и Nd- неодим(III)- оксид (Nd_2O_3 , 00-006-0408). На основу XRPD резултата приказаних на слици 3, идентификоване су рефлексије које припадају неодиму, из овога се може претпоставити да је неодим у алуминосиликатној матрици представљен као заједнички допринос оксида и хидроксида у геополимерном гелу. Упоредивањем резултата XRPD анализе на слици 3, уочено је да узорак S2 синтетисан са већим процентом масеног додатка неодима има пикове значајно већег интензитета, што потврђује да је већа количина неодима уграђена у геополимерну структуру.

Семикристаличне фазе геополимера као што су албит и мусковит остале су непромењене. Интензитет у опсегу од 10° до 40° 2θ указује на формирање примарне алуминосиликатне матрице у свим узорцима.



Слика 3. Рендгенски дифрактограм праха узорка S1 и S2

На основу резултата добијених дифракцијом рендгенских зрака у оба узорка приказана на слици 3 евидентно је постојање кристаличних форми минерала албита и кварца као и мусковита, што доприноси семикристаличној структури која са аморфним делом сачињава геополимерни матрикс. Зрна ових минерала представљају основне компоненте метакаолинског праха јер глина представља минерални агрегат сачињен од више различитих минерала у којем преовлађује једна минерална форма у случају каолинитске глине то је минерал каолинит. Током процеса полимеризације ААМ и реакције синтезе, алуминосиликатне минералне фазе остају непромењене. На слици 4 приказани су резултати рендгенске анализе узорка S3 и S4. Узорак S3 карактеришу значајно нижи интензитети пикова идентификованих фаза које припадају Sm. На основу анализе узорка S4, јасно се могу уочити пикови значајно виших интензитета, ови пикови су и знатно ужи односно оштрији. Повећање интензитета и оштрине пикова у S4 указује на већи допринос Sm и његова инкорпорација у геополимерну матрицу, што је у корелацији са поступком синтезе.



Слика 4. Рендгенски дифрактограм праха узорака S3 и S4

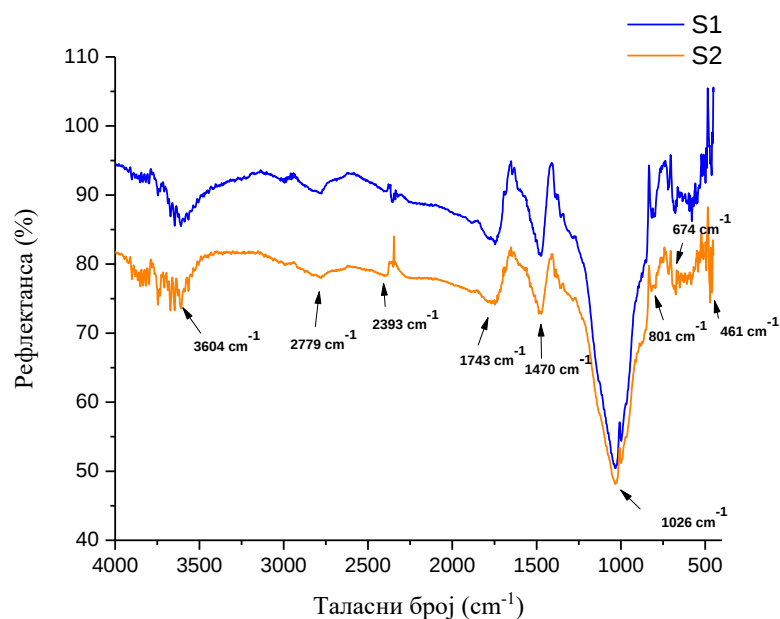
На основу упоредне анализе приказаних дифрактограма праха на слици 4, да су пикови идентификованих фаза благо померени улево, што указује на инкорпорацију Sm у примарни геополимерни гел. Повећање интензитета Sm пикова на приказаним дифрактограмима повезано је са повећањем масеног запреминског додавања Sm током синтезе, што је недвосмислено потврђено добијеним XRPD резултатима.

4.1.5. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексије

DRIFT спектри основних, односно термички не третираних узорака са додатком 1% X_2O_3 и 5% X_2O_3 ($X = Nd$ или Sm), снимљени су у опсегу од 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} и представљени на слици 5 и слици 6. Вредности тачних таласних бројева као и асигнација најзначајнијих пикова дате су у табели 6 и табели 7.

Табела 6. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3604	Nd-OH
2779	адсорпција атмосферског CO_2
2393	адсорпција атмосферског CO_2
1743	вибрације деформације адсорбоване воде
1470	адсорпција атмосферског CO_2
1026	асиметричне вибрације Si-O-T
801	симетричне вибрације Si-O-T
674	Nd- OH
461	Si-O-Si савијајуће вибрације

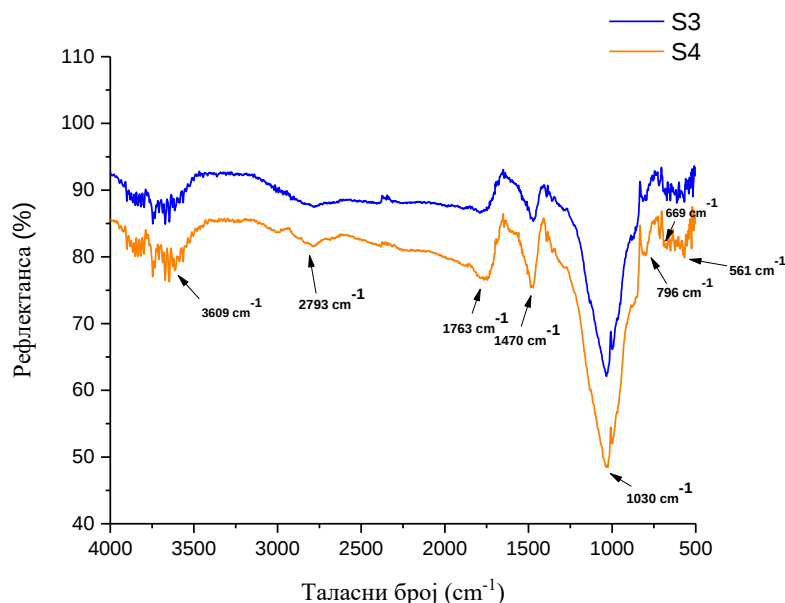


Слика 5. DRIFT анализа узорака S1 и S2

Слика 5 показује спектар узорака S1 и S2. Оба спектра показују веома изражене апсорпционе траке. Пик на 3604 cm^{-1} се може приписати формирању Nd-OH везе током полимеризације [125], док пикови на 2779 , 2393 и 1470 cm^{-1} могу бити приписани карбонатној групи. Обзиром да угљеник није био као елемент није био укључен ни у један стадијум синтезе, претпоставља се да је дошло до адсорпције CO_2 из атмосфере [125, 126]. Асигнација трака на 1026 cm^{-1} и 801 cm^{-1} припада Si-O-T (T=Al или Si) асиметричним вибрацијама истезања и симетричним вибрацијама истезања, редом. Трака на 1026 cm^{-1} представља карактеристични „finger print“ полимеризације [30]. На DRIFT спектру је видљива трака на 674 cm^{-1} , која представља потврду инкорпорације Nd_2O_3 у алуминосиликатну матрицу, припада Nd-OH вибрацији [127].

Табела 7. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3609	Sm-OH
2793	адсорпција атмосферског CO_2
1763	вибрације деформације адсорбоване воде
1470	адсорпција атмосферског CO_2
1030	асиметричне вибрације Si-O-T
796	истежуће вибрације Sm-O
669	савијајуће вибрације Sm-OH
561	истежуће вибрације Sm-O-Si

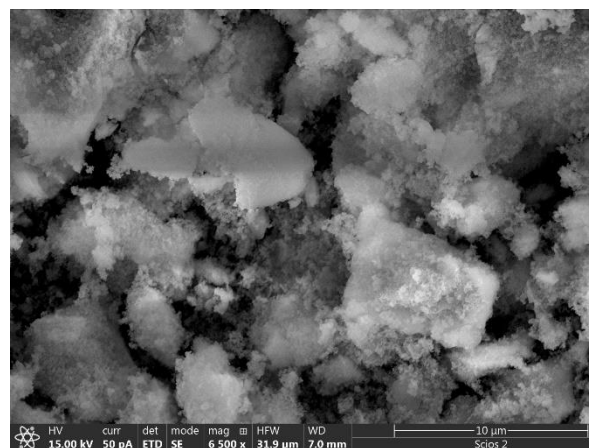
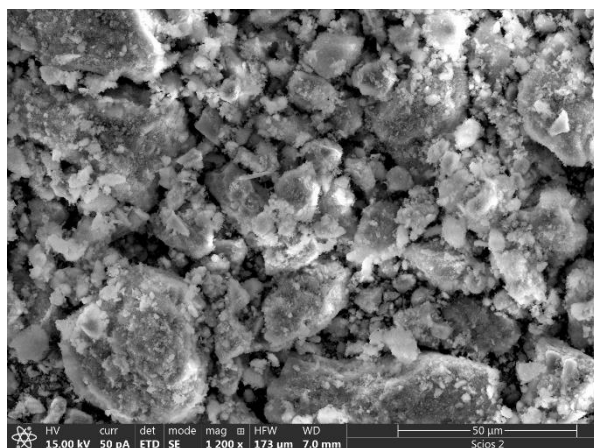


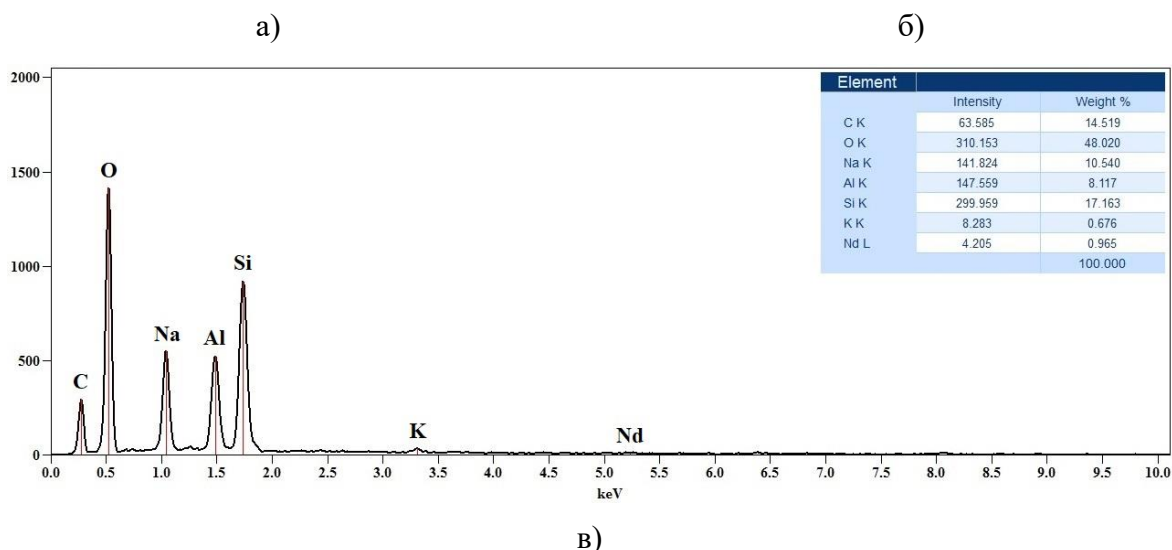
Слика 6. DRIFT анализа узорака S3 и S4

Вибрациона трака која одговара формирању Sm-OH везе може се уочити на 3609 cm^{-1} . Адсорпција CO_2 из атмосфере је уочена и на слици 6, вибрационе траке које се приписују овом феномену се налазе на 2793 cm^{-1} и 1470 cm^{-1} [125,126]. Асигнација траке на 1030 cm^{-1} карактеристична је за Si-O-T (T= Si или Al) асиметричне вибрације. Растежућа вибрација Sm-O се јавља на 796 cm^{-1} . Потврда формирања Sm-OH везе је асигнације траке савијајуће вибрације Sm-OH на 669 cm^{-1} . Истежућа вибрација Sm-O-Si видљива је на 561 cm^{-1} вибрационој траци [128].

4.1.6. Скенирајућа електронска микроскопија

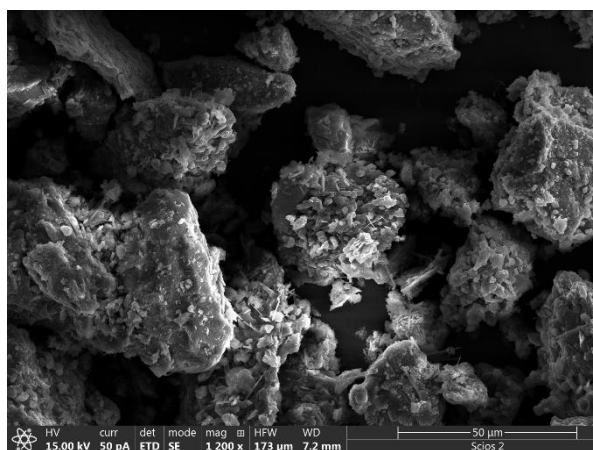
SEM микрографија при увећању 1200x слика 7а приказује укупну морфологију узорка S1. Честице имају неправилне облике са променљивим величинама. Површина је хетерогена, што указује на композитни материјал са порозном структуром, што је у складу са отвореном порозношћу која је одређена Архимедовом методом. При увећању од 6500x, приказано на слици 7б, појединачне честице и агломерати узорка S1 се могу јасније видети. Честице нису уједначене величине, што указује на неуједначену дистрибуцију неодим-оксида унутар матрице. EDS метода, слика 7в, потврђује уградњу неодим(III)- оксида у узорак и даје увид у елементарни састав матрице.



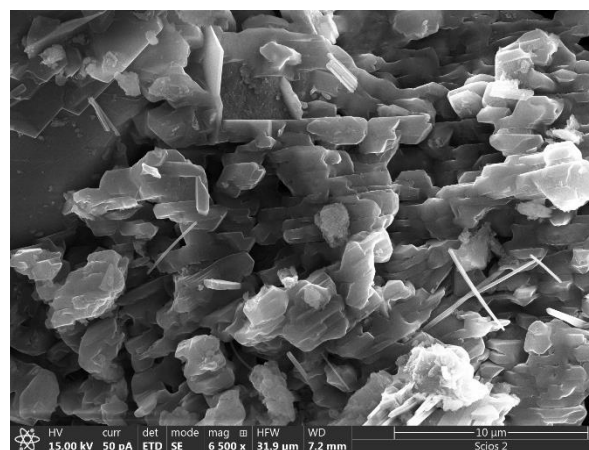


Слика 7. а) микрографија узорка S1 на увећању 1200х, б) микрографија узорка S1 на увећању 6500х, в) EDS анализа узорка S1

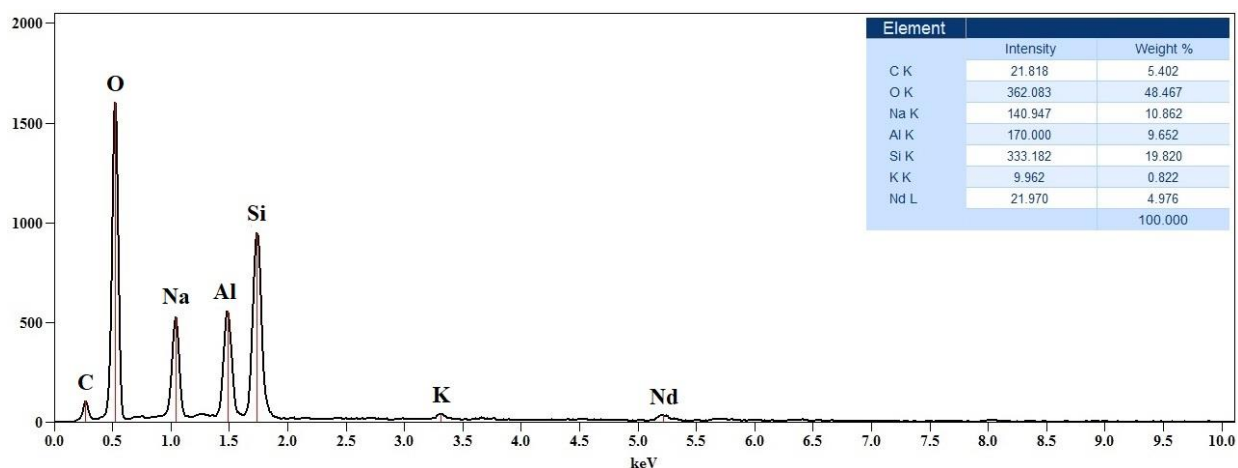
На слици 8 а) и б) приказане су SEM микрографије основног ААМ, S2, на увећањима 1200х и 6500х. Из приложених микрографија се може закључити да ААМ показује добро дефинисане кристалне границе. Такође се код овог узорка који није термички третиран може се уочити присуство игличастих структура. Игличасте структуре потичу од воденог стакла и натријум-хидроксида [30]. EDS методом је потврђена уградња 5% Nd_2O_3 .



a)



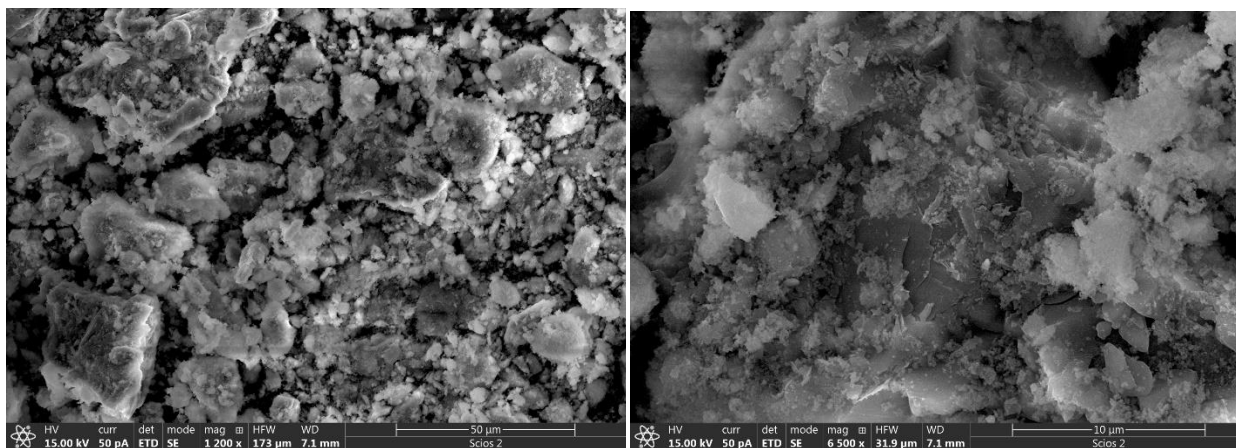
б)



в)

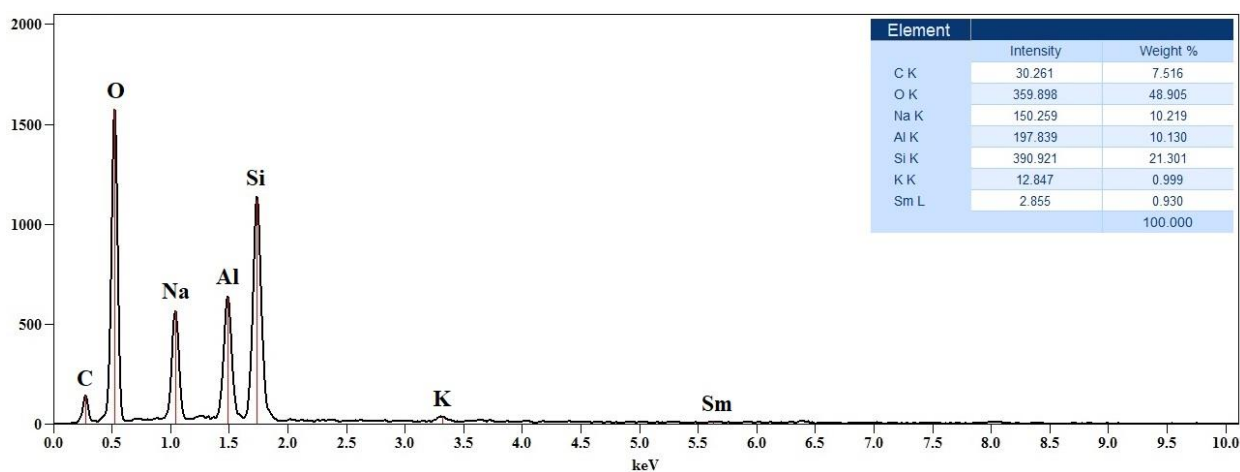
Слика 8. а) микрографија узорка S2 на увећању 1200х, б) микрографија узорка S2 на увећању 6500х, в) EDS анализа узорка S2

Микроскопско испитивање узорка S3, слика 9а, на увећању од 1200х указује на прилично неправилне облике честица са великим агрегатима, што сугерише да материјал има хетерогену површину са порозном структуром. Варијације у контрасту се јављају због разлика у висинама честица у узорку.



a)

б)

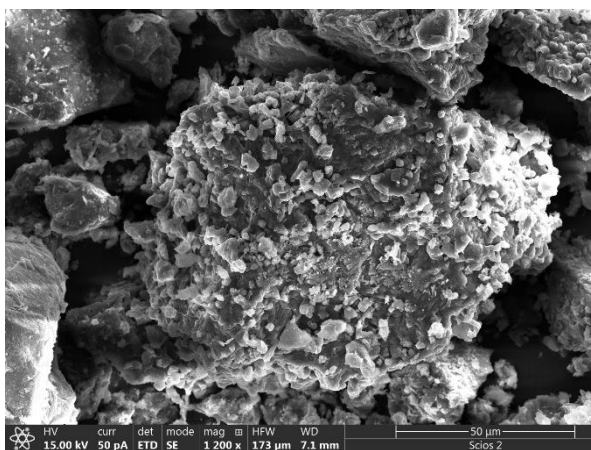


в)

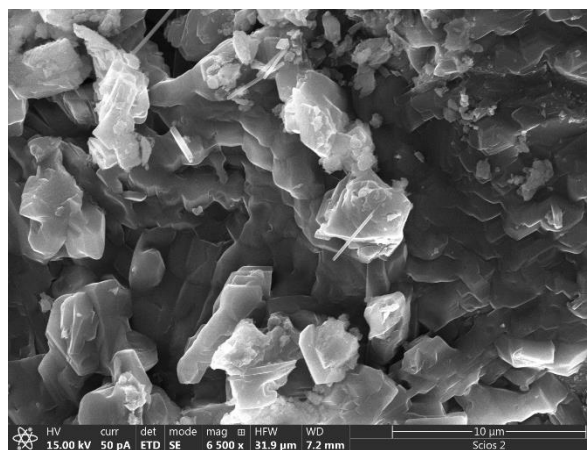
Слика 9. а) микрографија узорка S3 на увећању 1200х, б) микрографија узорка S3 на увећању 6500х, в) EDS анализа узорка S3

При увећању од 6500х, слика 9б, неуједначена величина честица указује на неуформну дистрибуцију самаријум-оксида. На слици 9в се може видети да је EDS методом потврђена уградња 1% Sm_2O_3 .

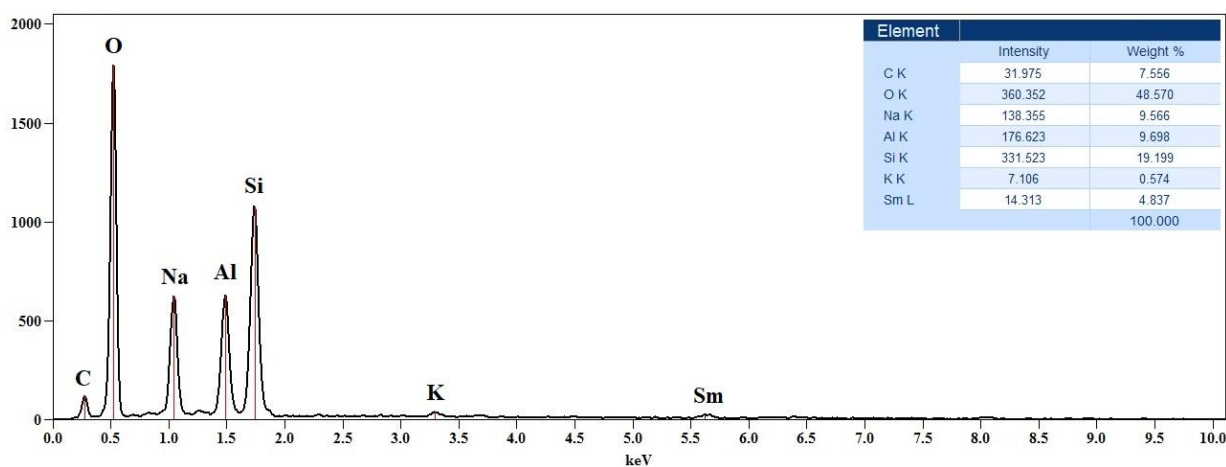
На SEM микрографији узорка S4, слика 10а, се такође уочавају јасно дефинисана зрна и кристалне границе, као и мала количина игличастих структура.



a)



б)



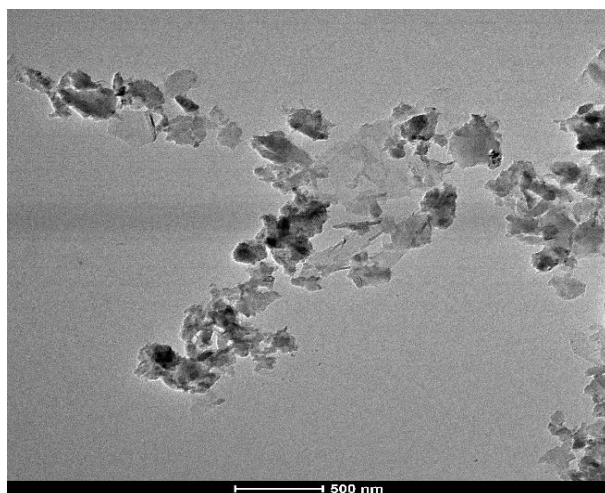
в)

Слика 10. а) микрографија узорка S4 на увећању 1200х, б) микрографија узорка S4 на увећању 6500х, в) EDS анализа узорка S4

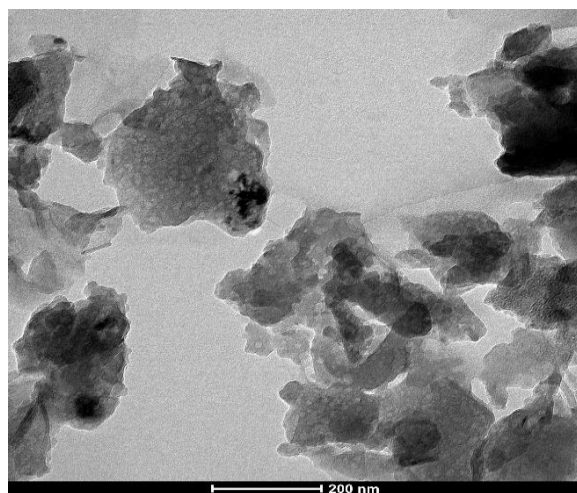
На увећању од 6500х, слика 10б, видљива је текстура материјала и оштрије контуре појединачних честица, што указује на кристалну структуру. EDS методом је потврђено допирање материјала са 5% Sm_2O_3 , слика 10в.

4.1.7. Трансмисиона електронска микроскопија- Енергетски дисперзна спектроскопија

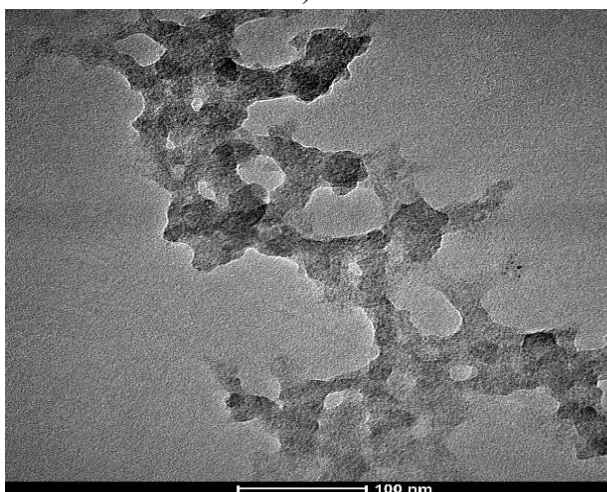
На слици 11а приказана је јединствена структура узорка S1, коју карактеришу сферне формације дисперговане кроз микроструктуру налик сунђеру која садржи поре нано величине. На слици 11б јасно је видљиво постојање две различите фазе, које се јасно разликују по боји, као светло и тамно поље. Светлије боје зрна садрже Al_2O_3 . Тамне боје представљају SiO_2 као кварц. На слици 11в и 11г може се уочити веома уједначена расподела светлих зрна у већим кристалитима. Ово указује на хомогеност геополимерне матрице где је Al_2O_3 диспергован у облику наночестица пречника од 5 до 10 nm у већим кристалитима који се формирају заједно са кварцном фазом SiO_2 . Расподела кварцне фазе није хомогена, али постоје области са нижом и већом концентрацијом кварца.



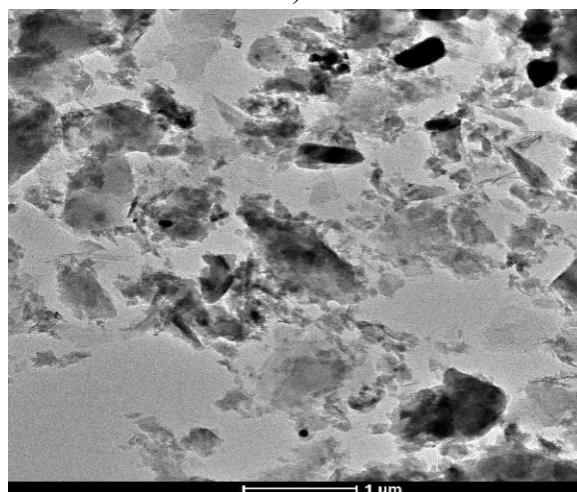
а)



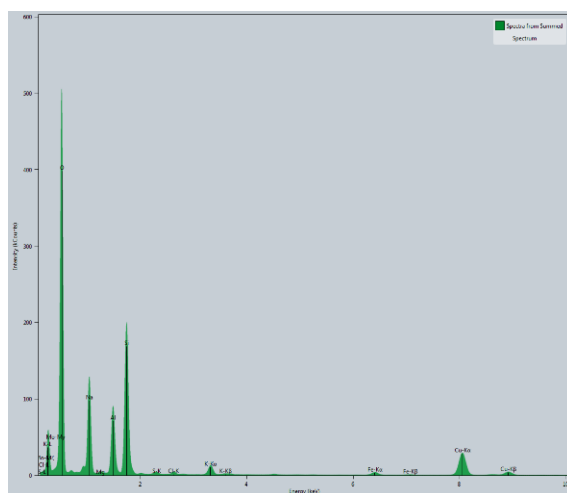
б)



в)



г)

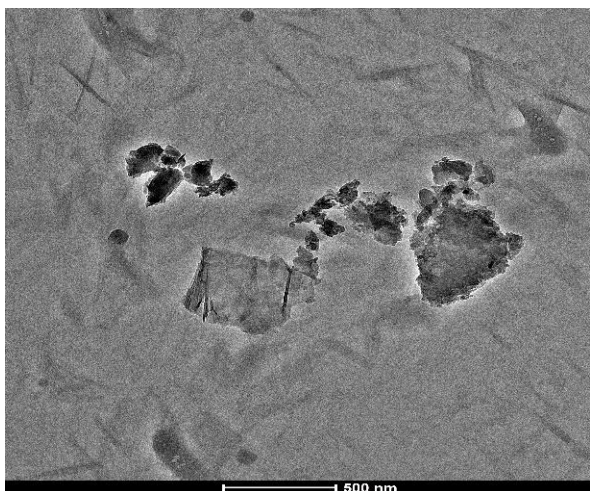


д)

Слика 11. TEM и EDS анализе узорка S1

Код узорка S1 уочавају се крупнија зрна, чије су димензије у распону од 30 до 80 nm и примећује се појава агрегације која доводи до стварања већих зрна од око 300 nm. Слика 12а приказује узорак S2, у који је уграђено 5% неодим(III)-оксида. Структурне разлике су очигледне у поређењу са геополимером у који је уграђен 1% неодим(III)-оксида. У овом

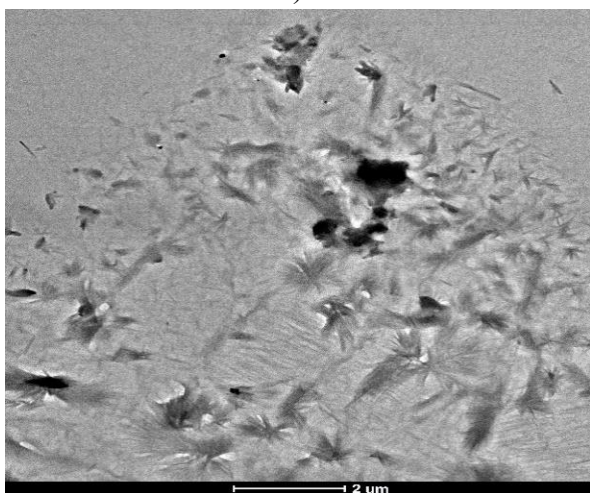
случају, слика 12б, се појављују крупна зрна која су се спојила услед процеса дифузије. Неодим се налази заједно са Al_2O_3 и SiO_2 фазама у великим кристалитима, само што се алумино-силикатне фазе налазе у средини зрна, док неодим тежи да се одвоји и дифундује према границама зрна због очигледне термодинамичке стабилности, слика 12в.



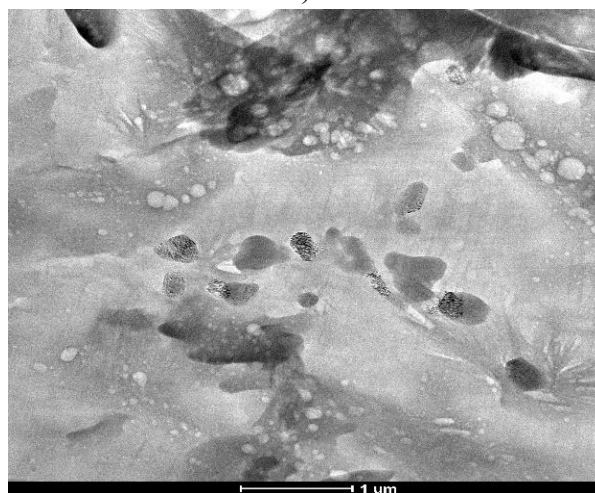
а)



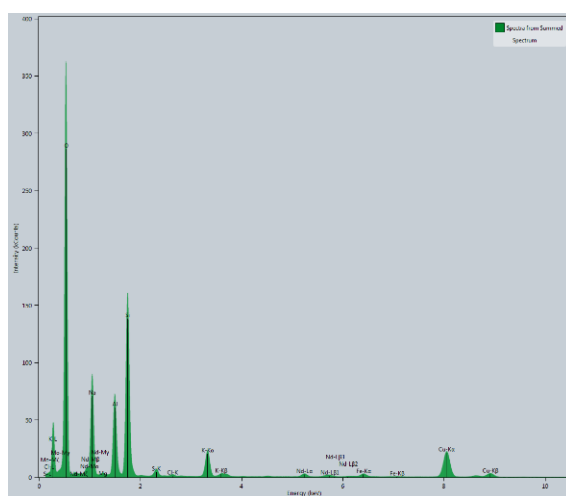
б)



в)



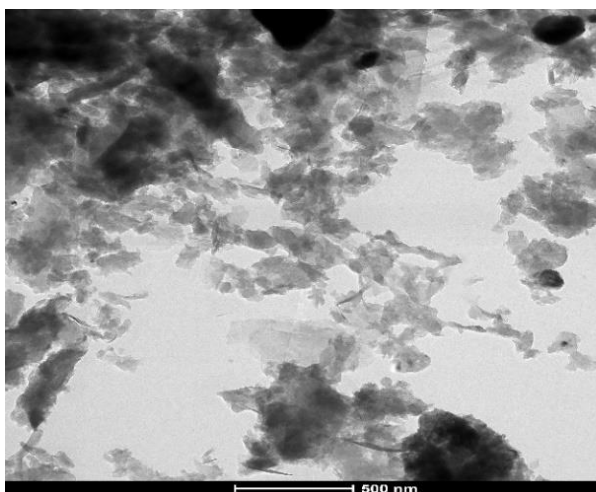
г)



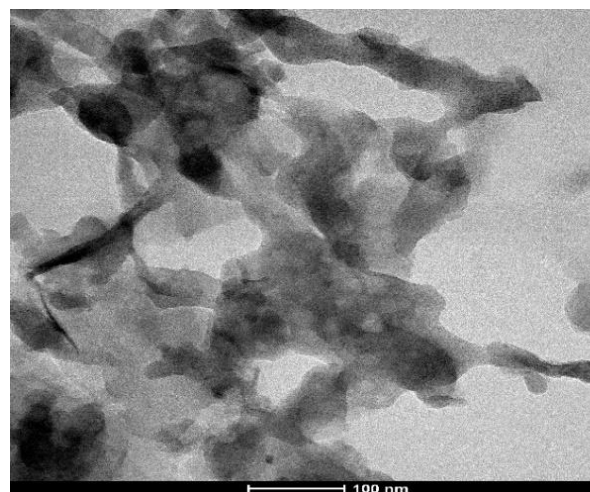
д)

Слика 12. TEM и EDS анализе узорка S2

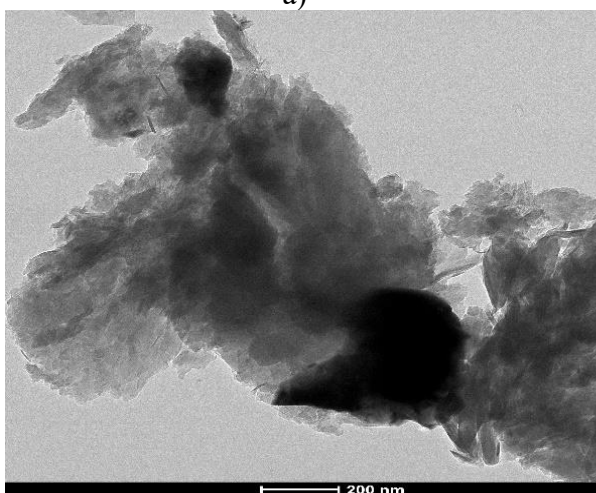
EDS у комбинацији са TEM анализом представља веома прецизну методу за одређивање елементалног састава материјала, нарочито код узорак мањих димензија. Коришћењем EDS методе није потврђено присуство 1% Nd_2O_3 , претпоставља се да је то због мале концентрације допанса, док је присуство 5% Nd_2O_3 као допанса потврђено коришћењем EDS методе. Слика 12д, где су алфа и бета линије неодима видљиве као мали пикови у средини енергетске скале, док Si и Al пикови доминирају спектром. Након што присуство 1% Nd_2O_3 у узорку S2 није потврђено, као ни у узорку S3, даља анализа је настављена са узорком S4, што је приказано на слици 13. Микрографија са слике 13а пружа увид у морфологију и распоред честица неправилног облика у узорку S4. Висок контраст и разноликост у величини и облику честица указују на хетерогену природу узорка, са регионима који могу садржати више фаза. На слици 13б се такође уочавају две фазе, разликују се као светло и тамно поље. Тамнија поља представљају кварц, док светлија представљају Al_2O_3 . На слици 13в се појављују крупна зрна која су се спојила процесом дифузије. Јасно су уочљиве фазе SiO_2 и Al_2O_3 које се налазе заједно са Sm, алумино-силикатне фазе се налазе по средини зрна, док је самаријум дифундовао кроз зрно, због добре термодинамичке стабилности.



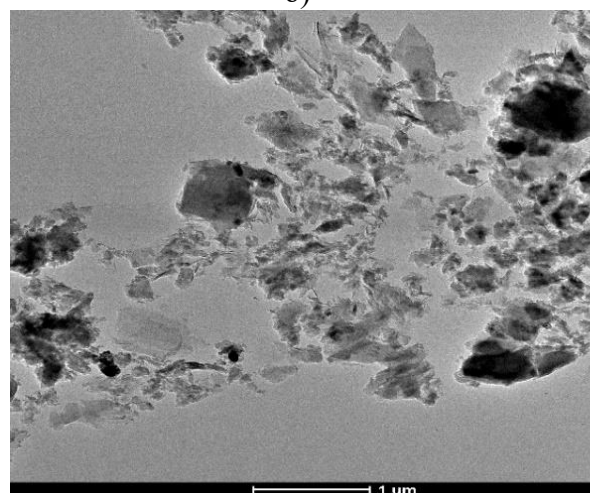
а)



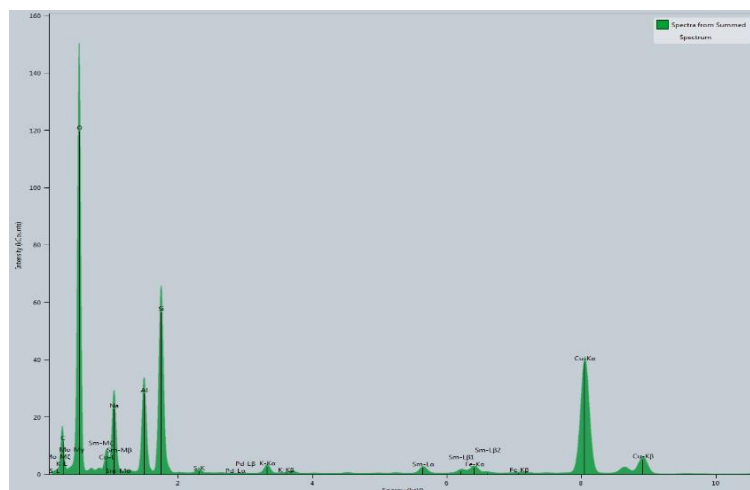
б)



в)



г)



д)

Слика 13. TEM и EDS анализе узорка S4

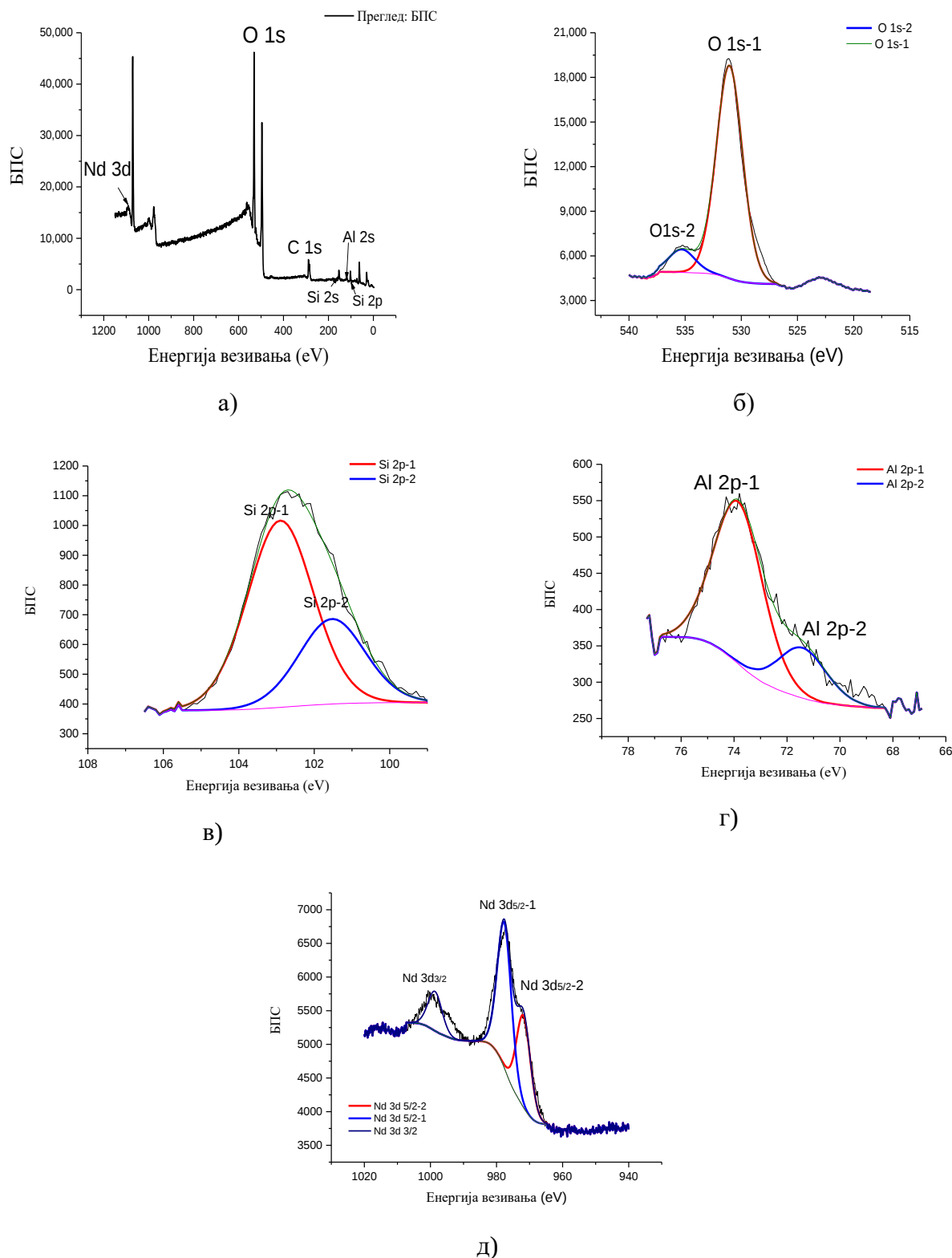
EDS методом, слика 13д, утврђено је да је успешна уградња 5% Sm_2O_3 . Анализом EDS спектра уочавају се алфа и бета спектралне линије самаријума, што нам указује на успешну уградњу, а најдоминантнији пикови су пикови који припадају силицијуму и алуминијуму.

4.1.8. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Слика 14а представља прегледни спектар алуминосиликата у који је узорка S1. Најдоминантнији уочени пикови су O 1s и C 1s, на основу којих је извршена даља детаљна анализа спектра. Пошто се ради о алуминосиликатном материјалу, у нискоенергетском делу тог спектра примећује се присуство Al 2p и Si 2p спектралних линија. У високоенергетском делу спектра (око 1000 eV) појављује се сложени пик неодим Nd 3d спектралне линије.

Слика 14б даје јаснији увид у начин везивања кисеоника детаљним спектром, на коме је извршена деконволуција O 1s спектралне линије. Деконволуција спектралне линије кисеоника даје два доприноса. Први, доминантнији (O 1s-1), налази се на 531,2 eV енергије везивања и у основи представља доминантну фазу Al_2O_3 . Други допринос, нижег интензитета (O 1s-2), је на 535,4 eV енергије везивања, а пошто се налази на крају енергетског опсега кисеоникове спектралне линије, припада сложеним алумосиликатним једињењима, која после алкалне активације, формирају се као споредни производи. Неодим (III)-оксид, који је коришћен за уградњу у алуминосиликат, уграђен је у структуру алуминосиликата формирајући два доминантна доприноса Nd 3d спектралне линије, слика 14д. Први и доминантнији допринос налази се на енергији везивања од 998,9 eV (Nd 3d 5/2-1) и одговара постојању равнотежне смеше $\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$, која је настала алкалном активацијом. Пошто хидроксиди ретких земаља (укључујући неодим) нису стабилни, јавља се још један допринос спектралне линије на 977,9 eV (Nd 3d 5/2-2) [129] припада чистом Nd_2O_3 , који је био почетни материјал. Квантитативном анализом површина испод кривих можемо закључити да је количина изреагованог Nd_2O_3 је око две трећине укупне додате количине. Једна трећина Nd_2O_3 уопште није реаговала са алкалним активатором и остала је у облику почетног оксида. Детаљан спектар алуминијумске 2p линије даље потврђује постојање Al_2O_3 при енергији везивања од 73,9 eV– Al 2p-1, слика 14г. Овај доминантнији део аморфног Al_2O_3 је допуњен мање присутним кристалним Al_2O_3 , који се налази на енергији везивања од 71,4 eV (Al 2p-2) и представља кристалну структуру алфа фазе. Укупан однос аморфног и кристалног Al_2O_3 је 4:1.

Ово је свакако последица процеса алкалне активације, који неселективно делује на полазне супстанце у реакцији геополимеризације.

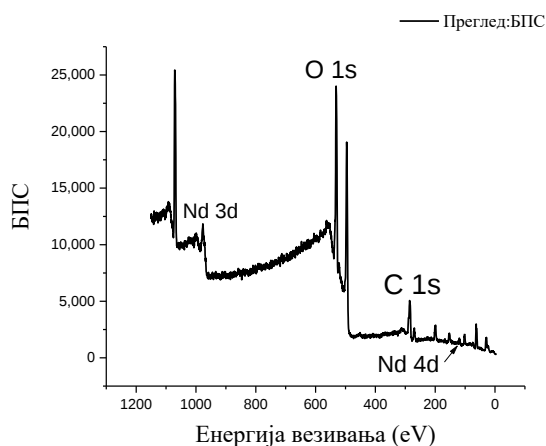


Слика 14. XPS анализа узорка S1 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Si2p, г) Al2p, д) Nd3d

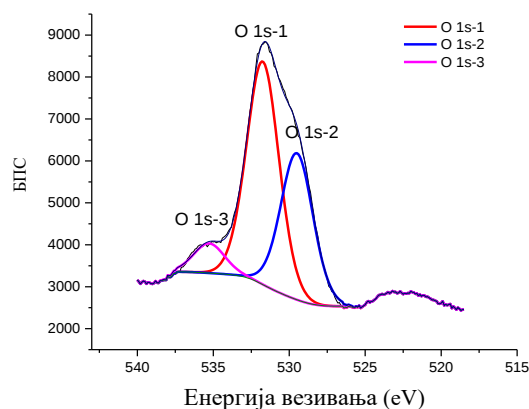
Детаљном анализом Si 2p спектра можемо потврдити постојање сложених структура унутар геополимера. На слици 14в се може приметити да на 102,9 eV (Si 2p-1), фазе SiO_2 и Al_2OSiO_4

доминирају, са мањим доприносом на 101,5 eV (Si 2p-2) што одговара молекулском сити (зеолит 3A) $\text{NaAl}_2\text{SiO}_4$ [130]. Хемијски састав алуминосиликата формираног у овом случају одговара положају спектра.

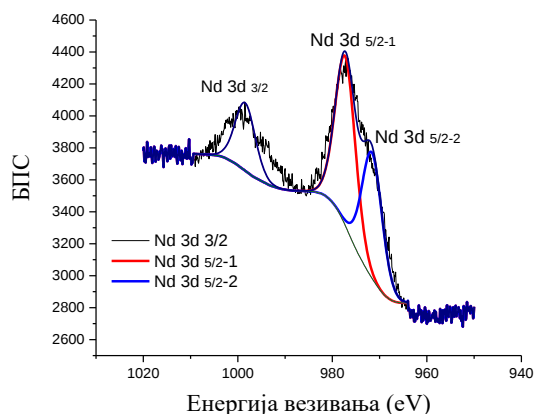
На слици 15а је приказан прегледни спектар узорка S2 у који је уграђено 5% Nd_2O_3 . Као и код узорка S1 уочава се да су најинтензивнији пикови O 1s и C 1s, такође се примећује и присуство Nd 3d и Nd 4d који потврђују уградњу неодима у структуру алуминосиликата. Након деконволуције на слици 15б се уочавају три доприноса и добија се јаснији увид у начин везивања кисеоника. Најдоминантнији пик (O 1s-1) налази се на 531,8 eV енергије везивања представља доминантну фазу Al_2O_3 . Други мање интензиван пик се налази на 529,5 eV везивања и указује на присуство кисеоника у Si-O и Al-O везама. Трећи и најмање интензиван пик који се налази на 535,3 eV енергије везивања и указује на присуство могућих хидроксилних група, могуће да потиче од $\text{Nd}(\text{OH})_3$, што је потврђено и XRPD анализом. XPS спектар Nd 3d регије је приказан на слици 15в и јасно показује присуство Nd у алуминосилкату и пружа информације о његовом хемијском стању и окружењу. Дељење пика $\text{Nd}3d_{5/2}$ на два подпика ($\text{Nd}3d_{5/2}-1$ и $\text{Nd}3d_{5/2}-2$), указује на различита хемијска окружења или оксидациона стања Nd у узорку. Nd може формирати различите типове веза у алуминосилкатној матрици, као што су Nd-O-Si и Nd-O-Al, што је такође потврђено DRIFT анализом узорка.



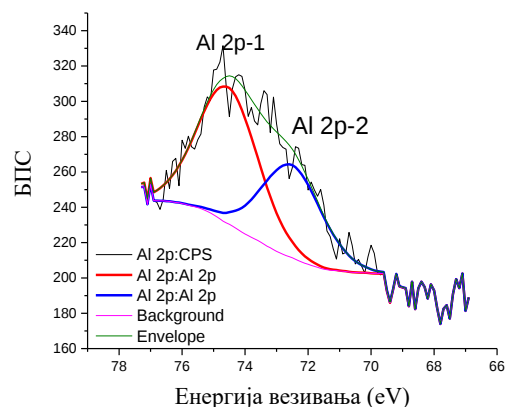
а)



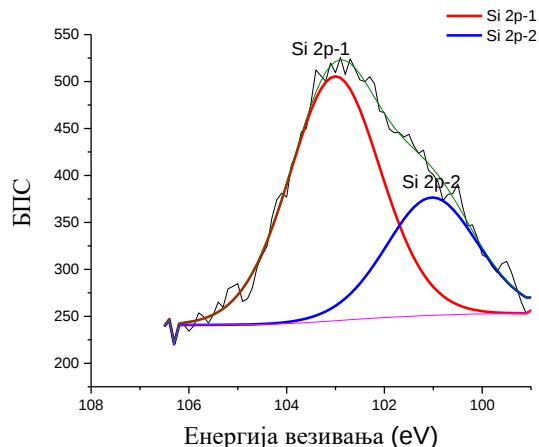
б)



в)



г)

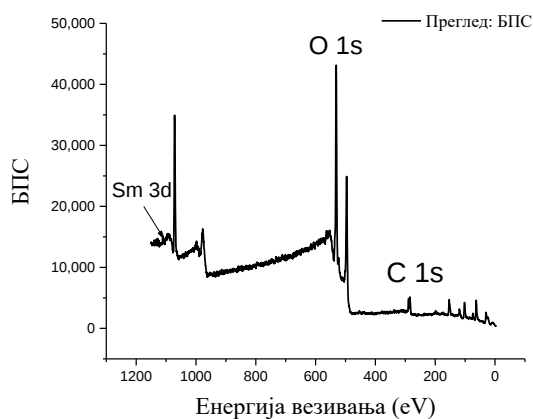


д)

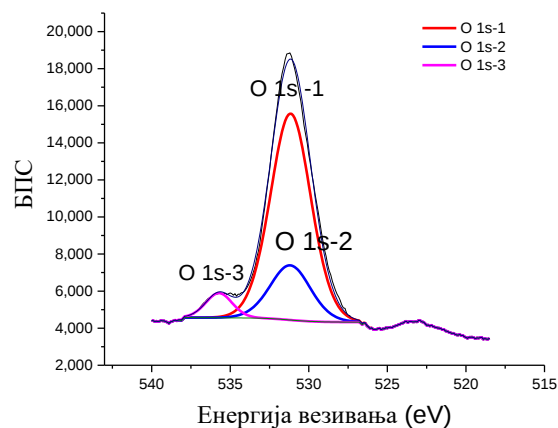
Слика 15. XPS анализа узорка S2 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Nd3d, г) Al2p, д) Si2p

На слици 15г је приказан спектар Al 2p регије и јасно показује присуство алуминијума у алуминосиликату. Пик Al 2p-1, на 75,2 eV потврђује постојање Al_2O_3 , док мање интензиван пик на 72,5 eV представља алфа фазу кристалног облика Al_2O_3 . Присуство сложенијих структура у алуминосиликату се уочава детаљном анализом Si 2p спектра. На слици 15д се уочава да је пик Si 2p подељен на два подпика Si 2p-1 и Si 2p-2, што указује на присуство силицијума у различитим хемијским окружењима или оксидационим стањима. Фазе SiO_2 и Al_2OSiO_4 доминирају на 103,5 eV (Si 2p-1), са мањим доприносом на Si 2p-2.

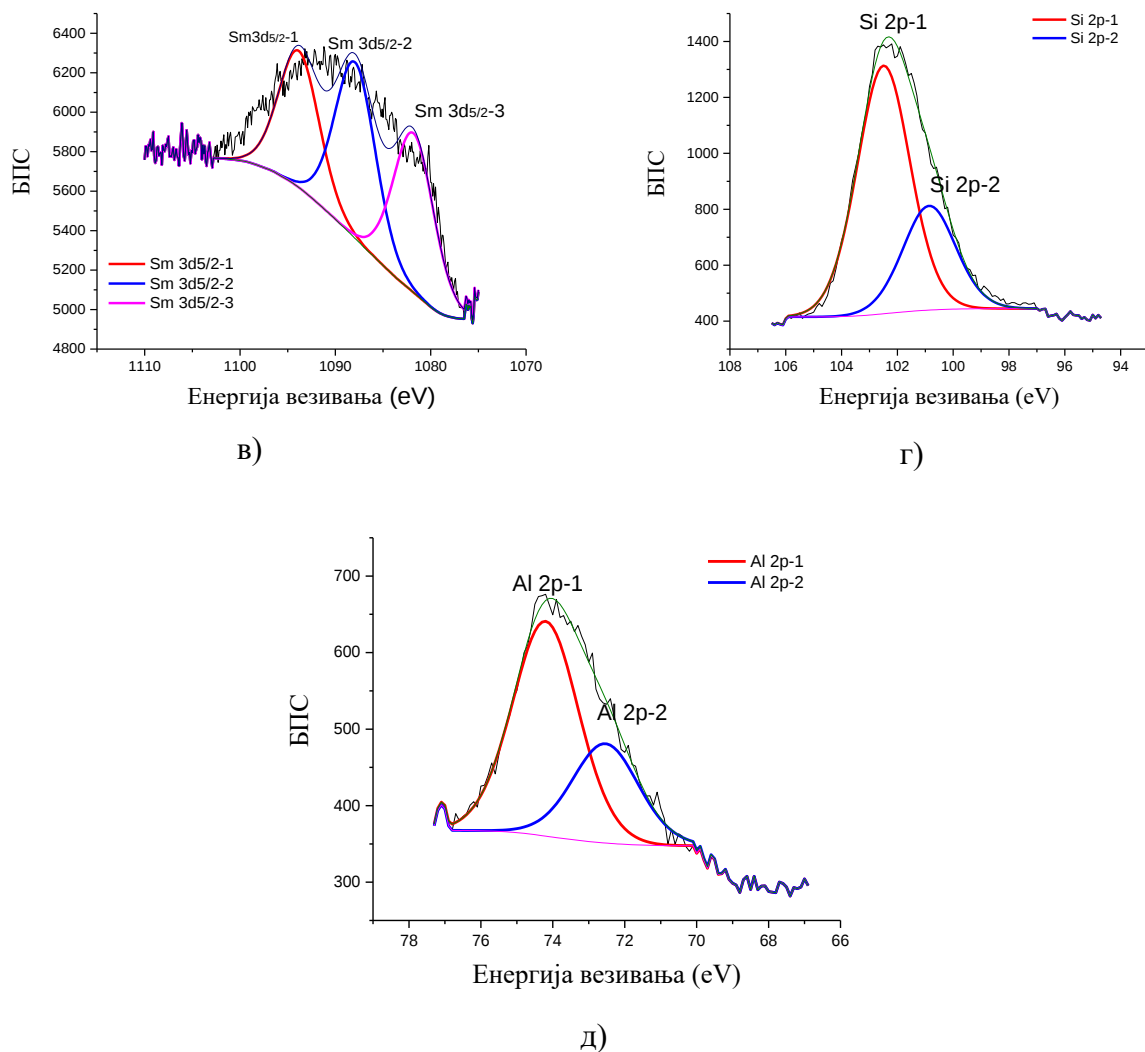
Прегледни спектар са слике 16а припада узорку у који је уграђен 1% самаријума. Као и код претходна два анализирана узорка уочавају се пикови на око 530 eV и 285 eV, O 1s и C 1s, редом. Пик O 1s указује на присуство кисеоника у структури алуминосиликата, а интензитет пика указује на значајно присуство кисеоника. Присуство C 1s може бити резултат површинске контаминације. Поред ова два пика, примећује се и пик на 1080 eV, Sm 3d, овим пиком се потврђује присуство самаријума у алуминосиликатној матрици. На основу положаја и интензитета пика може се закључити да је уградња самаријума успешна.



а)



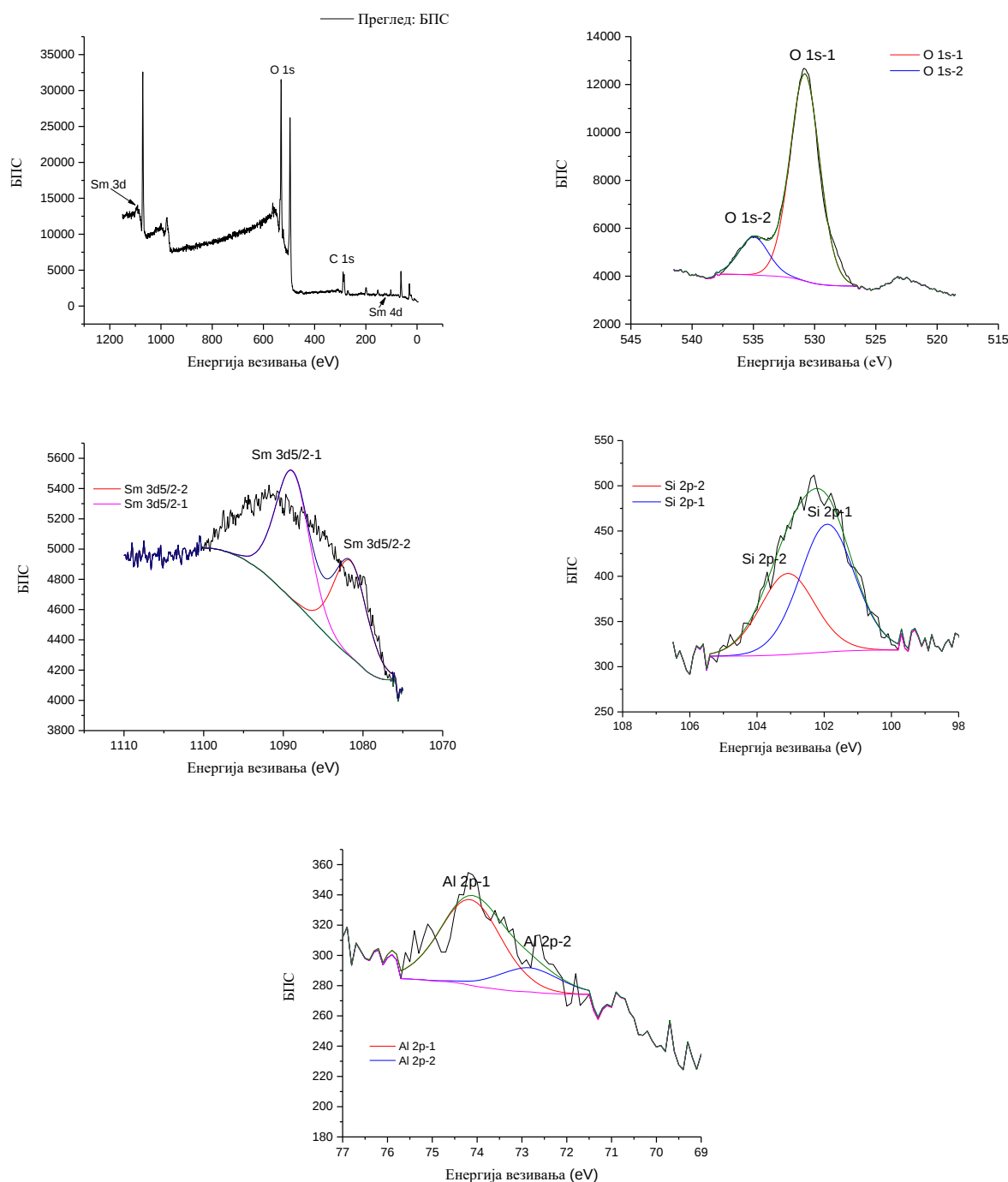
б)



Слика 16. XPS анализа узорка S3 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Sm3d, г) Si2p, д) Al2p

Даљом анализом спектра са слике 16б добија се увид у начин везивања кисеоника, урађена је деконволуција и добијена су три доприноса. Најдоминантнији пик O 1s који се налази на 530 eV енергије везивања представља фазу Al_2O_3 која је доминантна у алуминосиликатној матрици. Средње доминантан пик, O 1s-2, на око 531,5 eV може потицати од неке хидроксилне групе или може указивати на кисеоник у различитим оксидационим стањима. Најмање интензиван пик, O 1s-3, припада сложеним алуминосиликатним врстама. На слици 16в приказан је спектар Sm 3d регије који јасно показује присуство самаријума у алуминосиликату и пружа информације о његовом хемијском окружењу. Пик на 1081 eV представља енергију везивања за Sm^{+3} у оксидном окружењу, па је то доказ да је дошло до уградње Sm_2O_3 у алуминосиликатну матрицу. Друга два пика указују на могуће присуство самаријума у различитим координационим окружењима. На слици 16г приказан је спектар Si 2p, који указује на присуство силицијума у алуминосиликатној матрици. Пик на 103,5 eV, Si 2p, представља доминантно окружење силицијума, SiO_2 , такође се појављује и на 102,5 eV са мањим доприносом. Са слике 16д се може уочити да су пикови за Al 2p слабијег интензитета у односу на спектре претходно анализираних узорка. Присуство ових пикова указује на присуство Al_2O_3 . Смањени интензитет пикова указује на мањи проценат алуминијума у односу на претходно анализирани узорке, што је у складу са XRF анализом.

Прегледни спектар са слике 17а указује на успешну уградњу 5% Sm_2O_3 у алуминосиликат, што се потврђује присуством $\text{Sm } 3d$ и $\text{Sm } 4d$ спектралних пикова. Висок интензитет $\text{O } 1s$ пика указује на доминантно присуство кисеоника, док присуство $\text{C } 1s$ пика указује на могућу контаминацију из ваздуха.



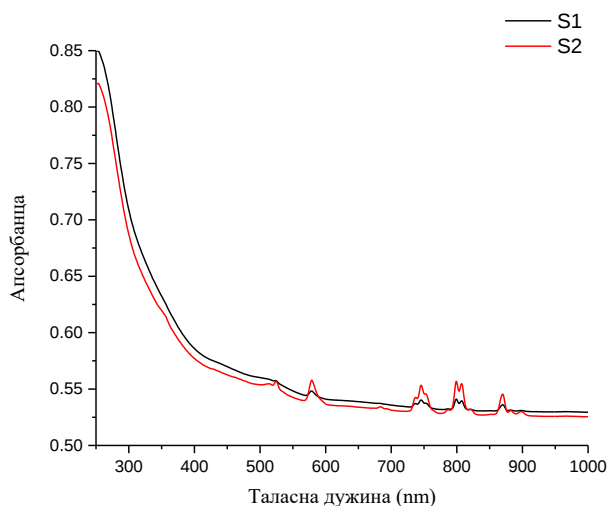
Слика 17. XPS анализа узорка S4 а) прегледни спектар, б) $\text{O } 1s$, в) $\text{Sm } 3d$, г) $\text{Si } 2p$, д) $\text{Al } 2p$

Урађена је деконволуција спектра $\text{O } 1s$ на слици 16б и добијена су два доприноса кисеоника. Први, доминантнији пик се налази на 530 eV и представља доминантнију фазу Al_2O_3 , други допринос нижег интензитета припада сложеним алуминосиликатним врстама. XPS спектар са слике 17в представља $\text{Sm } 3d$ спектар и приказује присуство два доприноса, што указује на

различита хемијска окружења. Доминантни пик на 1081 eV ($\text{Sm } 3d_{5/2-1}$ указује на присуство Sm_2O_3 , док мање доминантан пик на 1083 eV указује алтернативна окружења самаријума. Спектар силицијума је приказан на слици 17г, такође се могу уочити два доприноса. Доминантнији пик $\text{Si } 2p-1$ на 103.5 eV указује на силицијум оксидне везе, док пик $\text{Si } 2p-2$ на 102.5 eV указује на алтернативна хемијска окружења, као што су Si-O-Al везе. Уградња самаријума може утицати на локално хемијско окружење, што резултује у мањим променама у спектру. XPS спектар $\text{Al } 2p$ регије, слика 17д, показује присуство две компоненте, што указује на различита хемијска окружења алуминијума у структури геополимера. Доминантни пик $\text{Al } 2p-1$ око 74.2 eV указује на алуминијум оксидне везе, док пик $\text{Al } 2p-2$ око 75.5 eV може указивати на алтернативна хемијска окружења као што су Al-O-Si везе.

4.1.9. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија

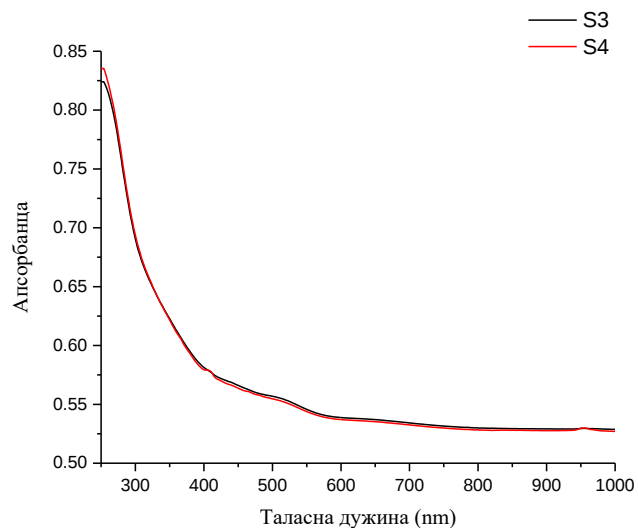
Графици представљени на сликама 18 и 19, приказују UV/Vis спектре узорка који нису термички третиран. Сви узорци су снимљени у опсегу од 200-1000 nm. На слици 18 је представљен график узорка S1 и S2. На графику је уочена апсорбанца 0,85, на таласној дужини од 260 nm, и ова апсорбанца се може приписати структури синтетисаног геополимера допираног са 1% Nd_2O_3 , док узорак за већом концентрацијом допанса има нижу апсорбанцу, која износи око 0,82. Код узорка S2 уочљиви су интензивнији пикови, у односу на узорак S1, на одређеним таласним дужинама, што је потврда да је дошло до инкорпорације Nd^{3+} у алуминосиликатну матрицу код оба узорка, само у различитим количинама.



Слика 18. UV/Vis спектар узорка S1 и S2

На основу теоријских апсорпционих студија, конфигурација основног стања Nd^{3+} је ниво $^4\text{I}_{9/2} (4f^3)$ [131]. Електрони са овог нивоа се крећу на различите више енергетске нивое када су изложени UV/Vis зрачењу [131]. Овим прелазима одговарају пикови апсорпције који се појављују у спектру.

На слици 19 је приказан график спектра узорка S3 и S4. За разлику од неодијумских узорка, спектри на слици 19 не показују јасне оштре врхове. Уместо тога, криве су глатке у опсегу таласних дужина, што указује на различите електронске прелазе или интеракције у поређењу са неодимом.



Слика 19. UV/Vis спектар узорака S3 и S4

Оптичка својства самаријум(III)-оксида, везана су за електронске прелазе $4f \rightarrow 4f$ у UV/Vis региону [132]. Нема значајне промене оптичких својстава при повећању садржаја самаријума са 1% на 5%. Криве апсорпције су скоро идентичне, што сугерише да оптичка својства материјала остају стабилна у овом опсегу концентрације. Опсег емисионих сигнала је забележен на $\sim 300\text{--}800\text{ nm}$ [133]. Могуће је уочити благи пик на око 400 nm, што се може приписати Sm^{3+} који се уградио у алуминосиликатну матрицу.

4.2. Карактеризација термички третираних узорака

4.2.1. Одређивање густине Архимедовом методом

Густина термички третираних узорака (S5- S16) је одређена на исти начин као што је описано у одељку 4.1.1. У табели 8 су приказани сви резултати термички третираних узорака у које су уграђени 1% и 5% Nd₂O₃ и Sm₂O₃.

Табела 8. Густина термички третираних узорака у које су уграђени 1% и 5% Nd₂O₃ и Sm₂O₃

Узорак	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	Запремина воде у узорку (cm ³)	Густина узорка (g/cm ³)	Отворена порозност (%)
S5	9.4466	5.2437	11.8333	6.5896	1.4336	36.22
S6	9.0942	4.9600	11.2227	6.2627	1.4521	33.99
S7	9.0922	4.7541	11.7609	9.0922	1.2976	38.09
S8	8.5982	4.5158	10.8092	8.5982	1.3662	35.13
S9	8.7370	4.0552	10.6107	8.7370	1.3328	28.58
S10	8.1596	3.8426	10.0787	8.1596	1.3084	30.77
S11	9.7266	5.3389	12.2892	6.9503	1.3995	36.87
S12	9.0673	5.0096	11.2395	6.2299	1.4554	34.86
S13	9.0216	4.8092	11.5657	6.7565	1.3352	37.65
S14	8.2814	4.4732	10.4373	5.9641	1.3885	36.15
S15	9.2734	4.3780	11.3160	6.9380	1.3366	29.44
S16	8.3364	3.9526	10.2450	6.2924	1.3248	30.33

Густина узорака се генерално смањује са повећањем температуре термичког третмана, посебно код узорака на 900 °C. До смањења густине може доћи због повећане порозности услед термичке експанзије и стварања пукотина. Отворена порозност значајно расте на 600 °C, посебно код узорака S7 и S13 што сугерише да термички третман на овој температури значајно утиче на структуру материјала. Узорци у које је уграђен Sm₂O₃ (S11-S16) показују веће промене у густини и порозности у поређењу са узорцима у које је уграђен Nd₂O₃ (S5-S10). Када се упореде резултати термички третираних узорака са основним узорцима, уочава се да термички третирану узорци имају мању густину и већи проценат отворене порозности. Већи проценат отворене порозности указује на значајан утицај термичког третмана на структуру материјала. Повећање концентрације Sm₂O₃ на 5% има израженији ефекат на смањење густине и повећање порозности у поређењу са повећањем концентрације неодима. То указује на различите интеракције јона ретких земаља са базним материјалом током термичког третмана.

4.2.2. Рендгенска флуоресцентна анализа

Процентуални састав оксида у термички третираним узорцима је одређен квантитативном XRF хемијском анализом, резултати су приказани у табели 9. Када упоредимо резултате XRF анализе основних узорака и термички третираних, уочавамо тренд да су у највећем проценту присутни оксиди натријума, силицијума и алуминијума. Повишене температуре генерално повећавају проценат оксида што су Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 . Ове промене указују на промене у фазном саставу или формирању стабилних једињења на вишим температурама.

Табела 9. Рендгенска флуоресцентна анализа узорака у које је уграђен Nd_2O_3

Оксиди	Узорци					
	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Na_2O (%)	18,03	15,91	17,77	16,97	15,49	14,66
MgO (%)	2,18	1,87	1,44	1,62	2,53	1,47
Al_2O_3 (%)	23,15	22,70	26,11	22,94	24,39	22,34
SiO_2 (%)	52,20	52,99	58,91	51,47	52,64	54,21
K_2O (%)	1,59	1,67	1,74	1,57	1,73	1,67
CaO (%)	0,29	0,29	0,33	0,28	0,35	0,34
TiO_2 (%)	0,49	0,48	0,53	0,47	0,49	0,51
Fe_2O_3 (%)	1,46	1,45	1,63	1,43	1,66	1,68
Nd_2O_3 (%)	0,51	2,54	0,57	3,15	0,62	2,99

Термички третирани узорци такође показују добру пуцоланску активност. Најбољу вредност за пуцоланску активност показао је узорак S7 (86,65 %). Висок ниво оксида натријума и силицијума је очекиван због активационог раствора који се користи за покретање алкално активираних реакција. Из табеле 9 се може закључити да је дошло до уградње Nd_2O_3 , узорци у које је уграђено 5% Nd_2O_3 садрже већи проценат тог оксида, што је и очекивано.

У табели 10 су приказани проценти заступљених оксида у термички третираним узорцима у које је уграђен Sm_2O_3 . Као и код свих претходних узорака уочава се да највећи допринос имају оксиди натријума, алуминијума и силицијума, што је карактеристично за алуминосиликатне материјале. Сви узорци показују добру пуцоланску активност, испуњавајући стандард Америчког друштва за тестирање цементних материјала (American Society for Testing of Cementitious Materials, ASTM C618) [134] са комбинованим садржајем SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 који прелази 70%.

Табела 10. Рендгенска флуоресцентна анализа узорака у које је уграђен Sm_2O_3

Оксиди	Узорци					
	S11	S12	S13	S14	S15	S16
Na_2O (%)	15,53	18,50	18,09	18,23	15,02	16,36
MgO (%)	2,80	2,04	0,99	1,67	1,86	2,17
Al_2O_3 (%)	23,72	23,28	22,83	22,46	24,39	22,57
SiO_2 (%)	53,50	52,50	53,54	51,25	53,67	51,72
K_2O (%)	1,53	1,50	1,65	1,49	1,72	1,63
CaO (%)	0,29	0,28	0,29	0,28	0,35	0,30
TiO_2 (%)	0,47	0,42	0,46	0,43	0,53	0,45
Fe_2O_3 (%)	1,46	1,41	1,47	1,40	1,68	1,56
Sm_2O_3 (%)	0,61	2,85	0,59	2,70	0,68	3,13

Термичка обрада изазива благе промене у односу на основне узорке, као што је процентуални састав Na_2O и Sm_2O_3 , док се садржај MgO смањује, што указује на могуће промене фазе. Оксиди попут Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O и CaO остају стабилни, што указује на њихову термичку стабилност. Ове промене могу побољшати физичко-хемијска својства материјала, чинећи их погодним за примене као што су топлотни изолатори.

4.2.3. Гама спектрометријска анализа термички третираних узорака

Специфичне активности радионуклида одређене су гама спектрометријском анализом и представљене у табели 11. Као што је поменуто у одељку 4.1.3. сви грађевински материјали садрже различите активности природних радионуклида. Када се упореде резултати из табеле 11 са резултатима из табеле 4 уочава се благи пад специфичне активности радионуклида ^{210}Pb са повећањем температуре термичког третмана. Такође тај пад се уочава и код радионуклида ^{226}Ra . Остали радионуклиди показују благи пораст, али у границама нормале. Детаљном анализом је закључено да је специфична активност вештачког радионуклида ^{137}Cs испод граница детекције.

Табела 11. Специфичне активности природних радионуклида са мерним несигурностима ($k=2$)

Радионуклид [Bq kg ⁻¹]	Узорци					
	S5	S6	S7	S8	S9	S10
^{210}Pb	106 ± 25	128 ± 24	162 ± 26	207 ± 27	132 ± 20	54 ± 14
^{226}Ra	68 ± 11	71 ± 10	200 ± 10	190 ± 10	182 ± 13	150 ± 10
^{238}U	207 ± 37	166 ± 27	194 ± 30	163 ± 26	130 ± 24	129 ± 21
^{235}U	17 ± 3	10 ± 2	9.8 ± 1.6	11.6 ± 1.6	10.3 ± 1.3	11.7 ± 1.5
$^{228}\text{Ac} (^{232}\text{Th})$	77 ± 21	67 ± 22	88 ± 16	57 ± 17	82 ± 14	75 ± 13
^{40}K	231 ± 80	260 ± 60	692 ± 88	584 ± 83	526 ± 74	642 ± 77
^{137}Cs	< 4	< 3	< 2	< 2	< 1	< 1

Осим узорка S7, чије вредности R_{eq} и H_{ext} прелазе препоручене границе, што представља повећан ризик од зрачења и чини овај узорак неподобним за грађевинску употребу, сви остали узорци из табеле 12, задовољавају све препоручене границе.

Табела 12. Радијумски еквивалент активности (R_{eq}), индекс радијационог ризика (H_{ext}), јачина екстерне апсорбоване дозе (D), годишња ефективна доза из спољашњости ($\text{EDR}_{\text{outdoor}}$) и годишња ефективна доза из унутрашњости ($\text{EDR}_{\text{indoor}}$)

	Узорци					
	S5	S6	S7	S8	S9	S10
$R_{\text{eq}}(\text{Bq/kg})$	195.9	186.8	379.1	316.5	339.8	306.7
$H_{\text{ext}}(\text{Bq/kg})$	0.529	0.505	1.024	0.855	0.918	0.828
$H_{\text{int}}(\text{Bq/kg})$	0.713	0.697	1.565	1.368	1.410	1.234
$D(\text{nGy/h})$	21.2	20.4	43.0	36.4	38.4	34.7
$\text{EDR}_{\text{outdoor}}(\text{mSv/y})$	0.026	0.025	0.053	0.045	0.047	0.043
$\text{EDR}_{\text{indoor}}(\text{mSv/y})$	0.104	0.100	0.211	0.178	0.188	0.170

Сви узорци из табеле 13 задовољавају услове радиолошке безбедности. ^{210}Pb се у узорку S16 се налази испод границе детекције. Такође, као и у свим претходним узорцима присуство вештачког радионуклида цезијума ^{137}Cs није детектовано.

Табела 13. Специфичне активности природних радионуклида са мерним несигурностима ($k=2$)

Радионуклид [Bq kg ⁻¹]	Узорци					
	S11	S12	S13	S14	S15	S16
^{210}Pb	166 ± 28	113 ± 22	173 ± 30	248 ± 31	90 ± 20	< 25
^{226}Ra	86 ± 11	81 ± 10	200 ± 10	135 ± 29	150 ± 10	133 ± 9
^{238}U	277 ± 37	200 ± 30	190±30	140±30	124±28	108±23
^{235}U	15 ± 3	11 ± 2	17± 2	8± 1	12.8± 1.8	7.7 ± 1.1
$^{228}\text{Ac} (^{232}\text{Th})$	< 30	65 ± 20	85 ± 16	90± 20	73 ± 14	80± 14
^{40}K	320 ± 80	< 190	720±90	642 ± 84	625±75	629 ± 75
^{137}Cs	< 3	< 3	< 2	< 2	< 1	< 1

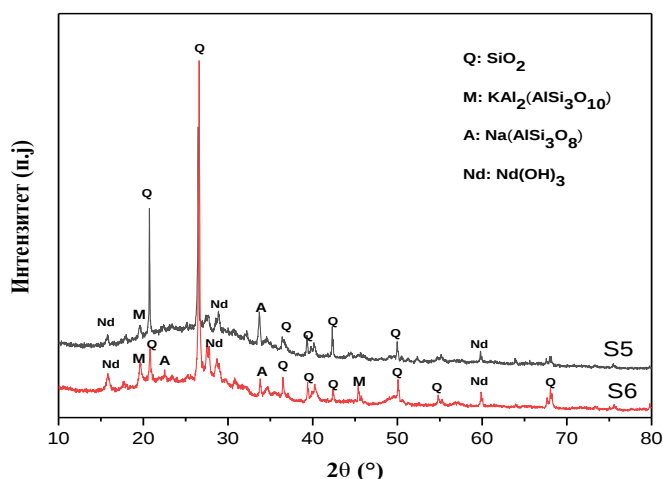
Табела 14. Радијумски еквивалент активности (R_{eq}), индекс радијационог ризика (H_{ext}), јачина екстерне апсорбоване дозе (D), годишња ефективна доза из спољашњости ($\text{EDR}_{\text{outdoor}}$) и годишња ефективна доза из унутрашњости ($\text{EDR}_{\text{indoor}}$)

	Узорци					
	S11	S12	S13	S14	S15	S16
$R_{\text{eq}}(\text{Bq/kg})$	153.5	188.6	377.0	313.1	302.5	295.8
$H_{\text{ext}} (\text{Bq/kg})$	0.415	0.509	1.018	0.846	0.817	0.799
$H_{\text{int}} (\text{Bq/kg})$	0.647	0.728	1.559	1.211	1.223	1.159
$D (\text{nGy/h})$	17.6	20.6	42.8	35.0	34.2	33.2
$\text{EDR}_{\text{outdoor}} (\text{mSv/y})$	0.022	0.025	0.053	0.043	0.042	0.041
$\text{EDR}_{\text{indoor}} (\text{mSv/y})$	0.086	0.101	0.210	0.172	0.168	0.163

Радијумски еквивалент активности (R_{eq}) и индекс радијационог ризика (H_{ex}), табела 14, код узорка S13 прелазе препоручене границе што представља ризик од повећаног зрачења. Сви остали узорци задовољавају препоручене границе.

4.2.4. Рендгенска дифракциона анализа термички третирањих узорка на поликристалном узорку

Анализом рендгенских дифрактограма праха термички третирањих узорка S5 и S6 (термички третман на 300°C), приказаних на слици 20, уочава се веома сличан фазном саставу као код основних узорка S1 и S2. За разлику од основних узорка, код термички третирањих узорка у алуминосиликатној матрици је неодим представљен као допринос $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Интензивнији пиковиза $\text{Nd}(\text{OH})_3$ се јављају код узорка S6, што је и очекивано због веће концентрације уграђеног неодим(III)- оксида. До формирања алуминосиликатне матрице је дошло у оба узорка, што нам показује повишени интензитет односно „background“ или повишен фон у опсегу од 10°- 40° 2 θ .

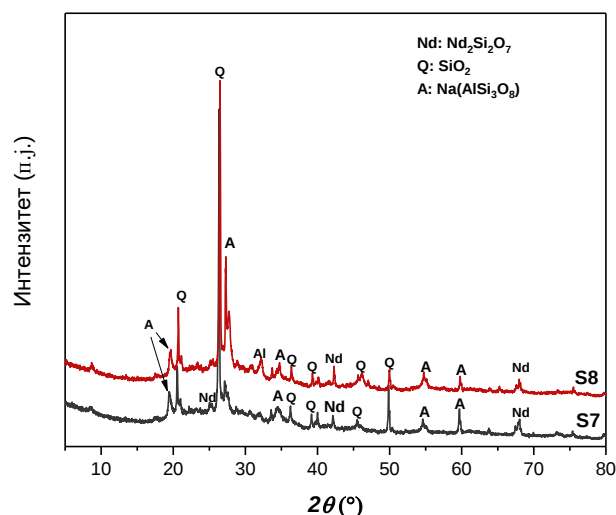


Слика 20. Рендгенски дифрактограми праха узорка S5 и S6

У оба узорка са слике 20 идентификовани су пикови албита, кварца и мусковита. За идентификацију ових пикова коришћене су картице из референтне ICDD базе [107]: Q- кварц (SiO_2 ; 01-087-2096), A- албит ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$; 01-071- 6220), M- мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$; 01-074-2428), Nd - неодим(III)- хидроксид ($\text{Nd}(\text{OH})_3$; 01-079-5400). Пикови ових минерланих фаза показују уске и оштре пикове средњих до ниских интензитета што указује да након процеса полимеризације заостају, сачињавајући поликристални матрикс. Након термичког третмана на 300°C долази до благог уређења аморфног дела у односу на основне узорке.

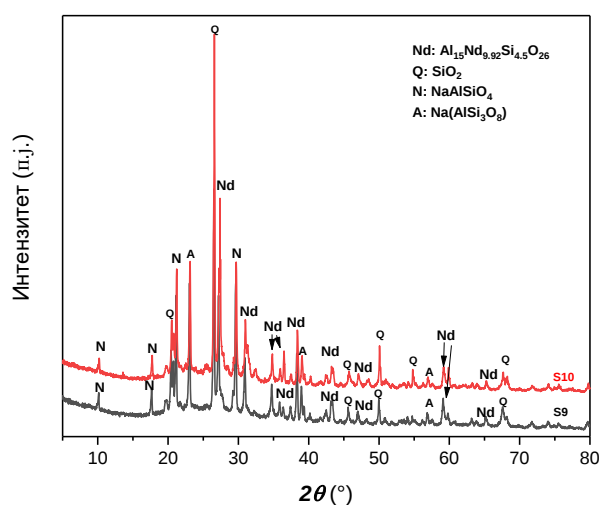
На слици 21 приказан је резултат рендгенске дифракције узорка S7 и S8, узорци термички третирањих на 600°C, где су јасно идентификоване разлике у структури у односу на основне узорке и узорке који су термички третирањих на 300°C. На рендгенском дифрактограму са слике 21 уочава се да долази до стварања новог једињења $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ово једињење обично настаје на температури од 1200°C [135], али је термички третман рађен при сниженом притиску (200 mTorr) при чему је једињење $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ настало на нижој температури (600°C). Настанак $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ након термичког третмана мења боју узорка у светло плаву [127].

Након термичког третмана главне идентификоване кристалне фазе: албит и кварц, су и даље присутне у узорцима. Коришћењем ICDD базе [107] идентификоване су присутне фазе у узорцима, бројеви картица су: Q- кварц (SiO_2 ; 01-089-8939), A- албит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 01-083-1614), неодим-пиросиликат ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 01-089-5347). Пикови који потичу од мусковита нису идентификовани, јер при повишеној температури и сниженом притиску долази брже до нарушавања његове структуре [136].



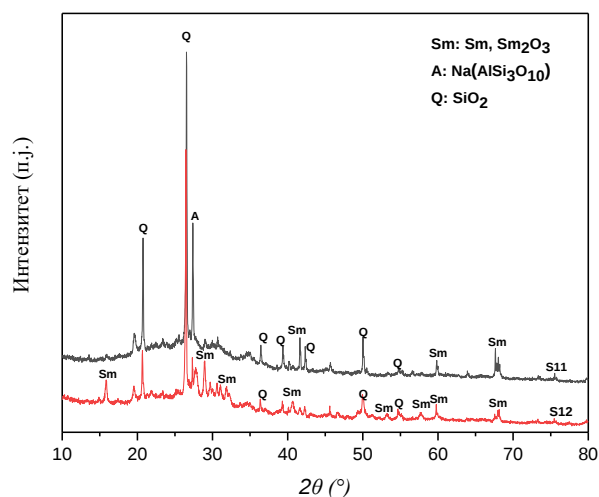
Слика 21. Рендгенски дифрактограми праха узорака S7 и S8

Рендгенски дифрактограми праха термички третираних узорака на 900°C, узорци S9 и S10, приказани на слици 22 показују значајне разлике у кристалној структури у односу на основне узорке који нису термички третиран. Термичка обрада није значајно утицала на промену фазног састава састава материјала, већ на степен искристалисалости присутних фаза. Након термичког третмана долази до уређења кристалне структуре присутних фаза што је утврђено присуством оштрих пикова изузетно високих интензитета на дифрактограмима праха приказаних на слици 22. Током процеса кристализације материјала на високим температурама, долази до повећања кристалне фазе и смањења аморфне фазе геополимера [137]. Пикови термички третираних материјала су интензивнији и оштрији у односу пикове основних узорака и термички третираних узорака на 600°C. Након термичког третмана на 900°C, поред кварца и албита идентификован је и нефелин. Пикови су идентификовани картицама из ICDD базе [107]: Q- кварц (SiO_2 ; 00-046-1045), A- албит ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$; 01-083-1611), N- нефелин ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 01-083-9033); Nd- алуминијум- неодим- силицијум- оксид ($\text{Al}_{15}\text{Nd}_{9.92}\text{Si}_{4.5}\text{O}_{26}$; 01-083-5357).



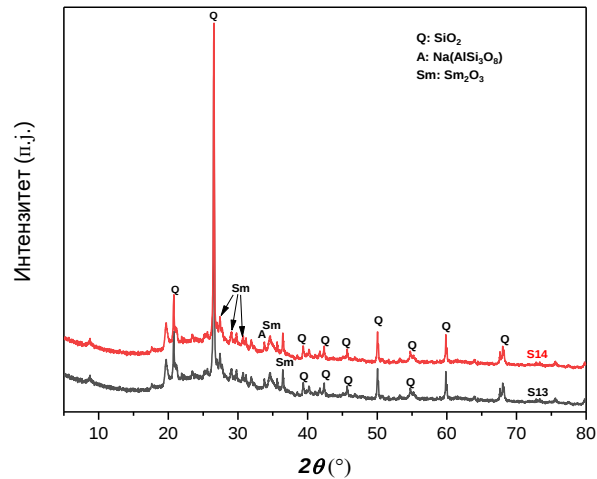
Слика 22. Рендгенски дифрактограми праха узорака S9 и S10

Анализом рендгенског дифрактограма праха термички третирањих узорака на 300°C, узорци S11 и S12, слика 23, идентификовани су пикови карактеристични за кристалне фазе кварца и албита, као и за самаријум. Пикови су идентификовани на основу картица из ICDD базе [107], бројеви коришћених картица за идентификацију: Q- кварц (SiO_2 ; 01-083-0539), A- албит ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$, 01-089-6425), Sm- самаријум (Sm, 00-051-1170), Sm- самаријум(III)- оксид (Sm_2O_3 , 00-043-1030). На основу добијених резултата може се закључити да је дошло до успешне уградње Sm_2O_3 , што су потврдиле методе XRF и EDS. Након термичког третмана на 300°C долази до благог уређења аморфне фазе.



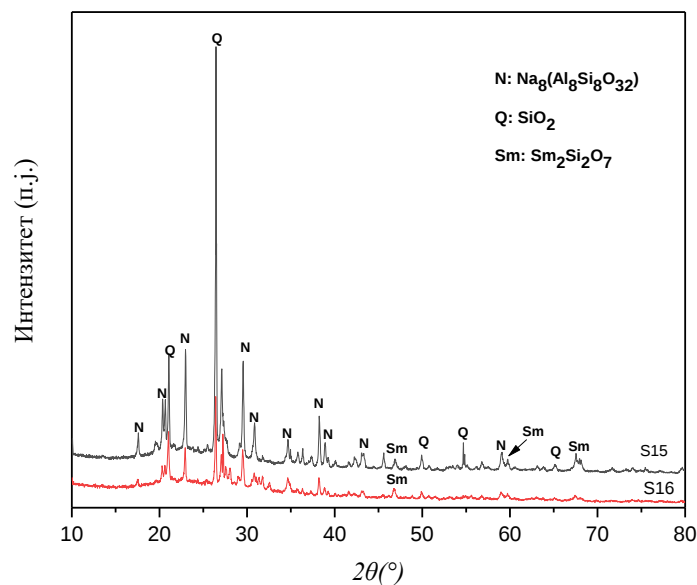
Слика 23. Рендгенски дифрактограми праха узорака S11 и S12

На слици 24 приказан је резултат рендгенске дифракције узорака који су термички третирањени на 600°C, узорци S13 и S14. Када се упореде дифрактограми са слике 23 и слике 24, оба рендгенска дифрактограма показују присуство фаза као што су кварц, албит, и самаријум(III)-оксид. Пикови су идентификовани на основу картица из ICDD базе [107], бројеви коришћених картица за идентификацију: Q- кварц (SiO_2 ; 01-089-8935), A- албит ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$; 01-089-6424), Sm- самаријум(III)- оксид (Sm_2O_3 , 01-080-7746). Међутим, постоје разлике у интензитету и броју пикова за ове фазе. Дифрактограм са слике 23 показује већи број идентификованих пикова за Sm_2O_3 и SiO_2 . Ово указује на различите количине и расподелу ових фаза у узорцима и на различите услове третмана.



Слика 24. Рендгенски дифрактограми праха узорака S13 и S14

На слици 25 приказани су дифрактограми праха термички третираних узорака S15 и S16. На основу резултата приказаних на слици 25 може се уочити да идентификоване фазе испитиваних узорака показују оштре и уске пикове након термичког третмана. На основу изгледа базне линије јасно је одсуство аморне фазе у узорцима. Утицај повећања температуре (термички третман на 900°C) доводи до уређења структуре геополимерног материјала. Услед повећања температуре долази до уређења кристалне структуре односно до кристализације фаза из аморфног матрикса. Највећи допринос кристалној структури дају нефелин који се издваја током термичког третмана и кварц који је стабилан у својој кристалној форми до 1100 °C [28]. У овим узорцима долази до настанка $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, што се разликује у односу на узорке у које је уграђен неодим, код њих долази до стварања пиросиликата на 600°C. Присутне фазе су идентификоване коришћењем картица из ICDD базе [107]: Q- кварц (SiO_2 ; 01-089-8941), N- нефелин ($\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})$; 01-075-2933), Sm- самаријум-пиросиликат ($\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 00-043-1029).



Слика 25. Рендгенски дифрактограми праха узорака S15 и S16

Већи интензитет пикова термички третираних узорак указује на повећање кристалне фазе у односу на основне узорке. Ове промене у интензитетима пикова и структури указују на то да термички третман има значајни утицај на микротроструктуру и фазни састав узорак.

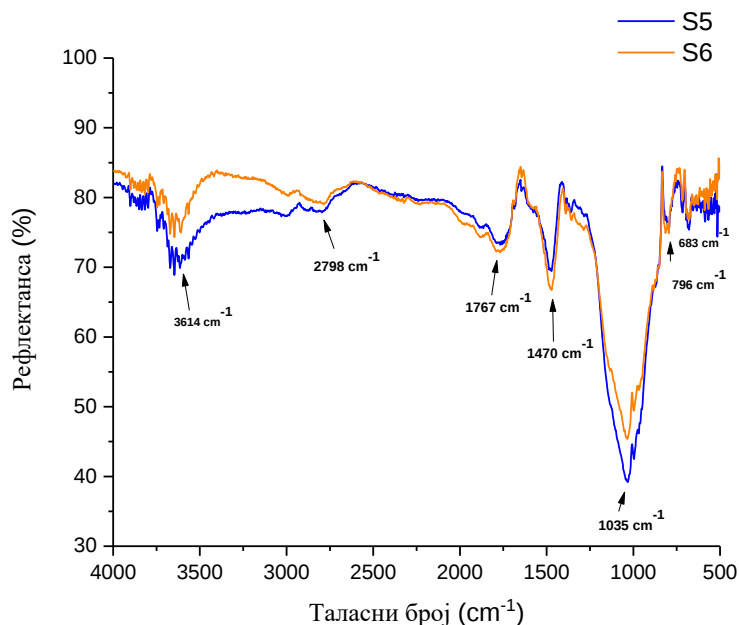
4.2.5. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације дифузне рефлексије термички третираних узорак

Као и за основне узорке и за термички третиране узорке су вредности таласних бројева и асигнације представљени у табели 15.

Табела 15. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3614	Nd-OH
2798	адсорпција атмосферског CO_2
1767	вибрације деформације адсорбоване воде
1470	адсорпција атмосферског CO_2
1035	асиметричне вибрације Si-O-T
796	симетричне вибрације Si-O-T
683	Nd-OH вибрације

Поређењем термички третираних узорак на 300°C са слике 26 и узорак који нису термички третиран са слике 5, може се закључити да се јавља веома мала разлика у изгледу спектра. Та разлика се огледа у томе што су термички третираним узорцима таласни бројеви померени ка вишим вредностима, а и интензитет апсорпционе траке је слабији у односу на узорке који нису третиран термички.



Слика 26. DRIFT анализа узорак S5 и S6

Апсорпциона трака карактеристична за формирање Nd-OH везе је померена ка 3614 cm^{-1} . Адсорпција CO_2 из атмосфере је такође уочљива на пиковима вредности 2798 и 1470 cm^{-1} . Асиметричне и симетричне вибрације истезања Si-O-T асигниране су редом на следећим

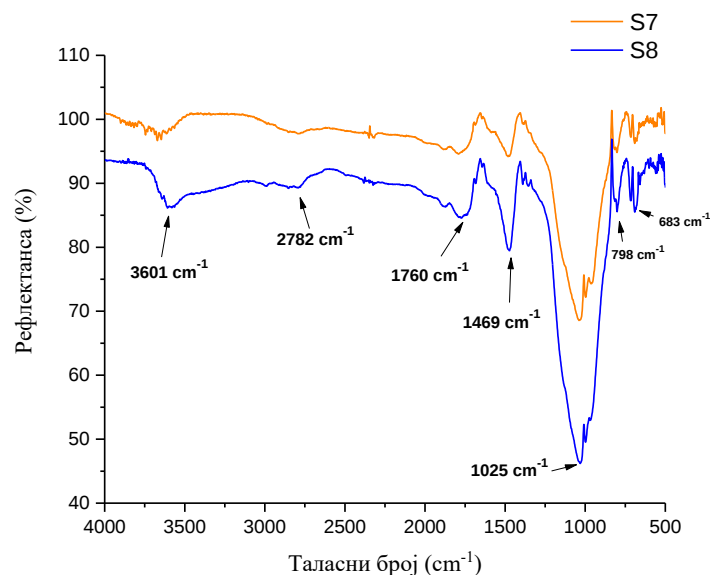
вредностима таласних бројева 1035 и 796 cm^{-1} . Вибрација Nd-OH се налази на 683 cm^{-1} . Долази до мале дехидратације, уз извесну структурну реорганизацију што означава почетну фазу кристализације, што је у складу са XRPD анализом.

У табели 16 су приказане вредности таласних бројева и асигнација пикова узорака који су термички третирани на 600°C.

Табела 16. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3601	Nd-OH
2782	адсорпција атмосферског CO_2
1760	вибрације деформације адсорбоване воде
1469	адсорпција атмосферског CO_2
1025	асиметричне вибрације Si-O-T
798	симетричне вибрације Si-O-T
683	Nd-OH вибрације

Узорци S7 и S8 су подвргнути термичком третману на 600°C и резултати спектра су представљени на слици 27.



Слика 27. DRIFT анализа узорака S7 и S8

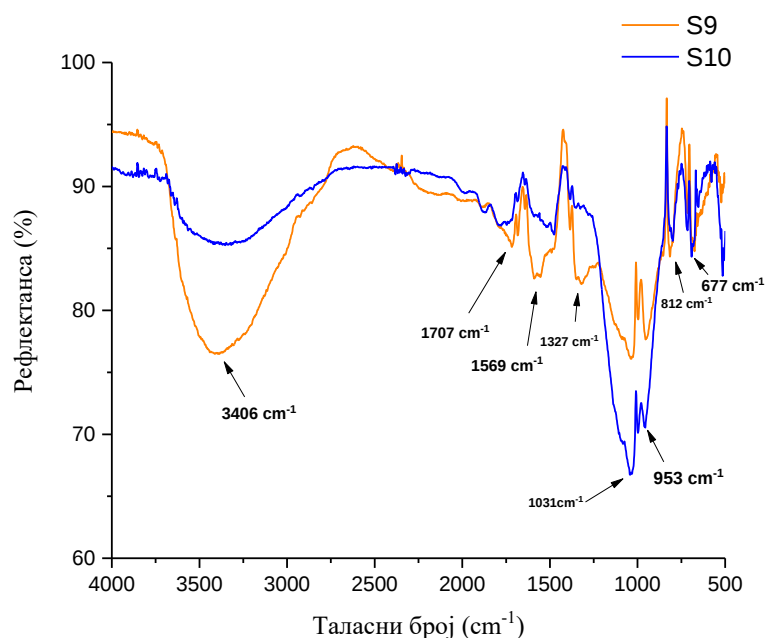
Са повећањем температуре термичког третмана таласни бројеви узорака S7 и S8 се померају ка нижим вредностима, слика 27. Апсорпциона трака карактеристична за формирање Nd-OH везе је померена ка 3601 cm^{-1} . Адсорпција атмосферског CO_2 је уочљива на пиковима вредности 2782 и 1469 cm^{-1} . Асиметричне и симетричне вибрације истезања Si-O-T налазе се на следећим вредностима таласних бројева 1025 и 798 cm^{-1} . Потврда вибрације Nd-OH се налази на 683 cm^{-1} . На 600°C долази до значајне реорганизације структуре и дехидратације, као и до повећане кристализације, што је опет у складу са XRPD анализом.

Вредности таласних бројева и асигнација пикова за узорке који су термички третирани на 900°C су приказани у табели 17.

Табела 17. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3406	Nd-OH
1707	адсорпција атмосферског CO_2
1569	вибрације деформације адсорбоване воде
1327	адсорпција атмосферског CO_2
1031	асиметричне вибрације Si-O-T
953	асиметричне вибрације Si-O-T
812	симетричне вибрације Si-O-T
677	Nd-OH вибрације

Узорци S9 и S10 су подвргнути термичком третману на 900°C и резултати спектра су представљени на слици 28.



Слика 28. DRIFT анализа узорака S7 и S8

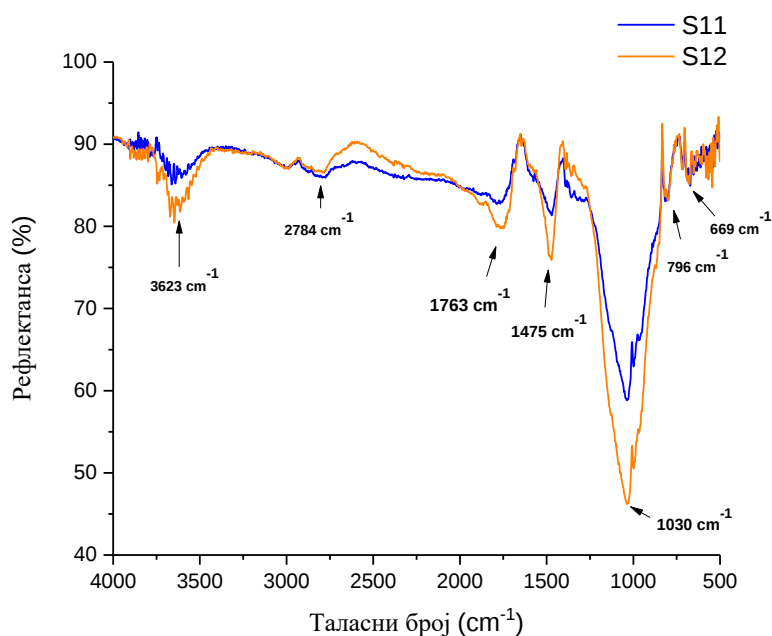
На слици 28 је даље присутан тренд снижавања вредности таласних бројева. Апсорпциона трака карактеристична за формирање Nd-OH везе је померена ка 3406 cm^{-1} . Адсорпција атмосферског CO_2 се јавља на пиковима вредности 1707 и 1327 cm^{-1} . Асиметричне и симетричне вибрације истезања Si-O-T налазе се на следећим вредностима таласних бројева 1031 , 953 и 812 cm^{-1} . Потврда вибрације Nd-OH се налази на 677 cm^{-1} . На 900°C долази до потпуне реорганизације структуре и дехидратације, као и до настанка добро дефинисаних кристалних фаза, што је у складу са XRPD анализом.

Вредности таласних бројева и асигнација пикова за узорке у које је уграђен Sm_2O_3 и који су термички третирани на 300°C се налазе у табели 18.

Табела 18. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3623	Sm-OH
2784	адсорпција атмосферског CO_2
1763	вибрације деформације адсорбоване воде
1475	адсорпција атмосферског CO_2
1030	асиметричне вибрације Si-O-T
796	истежуће вибрације Sm-O
669	савијајуће вибрације Sm-O-H
561	истежуће вибрације Sm-O-Si

Узорци S11 и S12 су подвргнути термичком третману на 300°C и резултати спектра су представљени на слици 29.



Слика 29. DRIFT анализа узорака S11 и S12

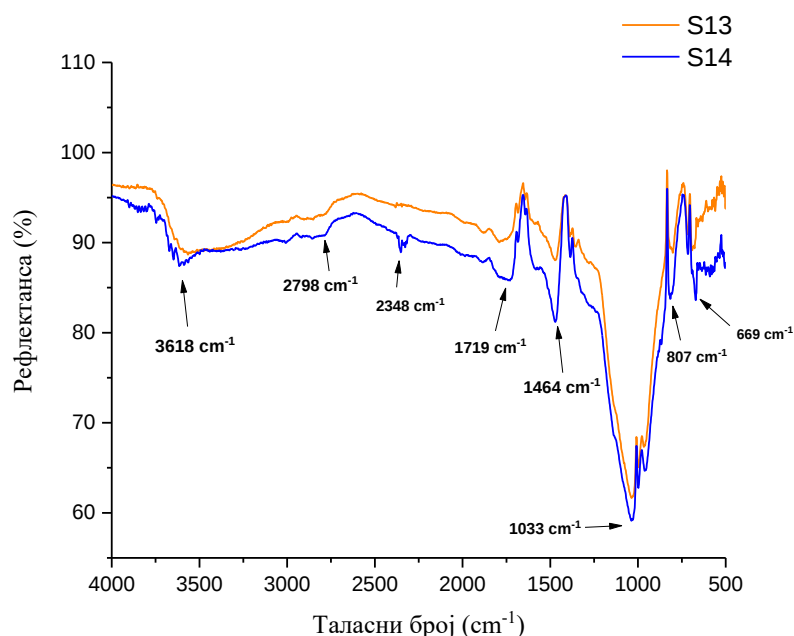
Код узорака у које је уграђен Sm_2O_3 не долази до неких већих промена након термичког третмана на 300°C . Главна разлика се огледа у смањењу интензитета апсорпционих трака, вредности таласних бројева су скоро исте остале, јавља се разлика код траке карактеристичне за формирање Sm-OH везе, њена вредност након термичког третмана је 3623 cm^{-1} . Такође траке за адсорпцију угљен-диоксида из атмосфере су на 2784 и 1475 cm^{-1} вредностима таласних бројева.

У табели 19 су приказане вредности таласних бројева и асигнација пикова за узорке који су термички третирани на 600°C .

Табела 19. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3618	Sm-OH
2798	адсорпција атмосферског CO_2
2348	вибрације деформације адсорбоване воде
1719	вибрације деформације адсорбоване воде
1464	адсорпција атмосферског CO_2
1033	асиметричне вибрације Si-O-T
807	истежуће вибрације Sm-O
669	савијајуће вибрације Sm-O-H

Узорци S13 и S14 су подвргнути термичком третману на 600°C и резултати спектра су представљени на слици 30.



Слика 30. DRIFT анализа узорака S13 и S14

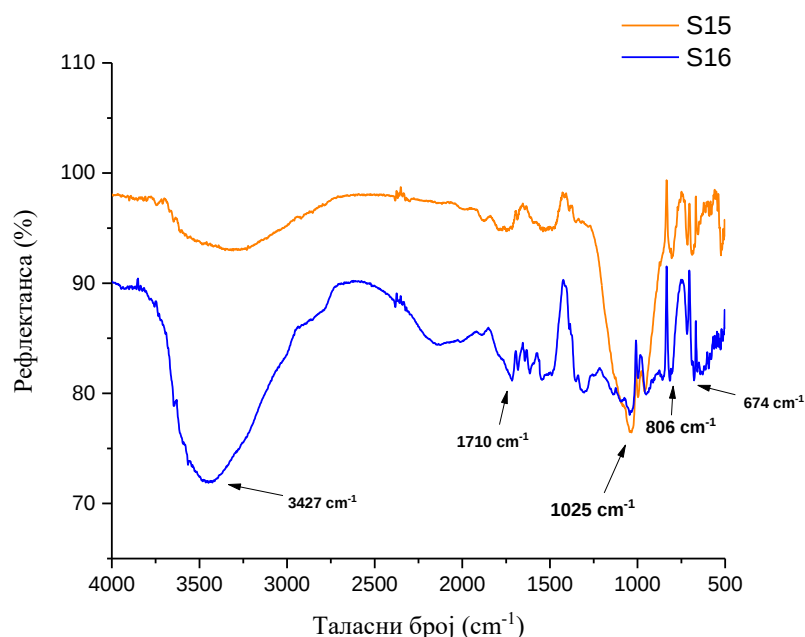
За узорке са слике 30 није карактеристично смањење вредности апсорпционих пикова, не постоји тренд као код узорака у које је уграђен Nd_2O_3 . Трака на 3618 cm^{-1} приписује се формирању Sm-OH везе. На графику се појављује нови апсорпциони пик на 2348 cm^{-1} који се приписује деформационим вибрацијама адсорбоване воде. Пик за адсорпцију угљен-диоксида се налази на вишој вредности таласног броја 2798 cm^{-1} , док се други пик налази на нижој вредности таласног броја 1464 cm^{-1} , тим пиком се потврђује адсорпција угљен-диоксида из атмосфере. На таласним бројевима 1033 cm^{-1} , 807 cm^{-1} , 669 cm^{-1} се налазе вибрације које одговарају везама Si-O-T, Sm-O и Sm-O-H, редом.

У табели 20 су приказане вредности таласних бројева и асигнација пикова за узорке који су термички третирани на 900°C .

Табела 20. Вредности таласних бројева и асигнација пикова

Вредности таласних бројева (cm^{-1})	Асигнација
3427	Sm-OH
1710	вибрације деформације адсорбоване воде
1025	асиметричне вибрације Si-O-T
806	истежуће вибрације Sm-O
674	савијајуће вибрације Sm-O-H

Узорци S15 и S16 су подвргнути термичком третману на 900°C и резултати спектра су представљени на слици 31.



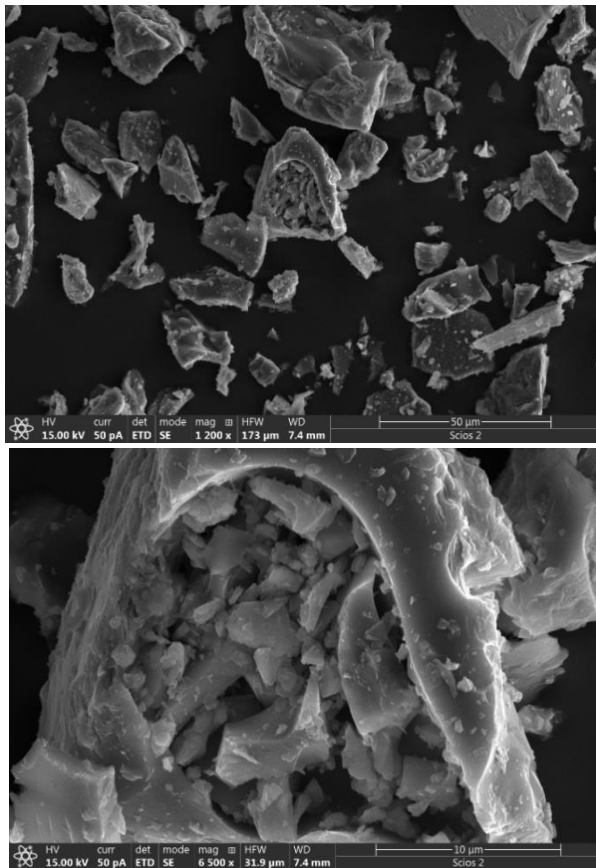
Слика 31. DRIFT анализа узорака S15 и S16

Широки пик са слике 31, око 3427 cm^{-1} указује на присуство O-H истежућих вибрација, потиче од O-H групе из Sm-OH и из адсорбоване воде након термичког третмана. Пик на 1710 cm^{-1} потиче од деформационих вибрација адсорбоване воде. Пик од око 1025 cm^{-1} се приписује асиметричном истезању Si-O-T веза, што је главна структурна компонента геополимера. Пик на 806 cm^{-1} може бити повезан са вибрацијама истезања Si-O, док се пик на 674 cm^{-1} приписује савијајућим вибрацијама Sm-O-H. Спектри узорака S15 и S16 показују разлике у интензитету и тачним позицијама пикова, што указује на промене у структурној организацији због различитих концентрација Sm_2O_3 .

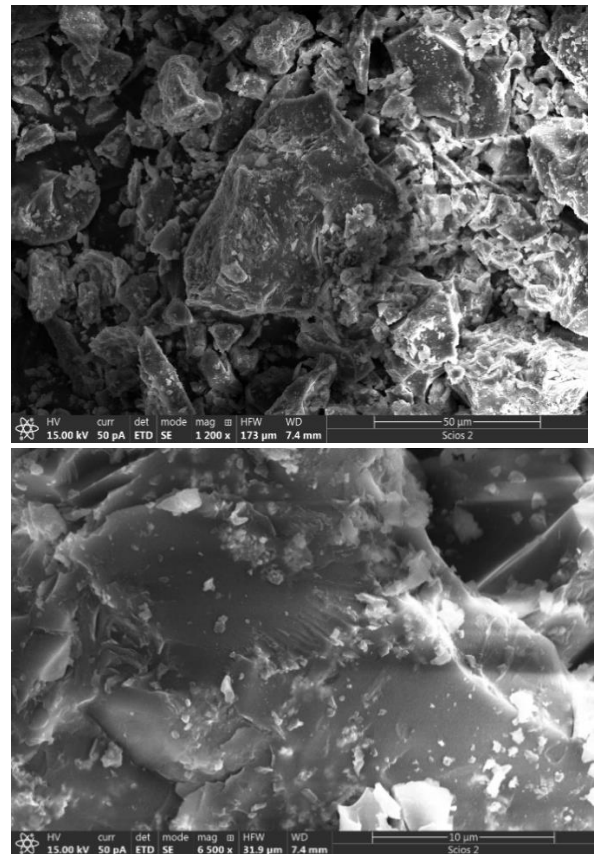
4.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија термички третираних узорака

Морфологија термички третираних узорака S5 и S6 приказана је на слици 32а и 32б, редом. На најнижој температури термичке обраде на 300°C , узорак S5 на слици 32а повећава крутост заједно са екстракцијом кристалне влаге. Узорак S5 показује јасне кристалне границе као и веома добро дефинисане границе зрна у поликристалним зрнима. Узорак S5 у који је уграђен

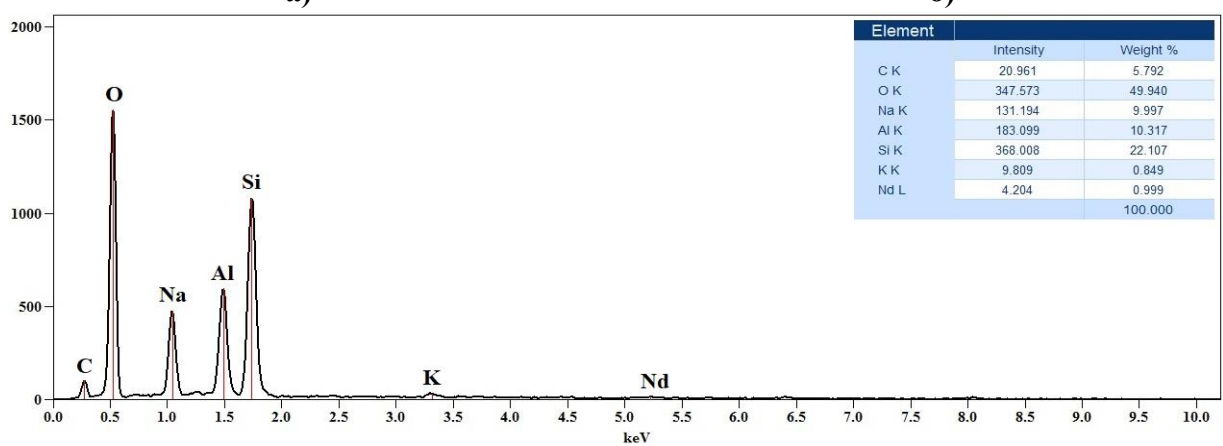
1% Nd₂O₃ показује стабилно стање без појаве додатних ефеката како на површини тако и на маси поликристалних зрна. Узорак S6, слика 32б, на температури од 300°C показује ефекат збијања зрна и избацивања кристалне влаге који је очигледан на слици са увећањем од 1200x. Компактна и конзистентна зрна као и стабилни кристали се формирају на температури од 300°C.



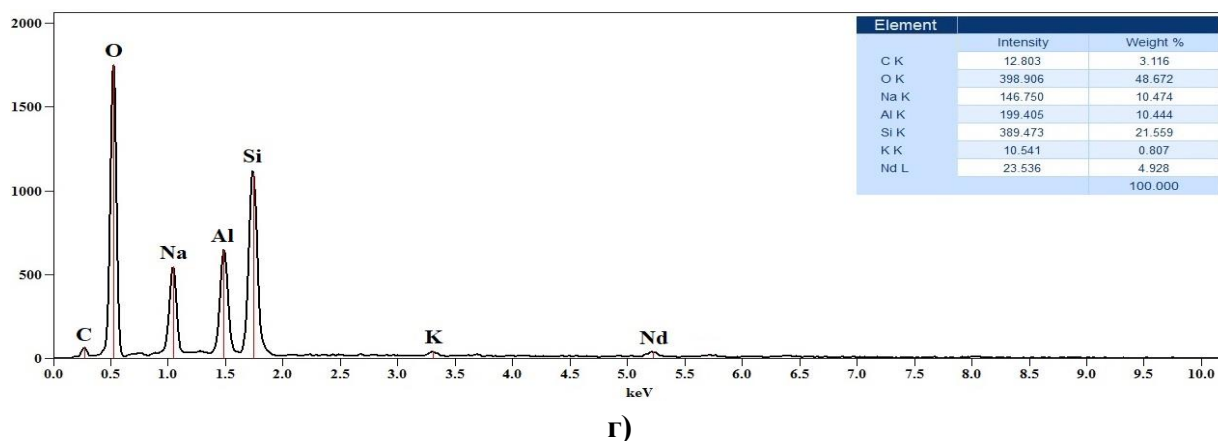
a)



b)



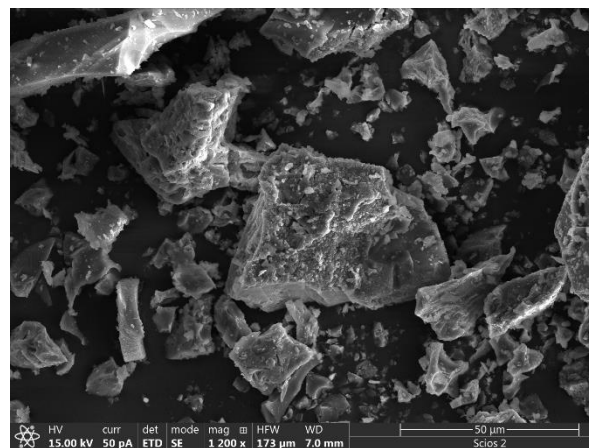
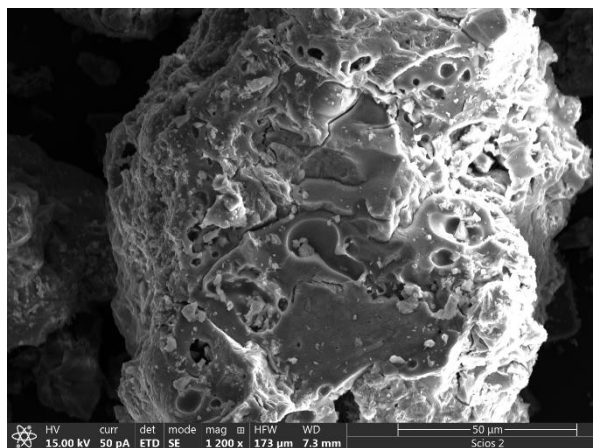
B)

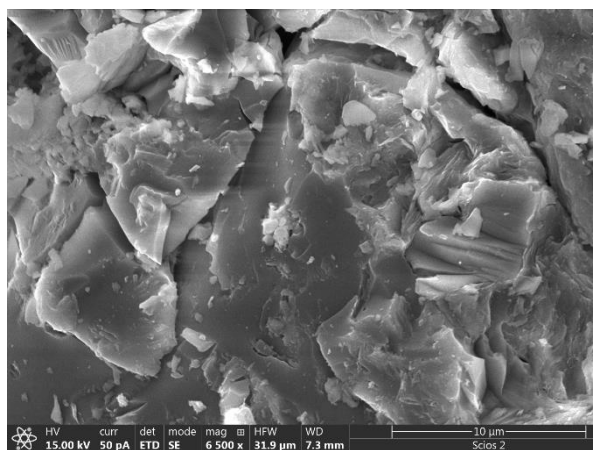


Слика 32. а) микрографије узорка S5 на увећањима 1200х и 6500х, б) микрографије узорка S6 на увећањима 1200х и 6500х, в) EDS анализа узорка S5 г) EDS анализа узорка S6

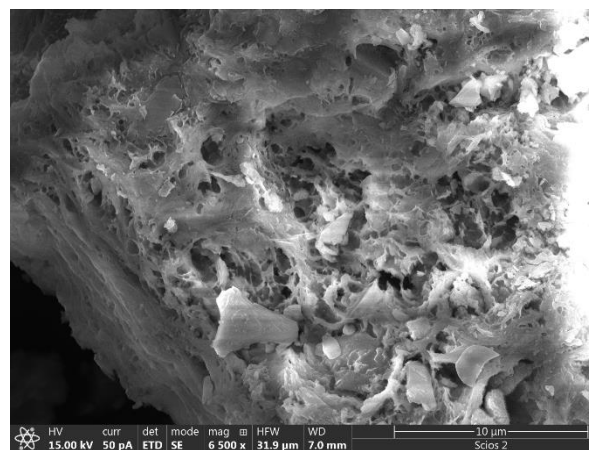
EDS методом, слика 32в и 32г, је потврђена уградња 1% и 5% Nd_2O_3 код узорака S5 и S6, редом, што је у складу са XRF анализом.

Са повећањем температуре термичке обраде на 600°C , јавља се ефекат ширења пора, слика 33а и 33б. Ефекат ширења пора се објашњава тиме да се укупна температура геополимера довољно повећала да избаци сву кристалну воду и наставила да делује на отварање малих пора и пукотина у поликристалним зрнима. Појава малих пора је последица нагомилавања материјала услед повишене температуре. Поред ослобађања кристалне воде, долази до прекида неких алумосиликатних веза које додатно појачавају стварање микропора. Поре су неравномерно распоређене и појављују се на појединим деловима кристалних зрна. Можемо претпоставити да постоји интензивнија појава пора на местима обогаћеним неодимом. Сlike 33а и 33б, на увећањима 1200х и 6500х, откривају пуну величину и дистрибуцију пора у алуиносиликатној матрици.

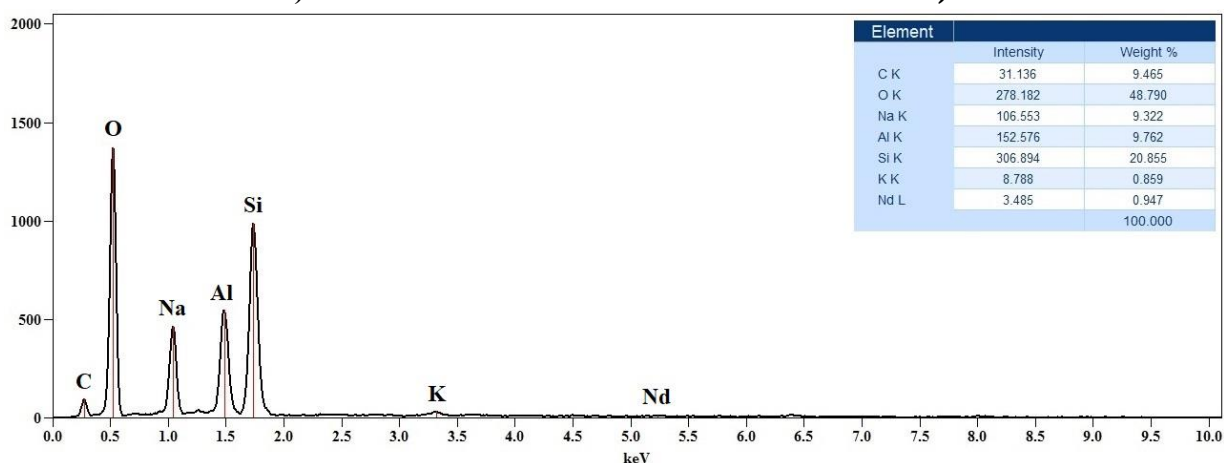




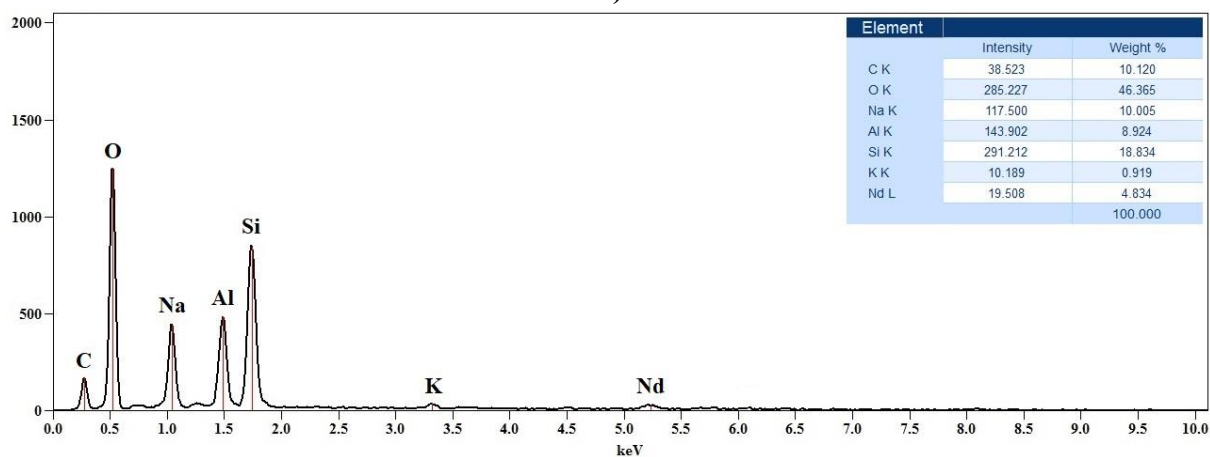
а)



б)



в)



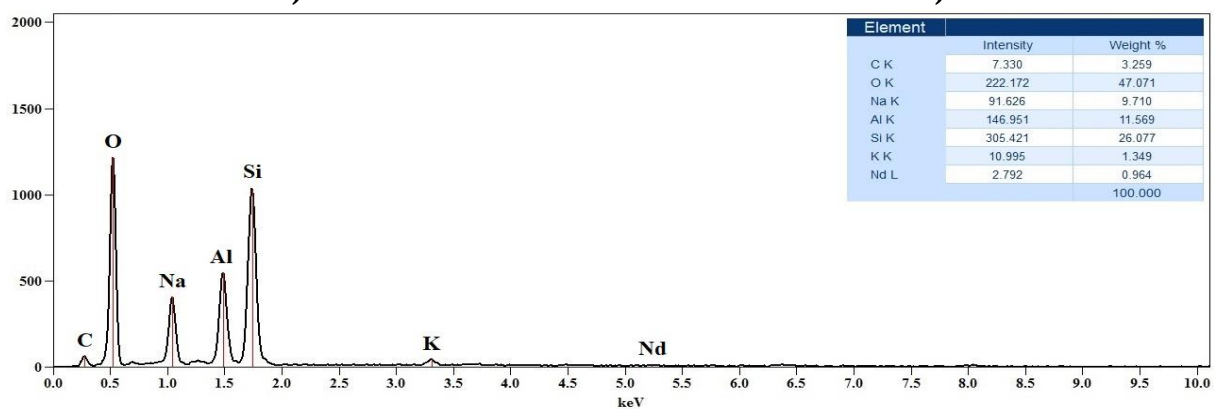
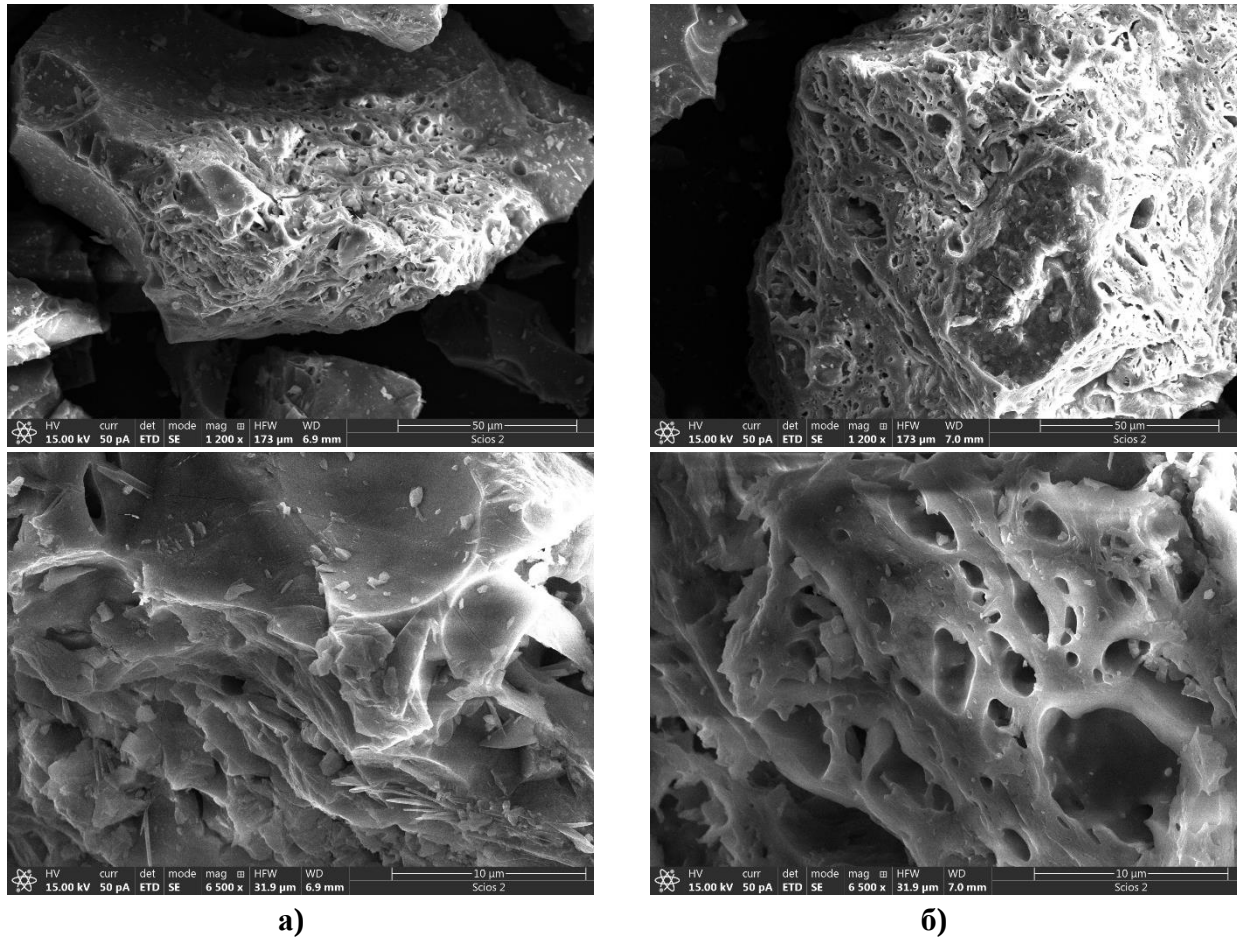
г)

Слика 33. а) микрографије узорка S7 на увећањима 1200х и 6500х, б) микрографије узорка S8 на увећањима 1200х и 6500х, в) EDS анализа узорка S7 г) EDS анализа узорка S8

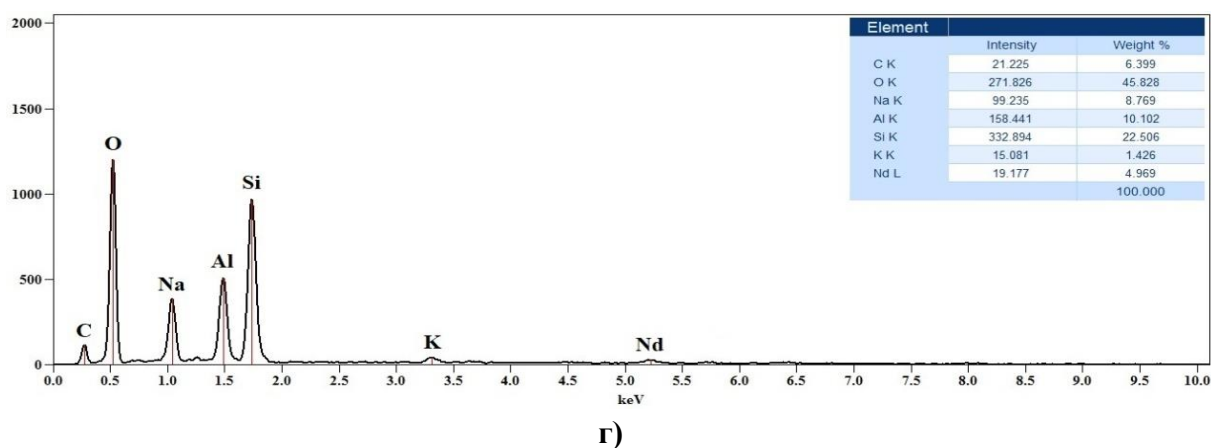
EDS анализа потврђује уградњу 1% и 5% Nd_2O_3 у анализираним узорцима, потврђујући резултате XRF анализе.

На температури од 900°C , ширење пора се повећава. На слици 34а и 34б приказано је ширење пора на цело зрно алуминосиликатне базе, са јасном тенденцијом даљег напредовања. Слика 34б на увећању 6500х открива појаву већих пора у алуминосиликатној матрици. Висока

температура је довела до прекида Al-SiO веза и тако довела до стварања димензија пора око 2 μm у пречнику, што доводи до повећања порозности ААМ са порастом температуре. Дистрибуција величине пора је скоро уједначена. Делокализација пора на местима са уграђеним неодимом као и њихова неједнакост у величини последица су уградње 5% Nd_2O_3 у ААМ, слика 346. Поре које имају неправилан елиптични облик пречника до 5 μm са тенденцијом даљег ширења. Повећана концентрација неодима условила је нехомогену дистрибуцију пора као и њихов облик и величину.



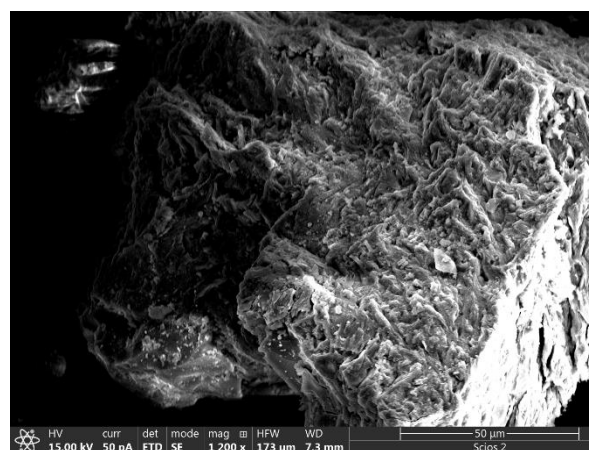
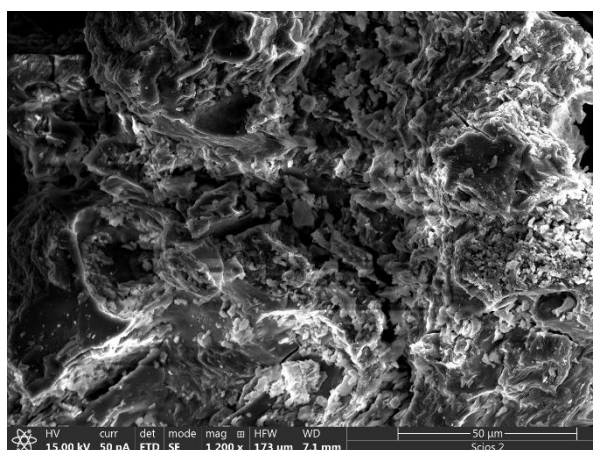
В)

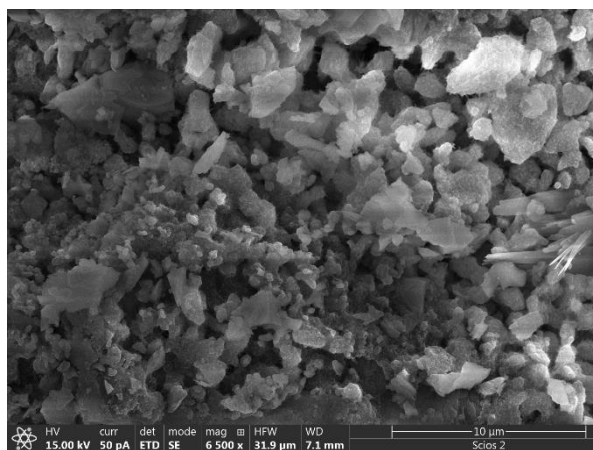


Слика 34. а) микрографије узорка S9 на увећањима 1200х и 6500х, б) микрографије узорка S10 на увећањима 1200х и 6500х, в) EDS анализа узорка S9 г) EDS анализа узорка S10

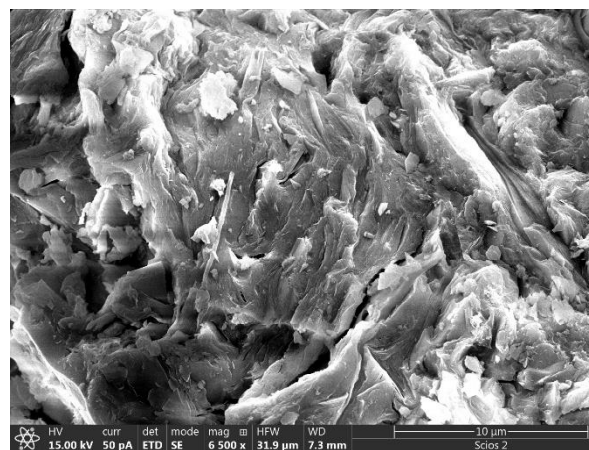
EDS анализа је потврдила уградњу различитих концентрација Nd_2O_3 , слика 34в и 34г, што је такође у складу са XRF анализом.

Анализом термичког третмана узорка S11 и S12 на најнижој температури термичке обраде на 300°C уочава се, слика 35а и 35б, да као и код узорка S1 и S2, долази до повећавања крутости заједно са екстракцијом кристалне влаге. Такође су јасно дефинисане кристалне границе и границе зрна. Узорак S11 у који је уграђен са 1% Sm_2O_3 , слика 35а, показује стабилно стање без појаве додатних ефеката како на површини тако и на маси поликристалних зрна. Узорак S12 на 300°C , слика 35б, показује ефекат збијања зрна који је очигледан на слици са увећањем од 6500х. И овде долази до формирања компактних зрна и стабилних кристала, као што је случај и са узорцима S1 и S2.

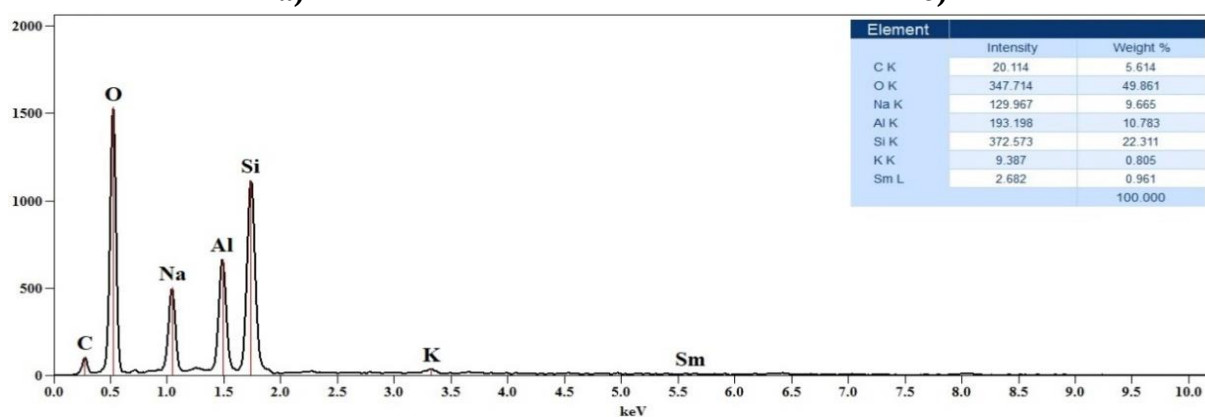




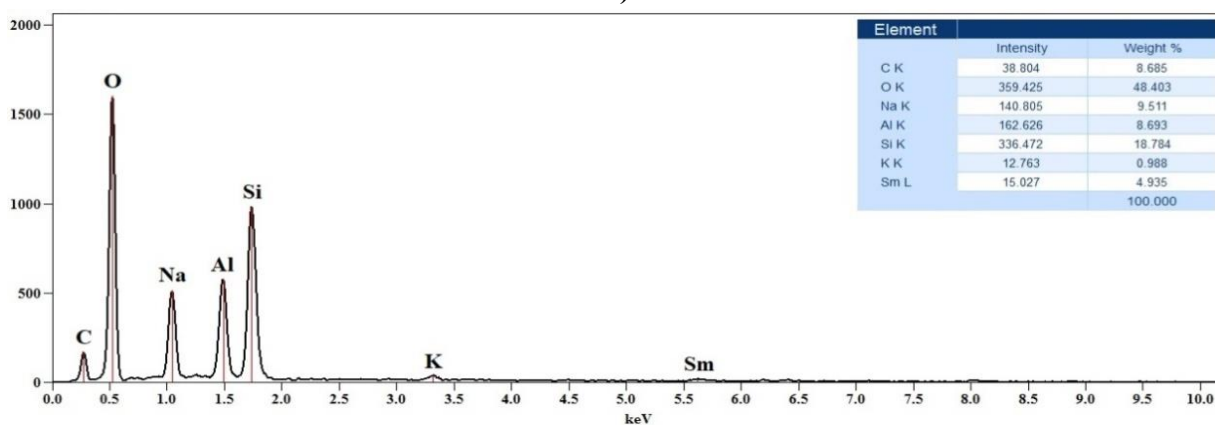
а)



б)



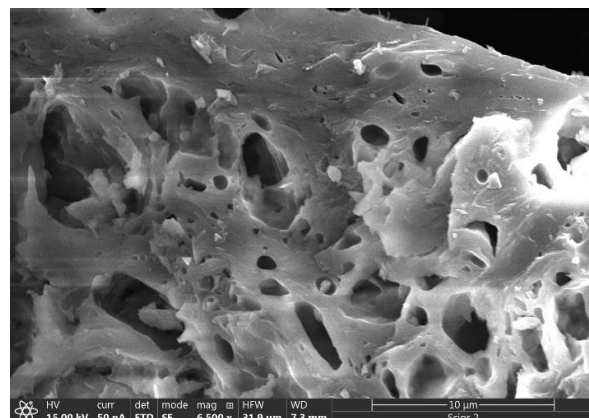
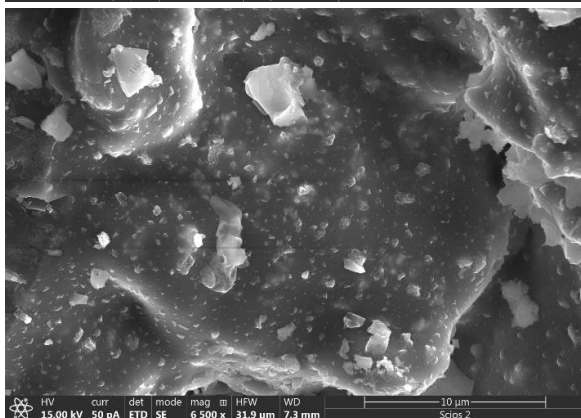
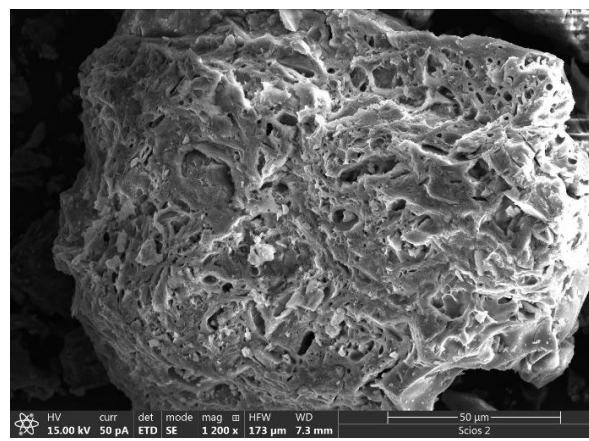
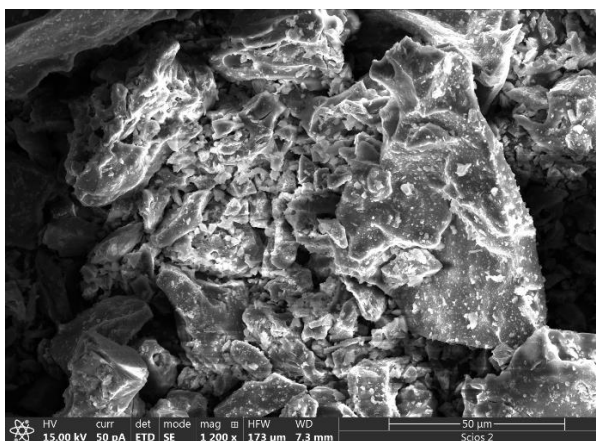
в)



г)

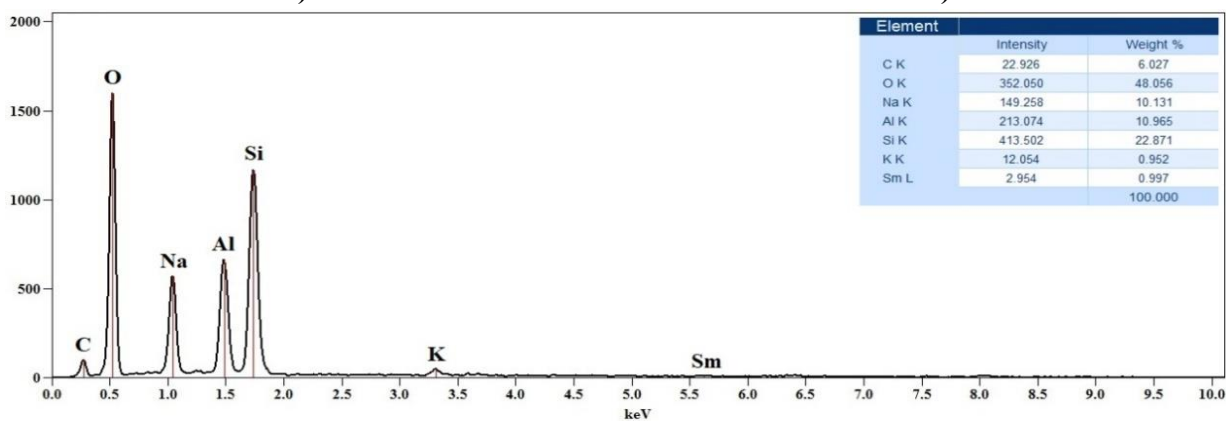
Слика 35. а) микрографије узорка S11 на увећањима 1200x и 6500x, б) микрографије узорка S12 на увећањима 1200x и 6500x, в) EDS анализа узорка S11 г) EDS анализа узорка S12

EDS метода је потврдила уградњу различитих концентрација Sm_2O_3 , слика 35в и 35г, што потврђује резултате XRF анализе. Такође и на температури од 600°C долази до истих промена, као код узорака са 1% и 5% Nd_2O_3 . Долази до истискивања кристалне влаге из узорка и до формирања микропора. Анализирајући увећања 6500x, слика 36а и 36б, могу се уочити разлике у величини пора, код узорка S14 се формирају поре већих димензија у односу на узорак S13. Може се претпоставити да долази до раскидања алуминосиликатних веза и неких веза са самаријумом, које доприносе стварању пора већих димензија.

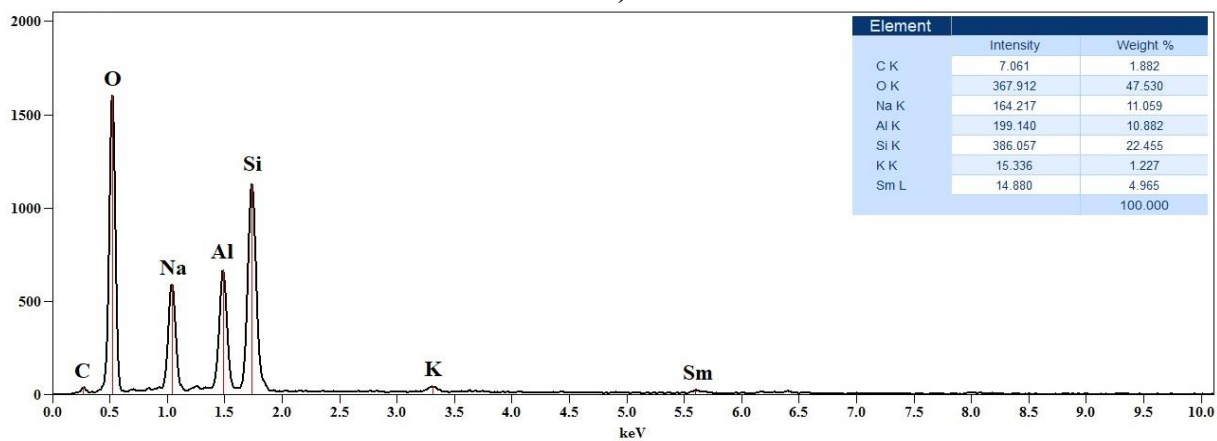


a)

b)



B)

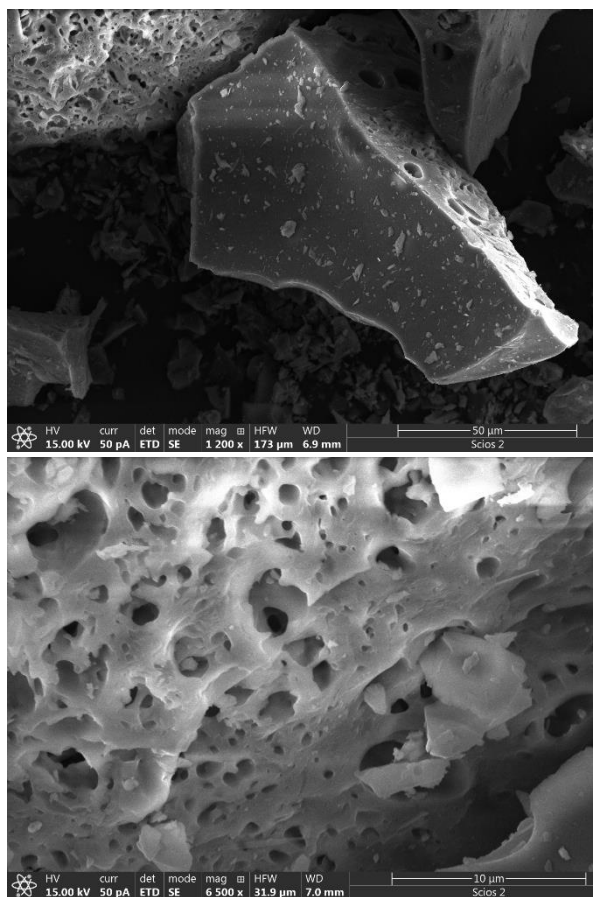


γ)

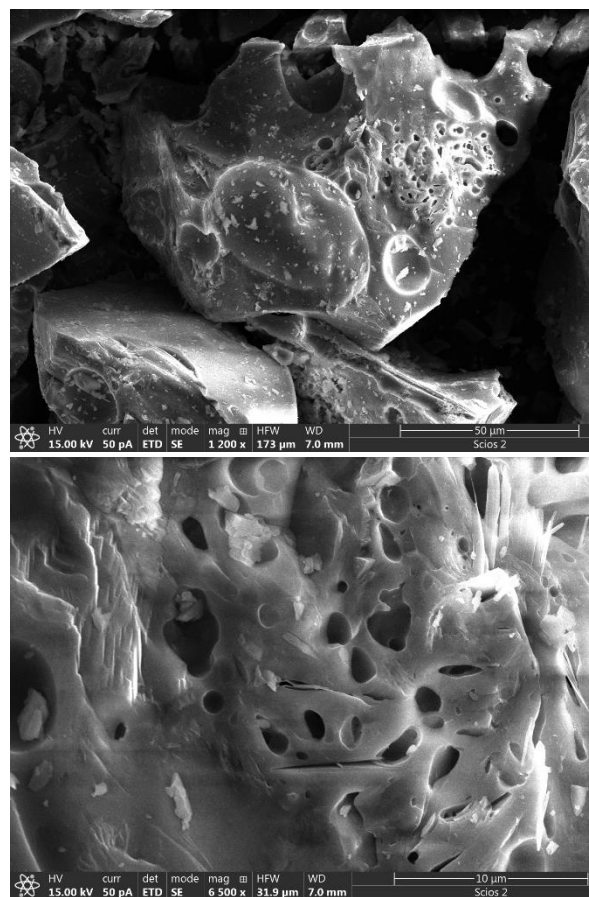
Слика 36. а) микрографије узорка S13 на увећањима 1200х и 6500х, б) микрографије узорка S14 на увећањима 1200х и 6500х, в) EDS анализа узорка S13 г) EDS анализа узорка S14

EDS метода је потврдила уградњу различитих концентрација Sm_2O_3 , слика 36в и 36г, чиме су потврђени резултати XRF анализе.

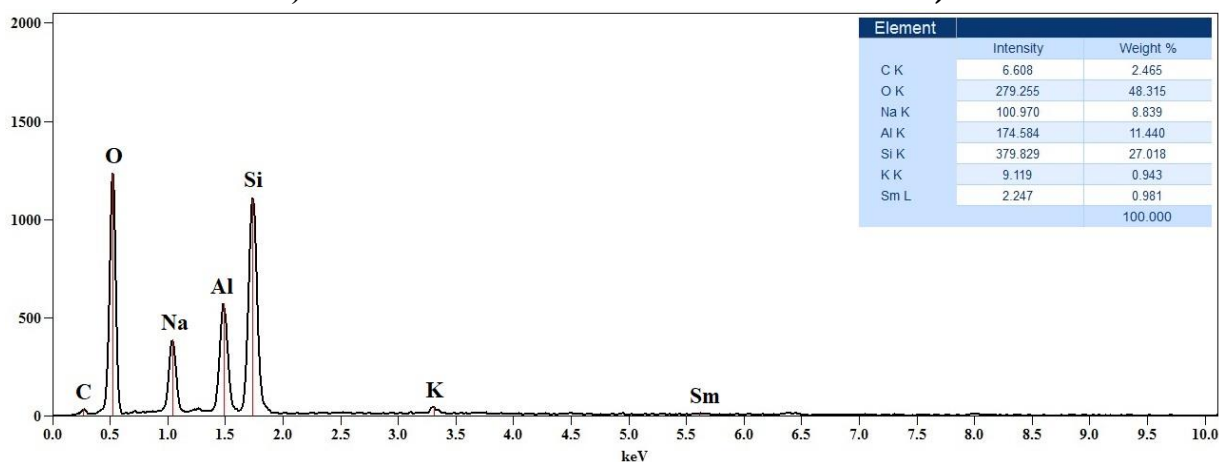
Тренд настанка пора се наставља и код узорак третираних на 900°C , слика 37а и 37б. Разлика у односу на узорке S9 и S10 је та да су код узорак S15 и S16 видљивије поре мањих димензија, али униформнијег распореда.



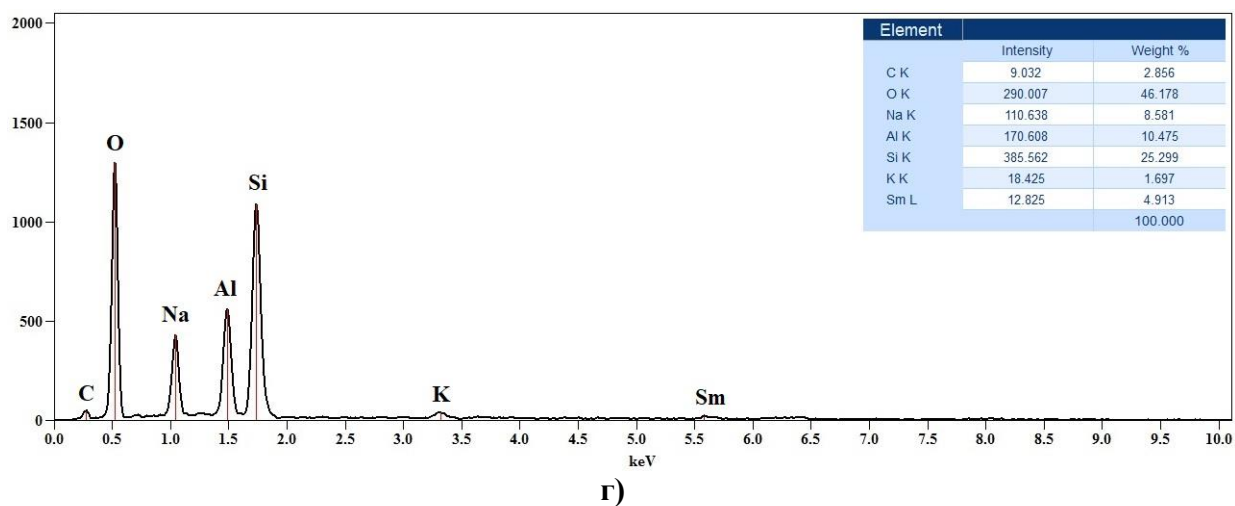
а)



б)



в)



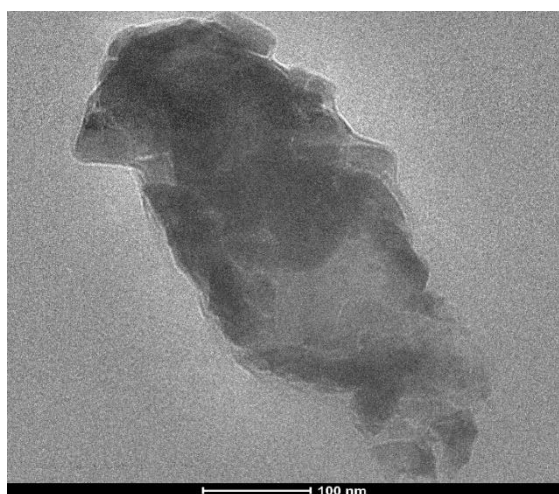
Слика 37. а) микрографије узорка S15 на увећањима 1200х и 6500х, б) микрографије узорка S16 на увећањима 1200х и 6500х, в) EDS анализа узорка S15 г) EDS анализа узорка S16

EDS метода је потврдила уградњу различитих концентрација Sm_2O_3 , слика 37в и 37г, као и резултате XRF анализе.

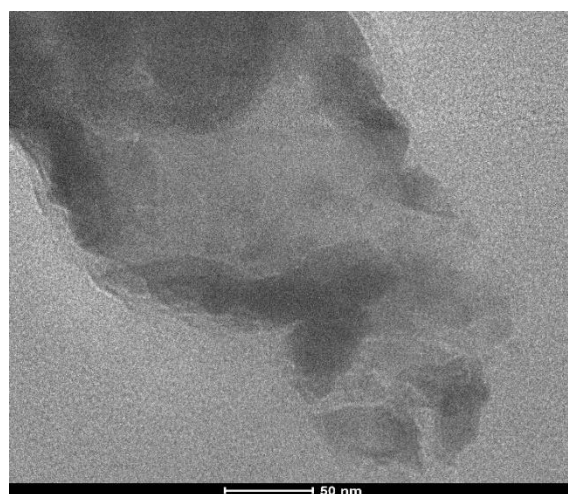
4.2.7. Трансмисиона електронска микроскопија – Енергетски дисперзiona спектроскопија

Због доступних средстава за ТЕМ анализу термички третираних узорак изабрани су само узорци са највишим концентрацијама неодима и самаријума и температуром термичког третмана од 900°C.

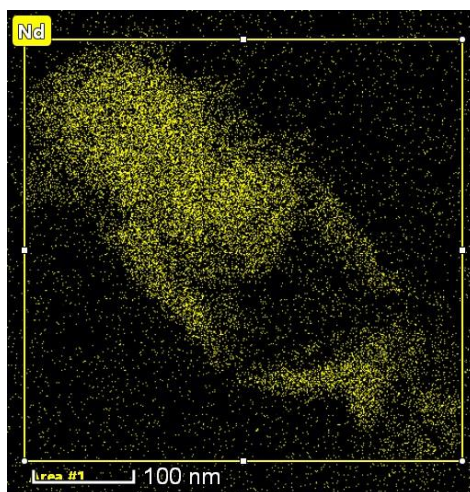
Слика 38а и 38б приказује велику честицу неправилног облика, честица има донекле аморфну структуру са недефинисаним границама. Ивице честице су релативно глатке, али показују извесну храпавост, што указује на могућу агрегацију мањих честица или кластера. Постоје варијације у контрасту унутар честице, што указује на регионе различите густине или фаза. Разлике у контрасту такође могу бити последица варијација у атомском броју, где области са тежим елементима изгледају тамније због већег расејања електрона. Површина честице је храпава, што указује на површинске неправилности или присуство мањих наночестица прилепљених на главну структуру.



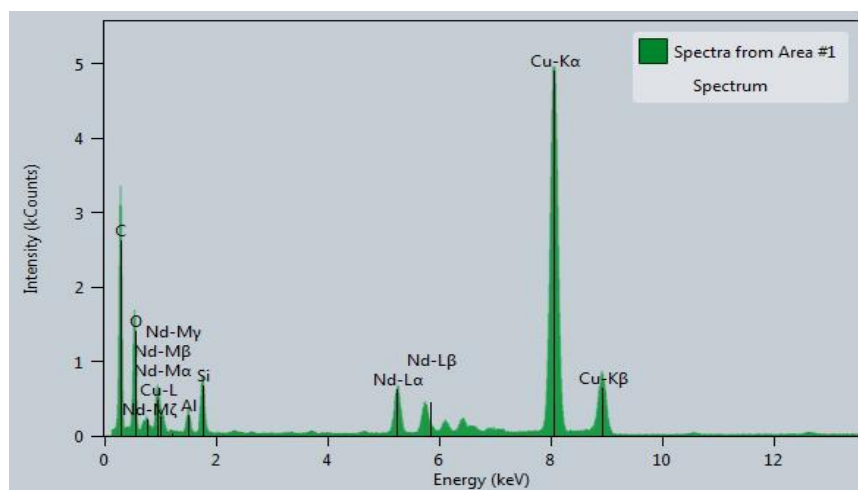
а)



б)



в)

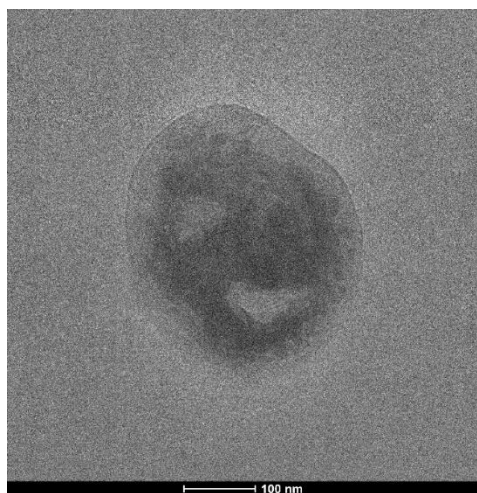


г)

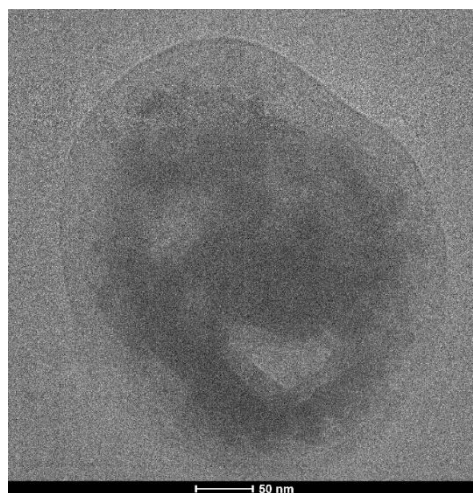
Слика 38. TEM и EDS анализе узорка S10

Мапа са слике 38в истиче регије где је присутан неодим. Жуте тачке представљају присуство Nd унутар узорка. Интензитет жутих подручја указује на концентрацију Nd. Светлија и гушћа подручја указују на веће концентрације, док тамнија и ређа подручја указују на мање концентрације или одсуство Nd. Када се упореди мапа са слике 38в са TEM сликом 38а, може се уочити да расподела Nd корелира са морфолошким карактеристикама видљивим на TEM слици 38а. Неодим је распоређен кроз честицу, али његова концентрација варира, што указује на могуће нехомогености и присуство различитих фаза богатих неодимом. EDS спектар са слике 38г, идентификује присуство угљеника, кисеоника, неодима, силицијума, алуминијума и бакра у узорку. Пикови за неодим потврђују његово значајно присуство, док пикови који потичу од бакра представљају контаминацију бакарне мрежице која је коришћена током анализе. Присуство силицијума и алуминијума је очекивано, угљеник се јавља због адсорпције угљен-диоксида из атмосфере, ова анализа је у складу са свим претходним анализама.

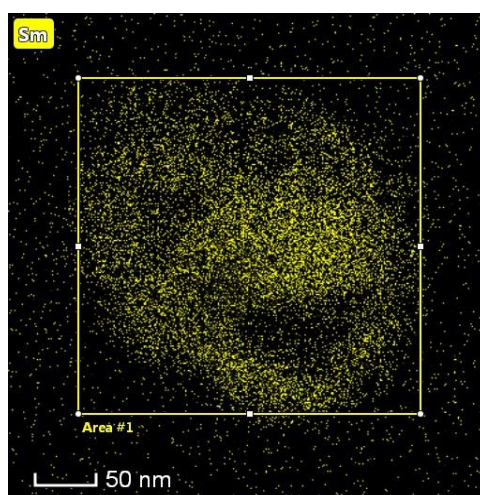
Слика 39а и 39б приказује приближно сферну честицу са пречником који одговара скали, што указује да је честица око 100 nm у величини. Честица има релативно уједначен облик, али са извесним варијацијама у густини, што показују разлике у контрасту унутар честице. Видљива је разлика у контрасту унутар честице, са тамнијим подручјима која указују на подручја веће густине и светлијим подручјима која сугеришу мању густину фазе. Честица има донекле аморфну природу, јер нису видљиве јасне кристалне решетке, док је XRPD анализом показано да на 900°C долази до реорганизације аморфне у кристалну структуру. Површина честице изгледа глатко, без изражених површинских карактеристика на овом увећању. Ивице честице су јасно дефинисане, указујући на јасну границу између честице и околине.



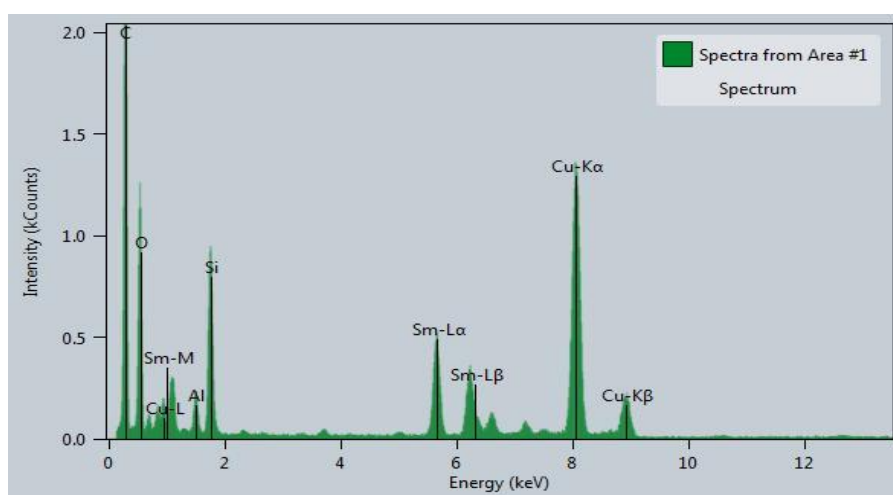
а)



б)



в)



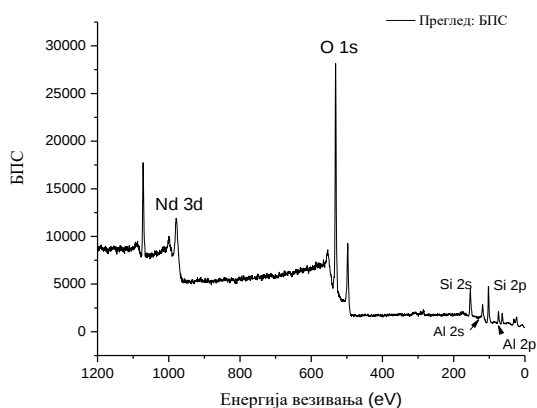
г)

Слика 39. ТЕМ и EDS анализе узорка S16

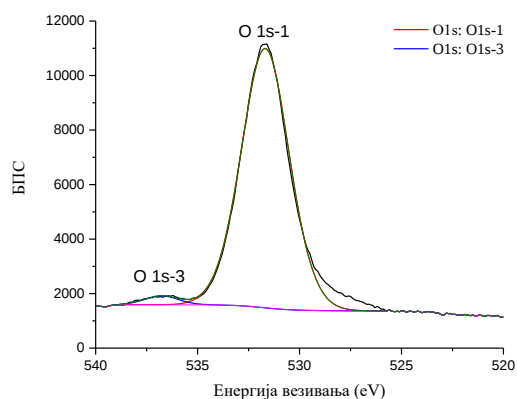
Мапа са слике 39в истиче регије где је присутан самаријум. Жуте тачке представљају присуство Sm унутар узорка, док њихов интензитет указује на концентрацију Sm. Светлија и гушћа подручја сугеришу веће концентрације, док тамнија и ређа подручја указују на мање концентрације или одсуство Sm. Присуство пикова који се могу приписати самаријуму, слика 39г потврђује његово присуство у узорку.

4.2.8. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

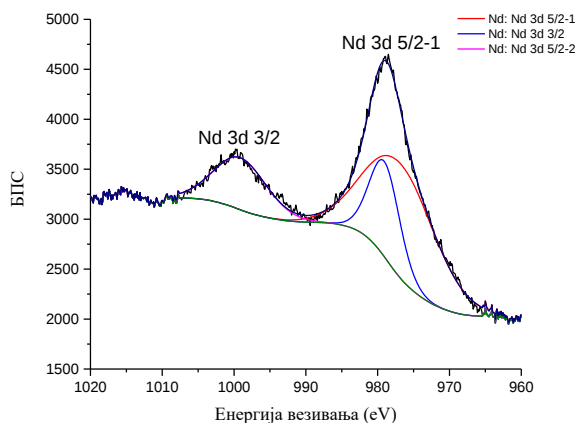
Слика 40а приказује прегледни спектар геополимера термички обрађеног на 300°C. Најдоминантнија спектрална линија припада кисеонику O 1s, док се веома изражени пикови за алуминијум Al 2p и силицијум Si 2p налазе на карактеристичним позицијама за ове елементе. Неодим се појављује на спектру при енергији везивања од око 1000 eV, где су његови пикови подељени на два доминантна, што је и очекивано. Веома је важно нагласити да је спектрална линија угљеника смањена или да не постоји. То значи да је термички обрађен геополимер без угљеника. У поређењу са термички необрађеним геополимерима, где је пик угљеника јасно видљив, угљеник након термичке обраде скоро потпуно напушта структуру и састав геополимера [138].



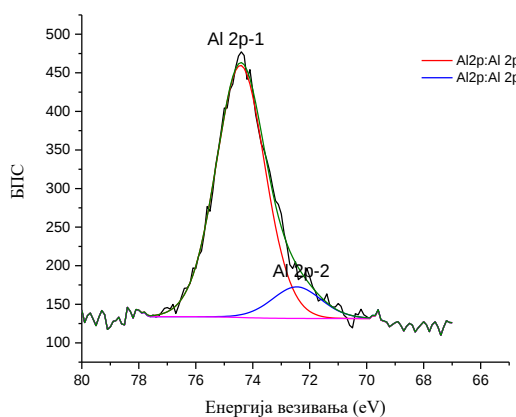
а)



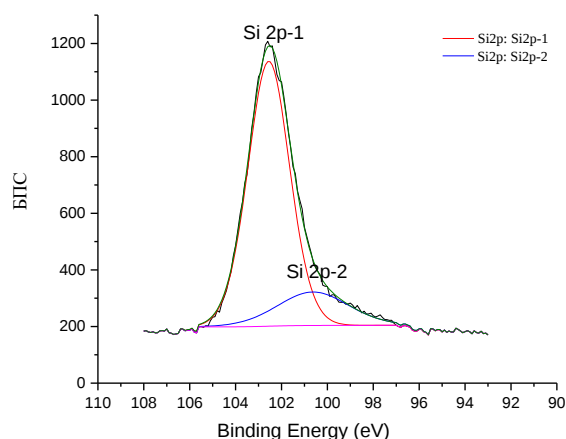
б)



в)



г)



д)

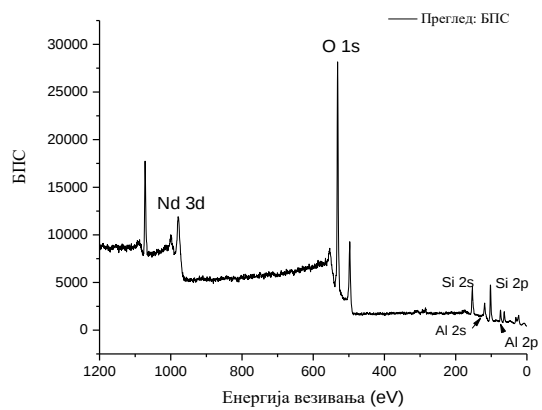
Слика 40. XPS анализа узорка S5 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Nd3d, г) Al2p, д) Si2p

XPS спектри високе резолуције Nd 3d, Al 2p и Si 2p линија, заједно са резултатима одговарајућих уклапања, приказани су на слици 40в–д, редом. Nd 3d линија је дублет позициониран на 979,1 eV и 1000,5 eV, који припада Nd 3d_{5/2} и Nd 3d_{3/2}, редом. Први и доминантнији допринос се може наћи при енергији везивања од 972,8 eV и 979,1 eV (Nd 3d_{5/2}) и може се приписати постојању равнотежне смеше Nd(OH)₃ + Nd₂O₃ као последица алкалне активације. Други допринос познат као сателитски пик даје спектралну линију на 995,1 eV и 1000,5 eV (Nd 3d_{3/2}) и може се приписати неизреагованом Nd₂O₃. После термичке обраде на најнижој температури долазимо до закључка да је количина изреагованог и неизреагованог Nd₂O₃ 2:1 [139].

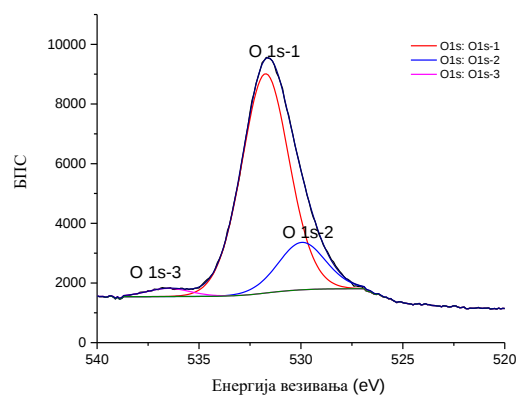
Слика 40г даје увид у дистрибуцију алуминијума и његово понашање након третмана на 300°C. Две доминантне спектралне линије, Al 2p-1 на 74,4 eV и Al 2p-2 на 72,5 eV, јасно су видљиве са графика. Доминантнији пик Al 2p-1 може се приписати чистом Al₂O₃, док се релативно мање изражен допринос Al 2p-2 односи на постојећу фазу непотпуно изреагованог алуминијума.

Детаљан спектар силицијума је приказан на слици 40д, где се силицијум понаша веома слично алуминијуму. Графикон јасно показује два доминантна доприноса Si 2p-1 на 102,9 eV и слабији допринос Si 2p-2 на 100,6 eV. Si 2p-1 пик на 102,9 eV може се приписати доминантној фази SiO₂ и Al₂OSiO₄. Други допринос Si 2p-2 на 100,6 eV одговара молекуларном сити (зеолит 3А) NaAl₂SiO₄ [138]. Термички обрађен геополимер на 300°C можемо упоредити са термички необрађеним и видети да нема значајних разлика у хемијском понашању, као ни у погледу новонасталих фаза.

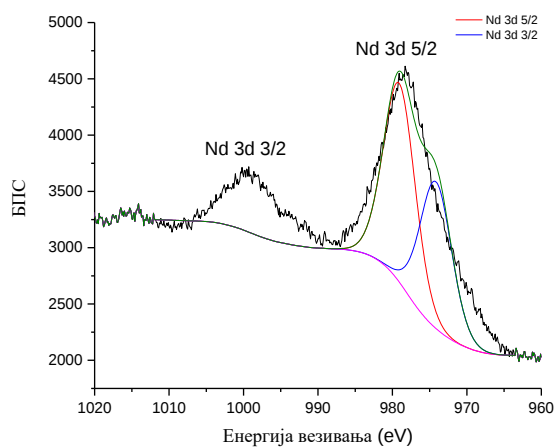
На слици 41а-д приказани су детаљни спектри неодам Nd 3d линије, алуминијум Al 2p линије и силицијум Si 2p линије узорка геополимера третираног на 600°C. Што се тиче неодама, позиције пикова, доприноса Nd 3d_{5/2} и Nd 3d_{3/2}, су остале непромењене. Однос доминантног и слабијег доприноса се није мењао са температуром, што говори о термичкој стабилности неодама и његовој инертности на повишеним температурама.



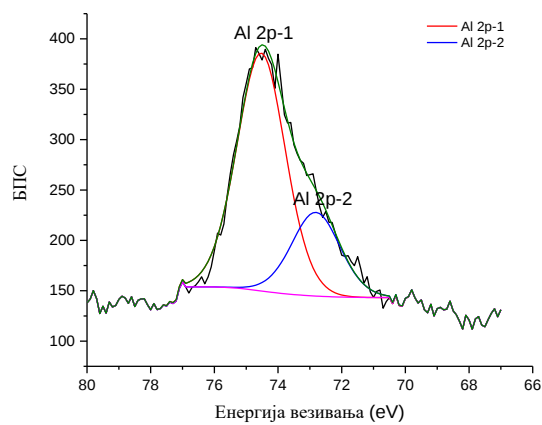
а)



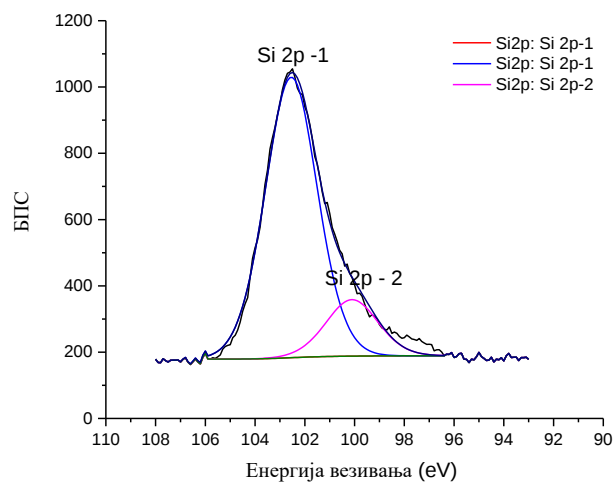
б)



в)



г)

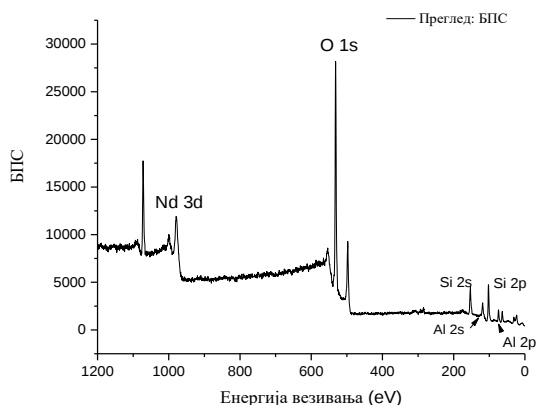


д)

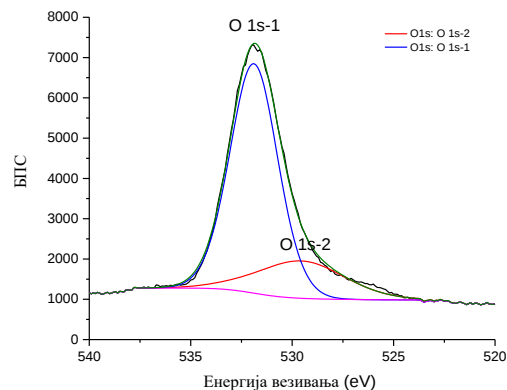
Слика 41. XPS анализа узорка S8 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Nd3d, г) Al2p, д) Si2p

Међутим, алуминијум у овом узорку показује потпуно другачије понашање. Допринос Al 2p-2 на 72,5 eV постаје све израженији и није тако мали као у случају третмана на 300°C. Доминантнији допринос Al 2p-1 на 74,4 eV остаје готово непромењен, што указује на стабилност равнотеже SiO_2 и Al_2OSiO_4 . Како се алуминијум и силицијум понашају слично у геополимеру, мање изражен допринос Si 2p-2 постао је израженији у смеси силицијум-диоксида, где је формирање аморфне фазе молекуларног сита и $\text{NaAl}_2\text{SiO}_4$ било фаворизовано са повећањем температуре третмана [140].

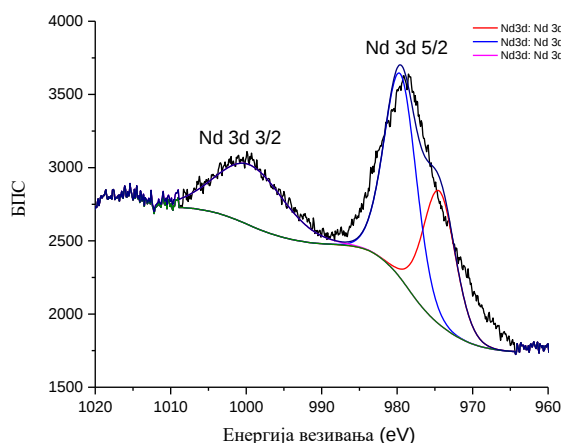
Слика 42а приказује прегледни спектар геополимера термички третираног на 900°C. Након термичке обраде геополимера на 900°C, може се закључити да неодим дефинитивно показује отпорност на повишене температуре. Положаји спектралних линија Nd 3d 5/2 и Nd 3d 3/2 остају потпуно исти као у претходним случајевима, слика 42в. Такође, однос површина испод врхова остаје непромењен. Баланс између $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и Nd_2O_3 фаза остаје скоро константан у читавом опсегу температура којима су узорци били изложени [139]. На овај начин неодим је потврдио своју улогу, јер се веома добро понаша на свим температурама и не утиче много на основни геополимерни композит.



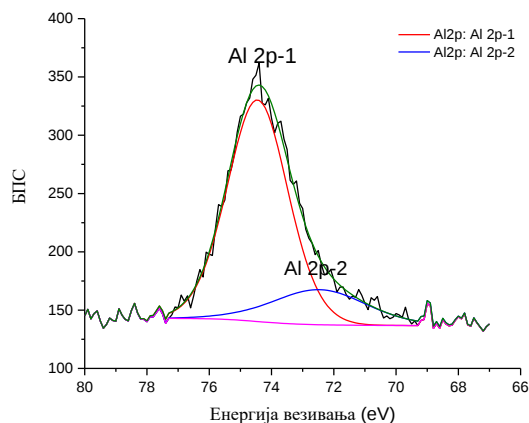
а)



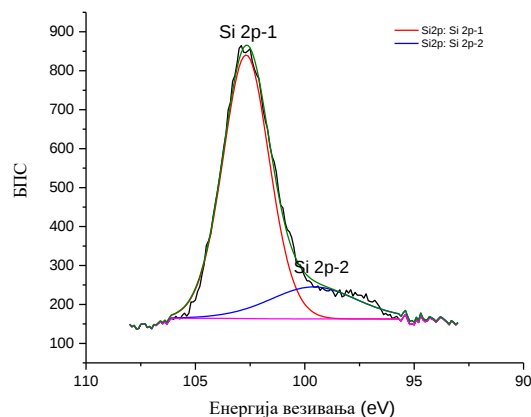
б)



в)



г)

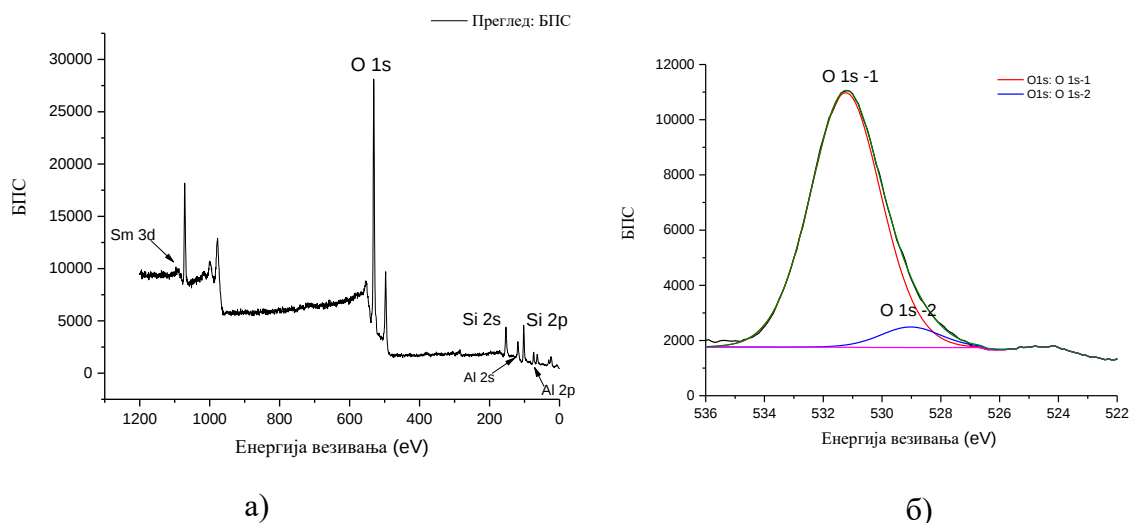


д)

Слика 42. XPS анализа узорка S10 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Nd3d, г) Al2p, д) Si2p

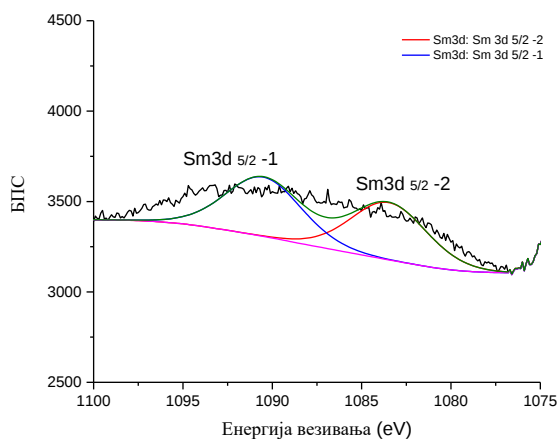
У случају термичке обраде на 900°C , алуминијум губи интензитет другог доприноса Al 2p-2 на 72,5 eV, при чему несумњиво долази до разлагања постојеће фазе непотпуно изреаговалог алуминијума. Ово доводи до закључка да ће очвршћавањем на високим температурама, реакција термичке декомпозиције бити фаворизована у правцу формирања најстабилније и доминантне фазе SiO_2 у облику кварца.

Слика 43а приказује прегледни спектар геополимера термички обрађеног на 300°C допираног са 5% Sm_2O_3 . Пик кисеоника се налази на стандардној вредности енергије између 531,3 eV и 535,8 eV и узет је као референтни пик са којим су анализирани остали доприноси. Такође, положаји спектралних линија Al 2p и Si 2p су очекивани и означени на слици 43а. У високоенергетском делу спектра, око 1000 eV, налази се спектрална линија самаријума, Sm 3d. Оно што је опет изузетно важно истаћи јесте да је спектрална линија угљеника потпуно или скоро потпуно нестала. Ово опет говори у прилог чињеници да термичком обрадом дефинитивно формирамо материјал без угљеника, без обзира на врсту допанса.

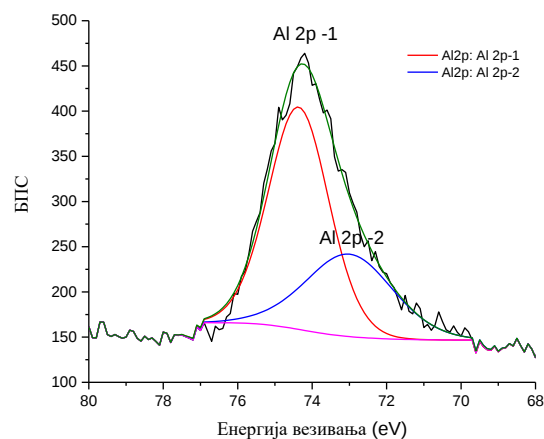


а)

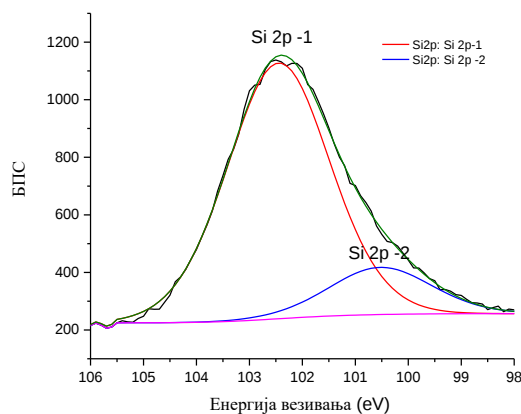
б)



в)



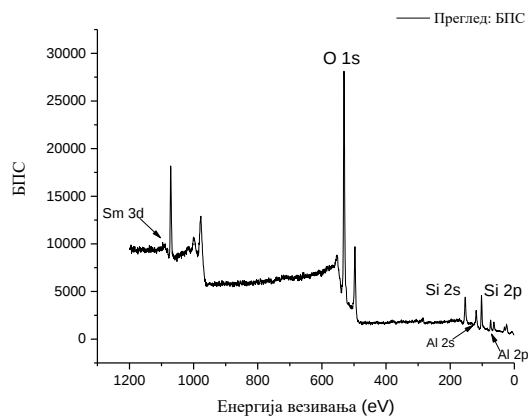
г)



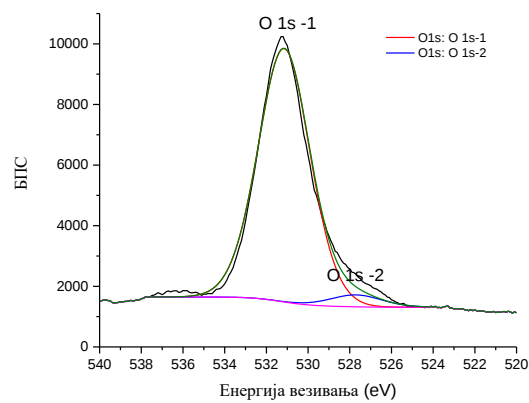
д)

Слика 43. XPS анализа узорка S12 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Sm3d, г) Al2p, д) Si2p

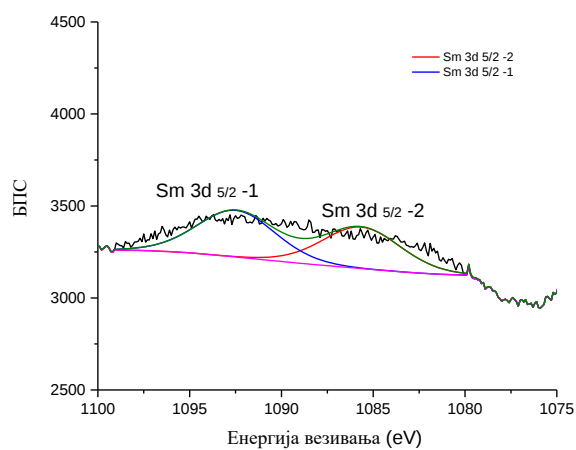
Присуство самаријума је потврђено и приказано на спектру, детаљно је анализирано на слици 43в. За потребе анализе узета је спектрална линија Sm 3d 5/2, која има два скоро идентична доприноса. Први допринос Sm 3d 5/2 -1 налази се на 1091,3 eV, док је други Sm 3d 5/2 -2 лоциран на 1083,8 eV. Пик при вишој вредности енергије везивања односи се на равнотежну смешу $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Sm}(\text{OH})_3$, док се онај на нижој вредности односи на почетни допанс Sm_2O_3 . У случају термичке обраде на 300°C, овај однос доприноса се не мења значајно. Чак и на вишим температурама, односи доприноса Sm 3d 5/2 -1 и Sm 3d 5/2 -2 се не мењају драстично, слика 44в. Само у случају највише температуре третмана на 900°C, постоји мали скок у интензитету доприноса Sm 3d 5/2 -2 на слици 45в. Ово указује на повећање количине чистог Sm_2O_3 у поређењу са равнотежном смешом. Можда је исправније рећи да на веома високим температурама равнотежна смеша нестаје, а реакција се фаворизује у правцу почетног формирања Sm_2O_3 . У завршној фази термичке обраде очекује се да ће доћи до потпуног распадања и нестанка самаријум-хидроксидне фазе. У саставу геополимера свакако остаје термодинамички стабилнија оксидна фаза, Sm_2O_3 .



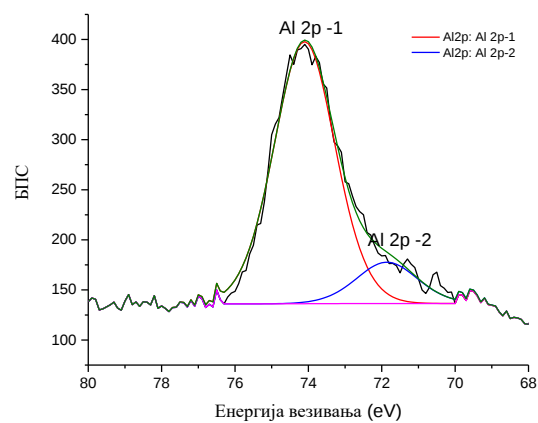
а)



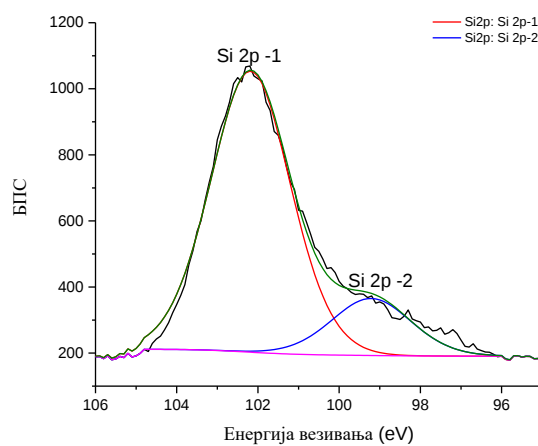
б)



в)



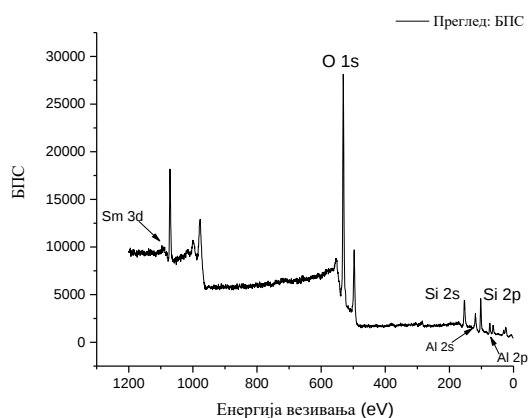
г)



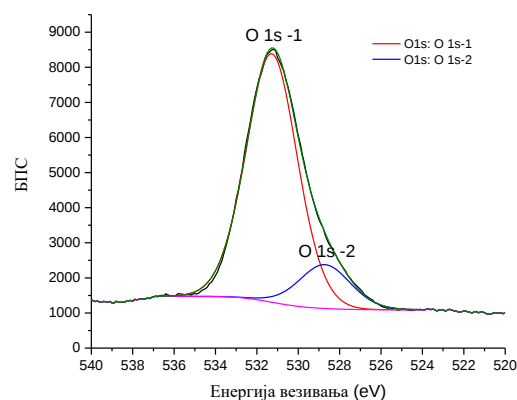
д)

Слика 44. XPS анализа узорка S14 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Sm3d, г) Al2p, д) Si2p

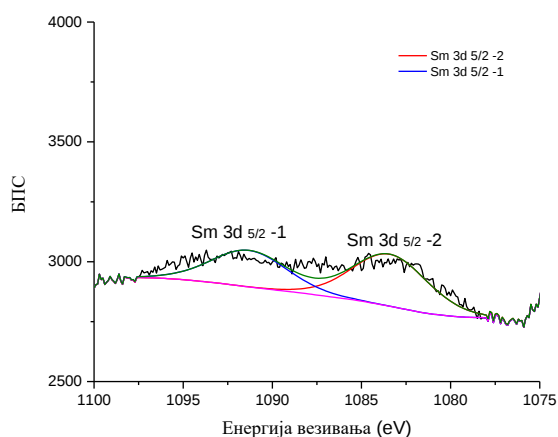
У случају алуминијума и силицијума са великом сигурношћу се може рећи да су спектри готово идентични узорцима допираним неодимом. Al 2p и Si 2p спектралне линије геополимера допираним неодимом на 300°C, слика 41г и 41д, показују очекивани тренд понашања мање израженог доприноса Al 2p -2 и Si 2p -2. Са порастом температуре на 600°C, слика 44г и 44д, долази до благог смањења доприноса линија Al 2p -2 и Si 2p -2, док на максималној температури од 900°C, слика 45г и 45д, долази до већег смањења у може се уочити интензитет ових спектралних линија. Објашњење за овај тренд је веома слично оном у случају неодима. Може се закључити да допанси као што су неодим и самаријум показују велику инертност у погледу реаговања са геополимером као и са његовим међуфазама у процесу алкалне активације и током термичке обраде.



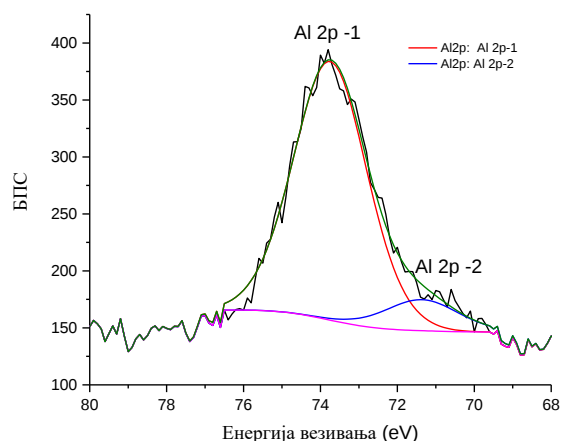
а)



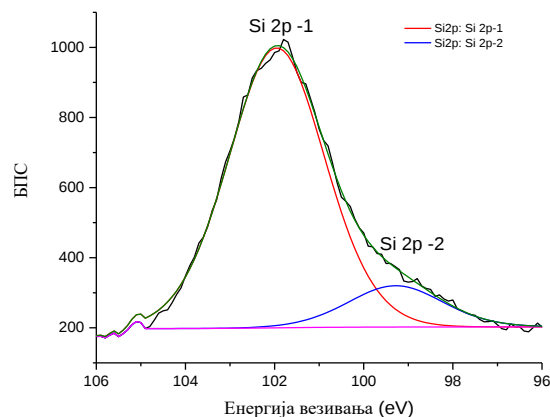
б)



в)



г)



д)

Слика 45. XPS анализа узорка S16 а) прегледни спектар, б) O1s, в) Sm3d, г) Al2p, д) Si2p

Даљом анализом нумеричких података добијених XPS методом, израчунати су атомски проценти (ат%) за силицијум и алуминијум, као и њихова промена у зависности од температуре термичке обраде, табеле 21 и 22. Табела 21 показује промену атомских процената са температуром за геополимер допиран неодимом. Одмах се може уочити одређена правилност, јер се количина алуминијума смањује са температуром од 10,06 ат% до 8,43 ат%. У случају силицијума јавља се потпуно супротан тренд понашања. Атомски проценти силицијума се повећавају са 20,78 ат% на 22,39 ат%. Ако се мало пажљивије погледа разлика, види се да је смањење количине алуминијума Al 2p 1,63 ат%, док је повећање Si 2p 1,61 ат%.

Табела 21. Атомски проценти алуминијума и силицијума у термички третираним узорцима у које је уграђен Nd₂O₃, добијени XPS анализом

S6	ат%	S8	ат%	S10	ат%
Al2p	10,06	Al2p	8,77	Al2p	8,43
Si2p	20,78	Si2p	21,45	Si2p	22,39

Табела 22. Атомски проценти (ат%) алуминијума и силицијума у термички третираним узорцима у које је уграђен Sm₂O₃, добијени XPS анализом

S12	ат%	S14	ат%	S16	ат%
Al2p	9,49	Al2p	8,92	Al2p	9,15
Si2p	20,08	Si2p	20,82	Si2p	21,51

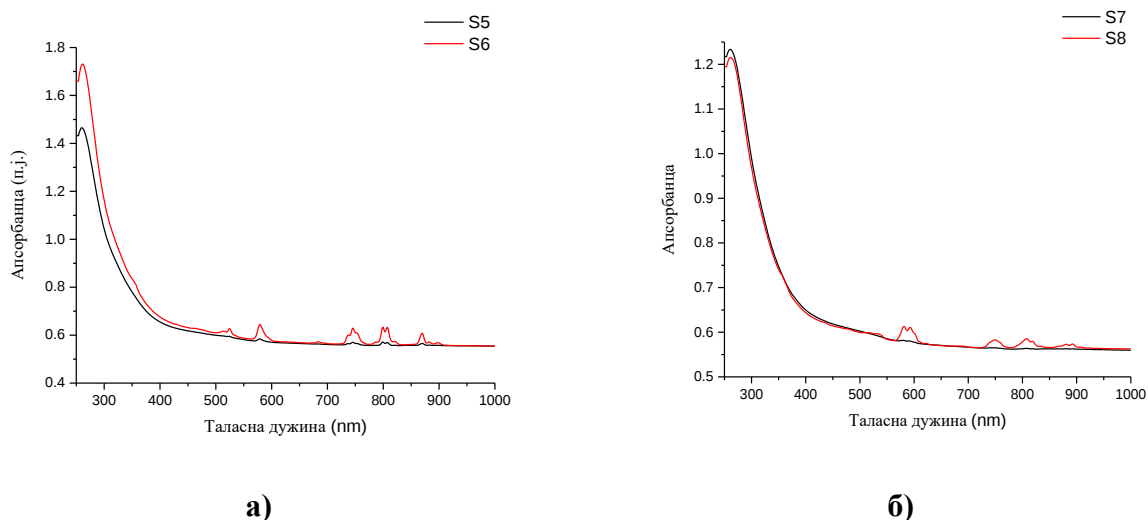
У случају геополимера у који је уграђен самаријум, дешава се нешто слично, али не и идентично. Атомски проценти алуминијума се не мењају континуирано, али се на крају може приметити општи тренд смањења, табела 22. Највеће смањење количине алуминијума се дешава на 600°C, али и након максималне температуре количина Al 2p остаје смањена за 0,34 ат%. Максимална разлика у овом случају је 0,57 ат%. Понашање Si 2p је идентично оном код

узорка у који је уграђен неодим, приметно је константно повећање атомских процената са повећањем температуре. Максимална разлика у атомским процентима за овај узорак је 1,43 ат%. На основу добијених података о атомским процентима из XPS анализе, може се рећи да са повећањем температуре термичке обраде, укупна количина Al 2p опада, а укупна количина Si 2p расте. Када се упореде узорци у које је уграђен самаријум, дефинитивно се може закључити да су процентуалне разлике смањене у односу на узорке у које је уграђен неодим. Неодим вероватно није утицао на топлотне губитке Al једињења у геополимеру, док је самаријум донекле термички стабилизовао нестабилнију Al фазу и смањио укупне губитке чак и у случају силицијумске стабилније фазе [140].

4.2.9. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија

График на слици 46а приказује UV/Vis спектар термички обрађених геополимера на температури од 300°C, узорак S5 и узорак S6. На слици 46б приказани су термички обрађени узорци геополимера на температури од 600°C, узорак S7 и узорак S8. Сви узорци су снимљени у опсегу од 200 nm до 1000 nm. Код узорака који су термички третирани на 900°C долази до рекристализације и јавља се потпуно одсуство адсорпције, те из тог разлога нису приказани UV/Vis спектри тих узорака.

На првом графику, слика 46а, апсорбанца је 1,45 за S5, на таласној дужини од 260 nm, и ова апсорбанца се може приписати структури синтетисаних геополимера. Такође су приметни веома мали пикови на 580 nm, 745 nm, 803 nm и 871 nm, који се приписују Nd^{3+} који је уграђен у узорке геополимера [141]. Ови пикови се губе у узорку који је термички обрађен на 600°C, слика 46б, претпоставка је да дифузија током термичке обраде на температурама изнад 300°C мења термодинамику Nd^{3+} . Такође, са порастом температуре на 600°C током термичке обраде, апсорбанција опада на 1,25 за S7 јер се структура геополимера мења, што је видљиво на SEM анализи, где се може видети да се поре шире и настају пукотине у поликристалним зрнима.

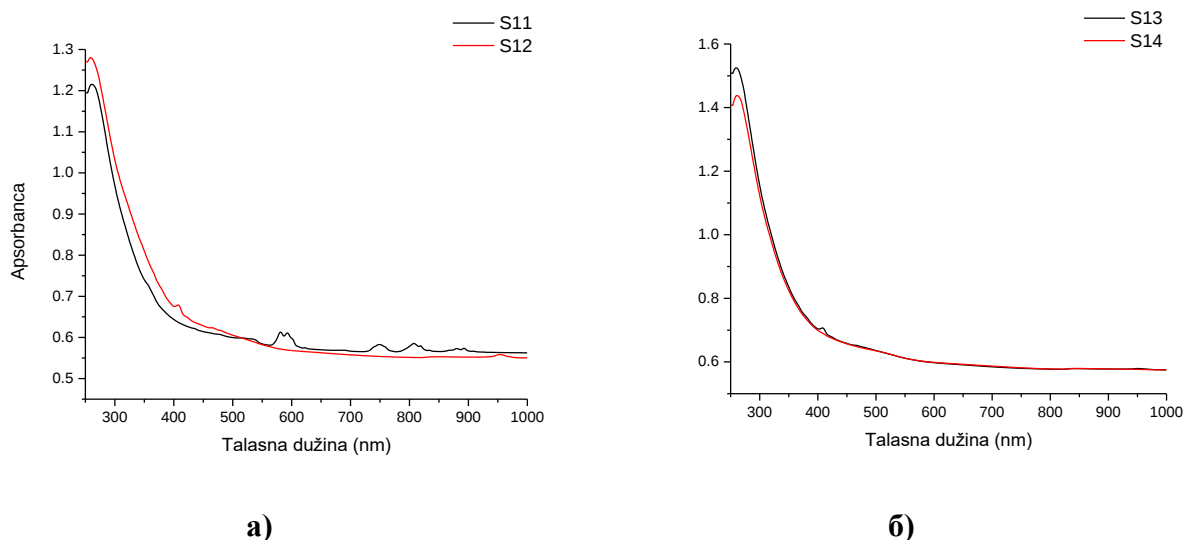


Слика 46. UV/Vis спектар узорака а) S5 и S6 б) S7 и S8

Код узорака у које је уграђено 5% Nd_2O_3 у поређењу са узорцима у које је уграђено 1% Nd_2O_3 , примећује се велика разлика у изгледу UV/Vis спектра. Апсорбанца за узорак третиран на 300°C је 1,7, што се може приписати Al_2O_3 и утицају неодима на структуру геополимера.

Траке се појављују на 528 nm, 579 nm, 745 nm, 803 nm и 869 nm, апсорбанца је много нижа, а приписује се јону Nd^{3+} у термички обрађеном геополимеру [142]. Код оба узорка у које је уграђено по 5% Nd_2O_3 , као и код узорка у које је уграђено по 1% Nd_2O_3 , који су термички обрађени на 600°C, није дошло до потпуног нестанка трака на нешто већим таласним дужинама, па су видљиве траке на 589 nm, 749 nm, 809 nm и 891 nm, што се такође приписује јону Nd^{3+} [142].

На слици 47а и 47б су приказани графици узорака у које је уграђен самаријум(III)-оксид и који су термички третирани на 300°C и 600°C. Узорци S11 и S12 су термички третирани на 300°C, слика 47а, док су узорци S13 и S14 термички третирани на 600°C, слика 47б.



Слика 47. UV/Vis спектар узорака а) S11 и S12 б) S13 и S14

Након термичког третмана на 300°C, слика 47а, се примећују апсорпционе траке на ~400–900 nm које се могу приписати Sm_2O_3 мезопорама и показују добар капацитет апсорпције UV светла у односу на основне узорке [143]. После термичке обраде узорака на 600°C, слика 47б, нестају апсорпционе траке на вишим таласним дужинама. Применом овако високе температуре може доћи до промена у електронској структури материјала, укључујући промене у енергетским нивоима електронских орбитала и то може утицати на апсорпционе траке. Такође, агрегација честица доводи до промене у апсорпционим тракама, што се на микрографијама може приметити да долази до агрегације кристалних зрна и настанка пора и то може утицати на начин какко се апсорбује светло унутар материјала.

5. Примена

Геополимери на бази метакаолина налазе широку примену у грађевинској индустрији због своје високе механичке отпорности, хемијске стабилности и еколошке прихватљивости. Одређивање термалне кондуктивности геополимера је кључно јер они често служе као изолациони материјали у грађевинарству [144]. Ниска термална кондуктивност омогућава бољу енергетску ефикасност зграда, смањујући потребу за додатним системима за грејање и хлађење [145]. Поред тога, одређивање акустичних својстава геополимера је важно јер материјали са добрим звучним изолационим својствима побољшавају комфор и приватност унутар зграда, што је посебно значајно у густо насељеним урбаним срединама [146]. Ова својства чине геополимере атрактивним за примену у модерном грађевинарству. Геополимери су најчешће намењени за примену у условима где термални третман није присутан, као што су зидови зграда или изолациони материјали. Мерење топлотне проводљивости термички третираних узорака може дати резултате који нису применљиви на реалне услове у којима ће материјал бити коришћен, те је из тог разлога одређена термална кондуктивност основних узорака.

5.1. Топлотна проводљивост

Анализом топлотне проводљивости утврђено је да узорак S1 има топлотну проводљивост од 0,35 W/mK, док узорак S2 има већу вредност од 0,82 W/mK. Тренд повећања топлотне проводљивости се јавља и код узорака S3 и S4, узорак S4 има већу вредност термалне проводљивости, 0,69 W/mK, од узорка S3, 0,41 W/mK. Вредности топлотне проводљивости су приказане у табели 23. У циљу бољег разумевања вредности топлотне проводљивости резултати су упоређени са подацима из литературе, литературни подаци за опсег топлотне проводљивости за обичан цемент и лаки бетон је између 0,4 и 2,5 W/mK [147].

Табела 23. Вредности топлотне проводљивости узорака S1, S2, S3 и S4

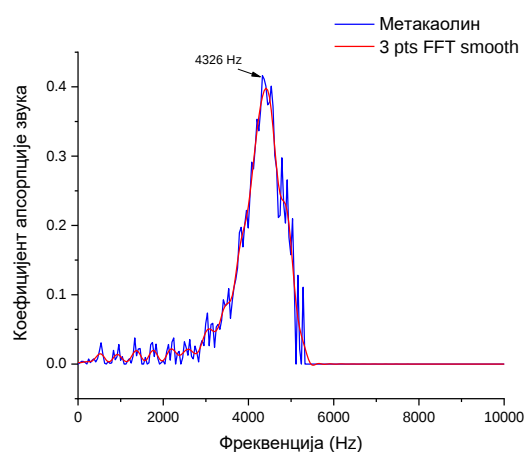
Узорак	Топлотна проводљивост (W/mK)
S ₁	0,35
S ₂	0,82
S ₃	0,41
S ₄	0,69

Вредности синтетисаног материјала спадају у овај опсег. Специфичне вредности сугеришу да је алуминосиликатна матрица вероватно прилично порозна, што доводи до ниже топлотне проводљивости услед вибрација у алуминосиликатној матрици. Већа концентрација оксида неодима и самаријума у узорцима S2 и S4 доводи до повећања вредности топлотне проводљивости. Разлика у топлотној проводљивости између узорака указује да додатак оксида неодима и самаријума има значајан утицај на способност материјала да проводи топлоту. Такође, повећање вредности термалне кондуктивности сугерише то да присуство оксида неодима и самаријума утиче на структуру материјала. Топлотна проводљивост је важно својство за материјале који се могу користити у топлотној изолацији, електронским подлогама или било којој примени где је пренос топлоте критичан. Нижа топлотна проводљивост сугерише да би ти материјали могли бити погоднији за сврхе изолације, док би узорци са вишом проводљивошћу, могли да нађу употребу у апликацијама где је пожељан неки пренос топлоте.

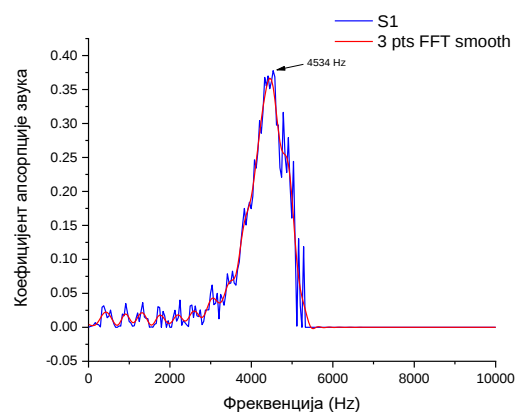
5.2. Коефицијент апсорпције звука основних узорака

Да би се проверила акустична својства синтетисаног материјала одређен је коефицијент апсорпције звука за синтетисани материјал, приказано на слици 48 а-д . На основу свих графика се може закључити да узорци апсорбују звук на високим фреквенцијама 4000-6000 Hz. Високе фреквенције у овом опсегу су карактеристичне за буку која потиче из импулсивних извора [148]. Ниже фреквенције испод 2000 Hz одговарају шуму саобраћајне буке, док фреквенције од 2300 до 4500 Hz одговарају високим музичким тоновима, односно гласовима оперских певача [149]. Апсорпција високих фреквенција је у складу са отвореном порозношћу која се налази у табели 2 и која је одређена помоћу Архимедове методе. До снижавања коефицијента апсорпције звука долази код узорака који су допирани оксидима ретких земаља, то је такође у складу са отвореном порозношћу и са SEM микрографијама.

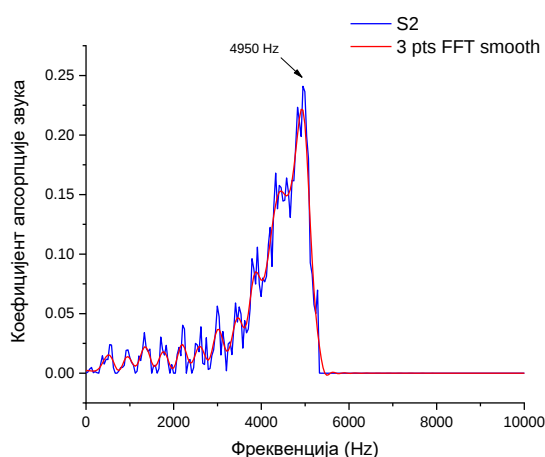
За анализу идентификацију тренда апсорпције високофреквентног шума коришћена је FFT (Fast Fourier Transform) анализа са 3 тачке, представљено је на графицима црвеном линијом. Ова анализа је корисна за анализу општег понашања материјала и потврђује облике пикова који су добијени из сирових података (плава линија). Резултати основних узорака су представљени на слици 48.



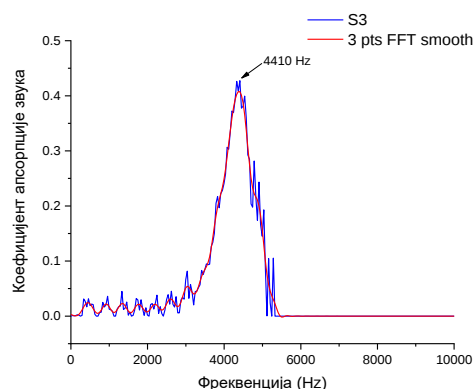
а)



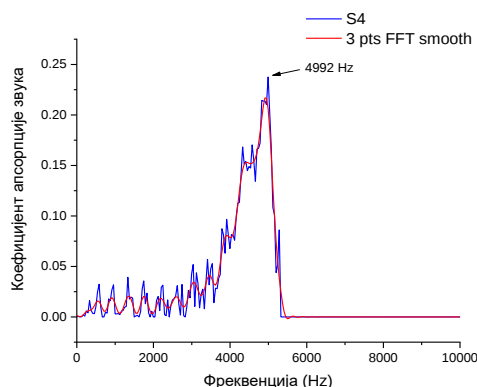
б)



в)



г)



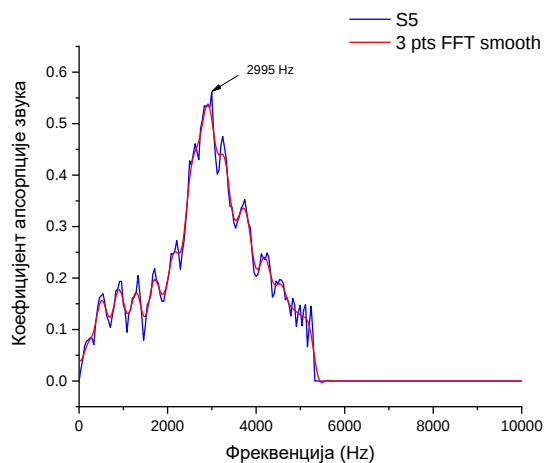
д)

Слика 48. Коефицијент апсорпције звука а) метаколин б) S1 в) S2 г) S3 и д) S4

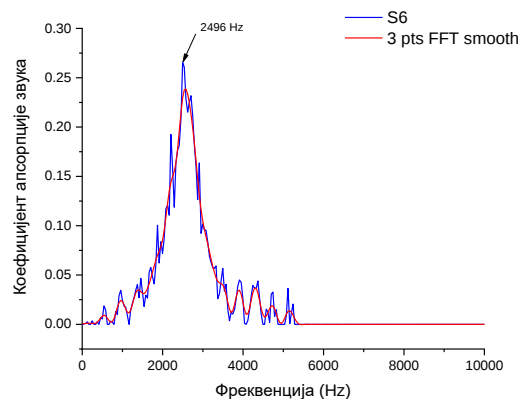
Анализом графика са слике 48 а-д, који приказују резултате коефицијента апсорпције звука ААМ, са различитим процентима неодим/самаријум-оксида, уочава се тренд сличног облика криве на свим графицима. Јавља се изразити пик апсорпције у високом фреквенционом опсегу и указује на то да материјал апсорбује звучну енергију на одређеним фреквенцијама што је типично за порозне материјале. На графику за метаколин, слика 48а, се може видети да се врх пика апсорпције налази на 4326 Hz, док коефицијент апсорпције звука износи 0,41 и представља релативно висок ниво апсорпције. За узорак S1, слика 48б, врх пика апсорпције се налази на фреквенцији од 4534 Hz, а коефицијент апсорпције звука износи 0,37. Узорак S1 показује сличан ниво апсорпције као метаколин. На фреквенцији од 4950 Hz узорак S2, слика 48в, показује нешто нижу вредност коефицијента апсорпције и износи 0,24. Опсег пика је нешто шири у односу на пик метаколина и узорка S1 и указује на ефикаснију апсорпцију у ширем фреквенционом опсегу. Коефицијент апсорпције звука 0,42 на фреквенцији од 4410 Hz припада узорку S3, слика 48г. Узорак S4, слика 48д, апсорбује звучну енергију на фреквенцији од 4992 Hz са коефицијентом апсорпције звука од 0,23. Уочава се тренд померања врхова апсорпционих пикова према вишим фреквенцијама, што указује на то да адитиви утичу на промену резонантне фреквенције материјала. Ова померања такође могу бити и последица промене у густини и порозности материјала услед уграђивања оксида. Резултати акустичких мерења су у складу са добијеним резултатима за густину и отворену порозност материјала.

5.3. Коефицијент апсорпције звука термички третираних узорака

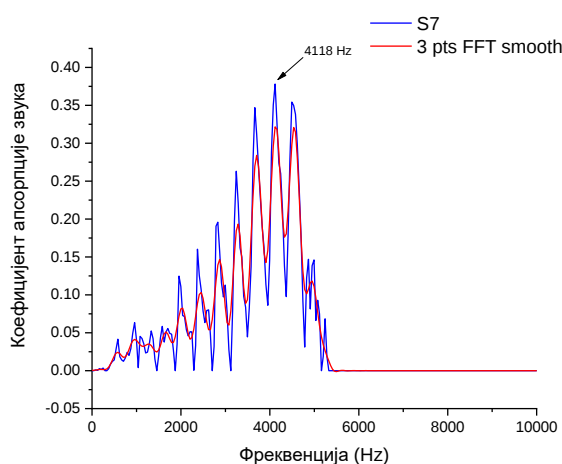
Сваки узорак има највиши и најинтензивнији пик на фреквенцији где је апсорпција звука највећа и та фреквенција је значајна јер указује на најефикаснију тачку апсорпције звука за анализирани материјал. Коефицијент апсорпције звука је мера енергије звука апсорбованог од стране материјала на одређеној фреквенцији. Што је виши коефицијент апсорпције звука то указује на бољу апсорпцију звука од стране материјала, слика 49 а-ђ.



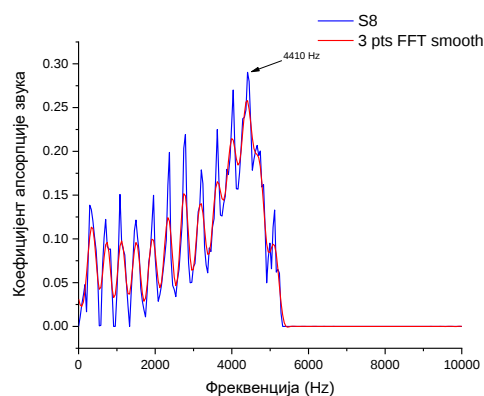
а)



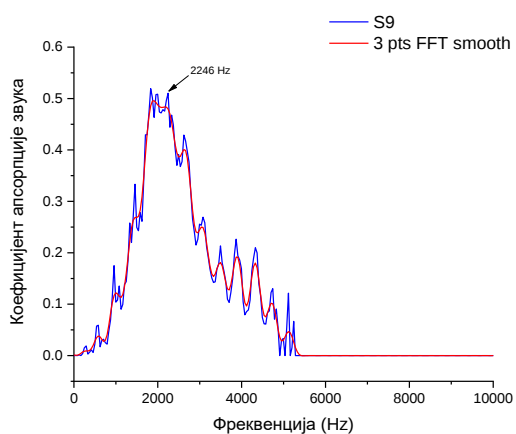
б)



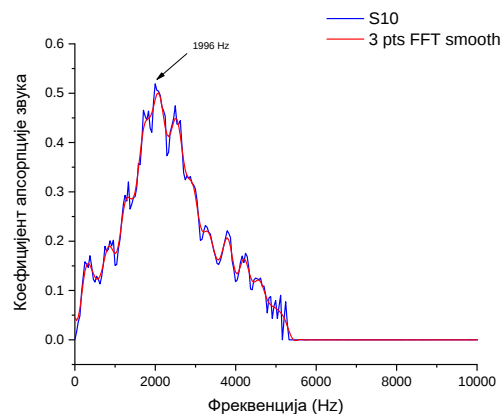
в)



г)



д)



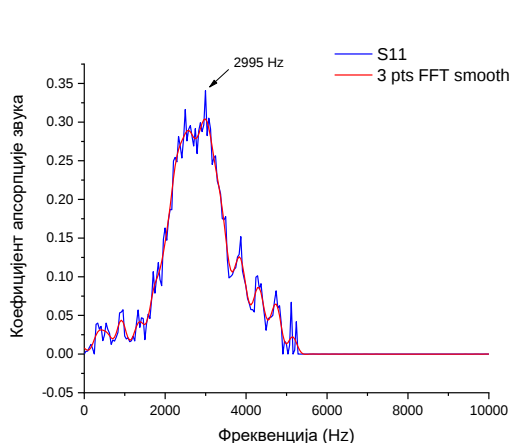
ђ)

Слика 49. Коефицијент апсорпције звука а) S5 б) S6 в) S7 г) S8, д) S9 и ђ) S10

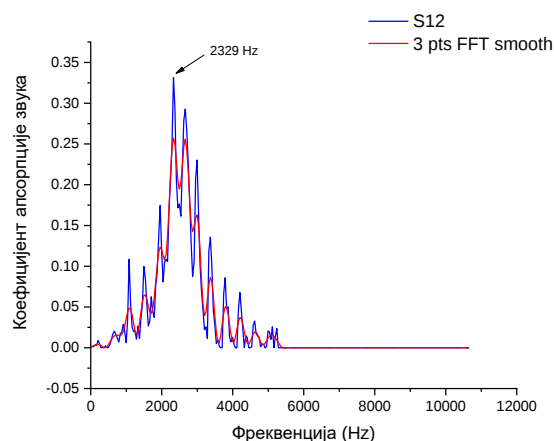
Када упоређујемо узорке S5 и S6, слика 49а и 49б, као и S9 и S10, слика 49д и 49ђ, примећује се да повећање концентрације неодим-оксида са 1% на 5% генерално доводи до смањења фреквенције на којој је коефицијент апсорпције звука највиши. Међутим, овај тренд не утиче

свуда једнако на коефицијент апсорпције звука. У случају узорак S5 и S6 приметно је да је коефицијент апсорпције звука већи при нижој концентрацији неодим-оксида, док код узорак S9 и S10 коефицијент апсорпције звука остаје непромењен без обзира на концентрацију. Из овога се може закључити да повећање концентрације неодим-оксида утиче на пик фреквенције, али њен утицај на коефицијент апсорпције звука варира у зависности од температуре. Такође се уочава тренд широк опсега фреквенционих пикова у односу на основне узорке. Код узорак S7 и S8, слика 49в и 49г, долази до одступања тренда у односу на остала четири узорка, и јавља се пик на вишим фреквенцијама, али са нижим коефицијентом апсорпције звука. На основу анализе ових узорак показано је да додатак Nd_2O_3 и термички третман ком је изложен материјал имају значајан утицај на способност материјала да апсорбује звук. Док концентрација Nd_2O_3 примарно одређује на којој ће фреквенцији доћи до највеће апсорпције звука, процес термичког третмана утиче не само на фреквенцију, већ и на коефицијент апсорпције звука, мада на сложен и не увек предвидив начин.

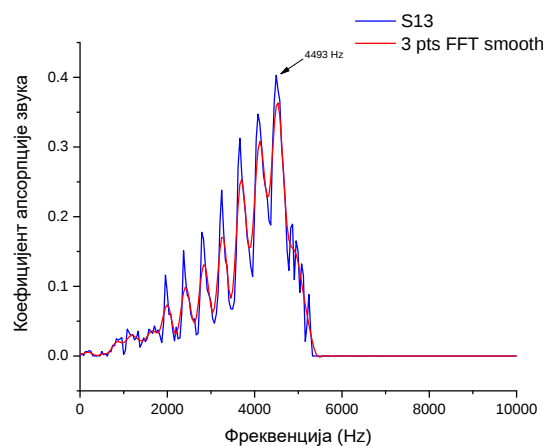
На слици 50 а-ђ су приказани резултати коефицијента апсорпције звука за узорке у које је уграђен Sm_2O_3 . Када погледамо узорке S11 и S12, слика 50а и 50б, који су термички третиран на температури од 300°C , примећује се занимљив тренд у вези са апсорпцијом звука. Узорак S11, показује да се најјача апсорпција звука дешава на фреквенцији од 2995 Hz, са веома високим коефицијентом апсорпције звука вредности 0,56. С друге стране, узорак S12 има пик апсорпције на нижој фреквенцији, око 2496 Hz, са доста нижим коефицијентом апсорпције звука чија је вредност 0,26. Овај тренд сугерише да повећање концентрације Sm_2O_3 доводи до смањења фреквенције на којој је апсорпција звука најефикаснија.



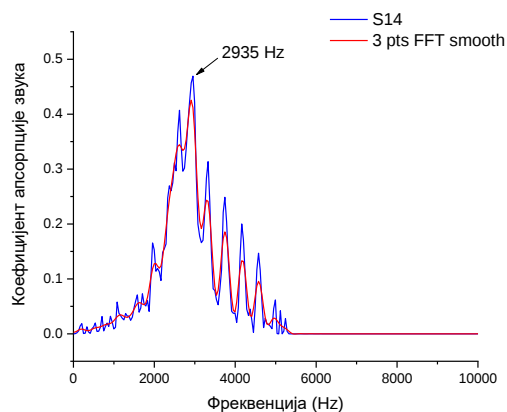
а)



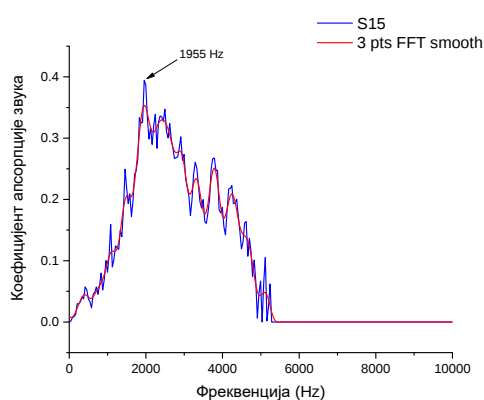
б)



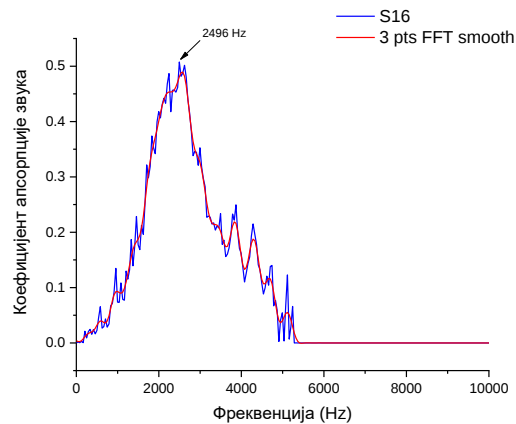
в)



г)



д)



ђ)

Слика 50. Коефицијент апсорпције звука а) S11 б) S12 в) S13 г) S14, д) S15 и ђ) S16

За узорак S13, слика 50в, најјача апсорпција звука се дешава на фреквенцији од 4493 Hz, са коефицијентом апсорпције звука од 0,40. Док за узорак S14, слика 50г, најјача апсорпција звука се дешава на фреквенцији од 2953 Hz и резултира вишим коефицијентом апсорпције звука од 0,46. Међутим, интересно је приметити да су оба пика на вишим фреквенцијама у односу на узорке који су третирани на нижој температури од 300°C, што указује на значајан утицај температуре термичког третмана на акустичке карактеристике материјала.

При анализи узорака S15 и S16, слика 50д и 50ђ, који су подвргнути термичком третману на 900°C, може се приметити занимљив обрт. Узорак S15 има најинтензивнији пик на фреквенцији од 1995 Hz, са коефицијентом апсорпције звука од 0,39, док се код узорка S16 најинтензивнији пик јавља на фреквенцији од 2496 Hz и коефицијент апсорпције звука износи 0,50. Овакво понашање материјала при повећању температуре термичког третмана и концентрације Sm_2O_3 одступа од очекиваног тренда смањења. Ово указује на то да високе температуре третмана могу изазвати комплексне промене у материјалу, које се одражавају на његова акустична својства на неочекиване начине.

Анализирани графици откривају занимљиве могућности коришћења ових материјала као акустичних изолатора, нарочито за апсорпцију звука на одређеним фреквенцијама. Посебно материјали који показују висок коефицијент апсорпције звука близу фреквенција типичних за оперско певање и људски говор, могли би бити изузетно корисни за смањење буке у

просторима где је то потребно, као што су концертне сале, канцеларије или конференцијске сале.

6. Закључак

Предмет истраживања ове докторске дисертације је испитивање термо-акустичних својстава алкално активираних алуминосиликатних материјала у које су уграђени неодим(III)-оксид и самаријум(III)-оксид, као и физичко-хемијска карактеризација синтетисаних материјала. Комплетна физичко-хемијска карактеризација синтетисаних материјала је урађена користећи следеће методе: XRF, гама спектрометријска анализа, XRPD, DRIFT, SEM, TEM-EDS, XPS, UV-Vis, PBDS. Такође је одређен коефицијент апсорпције звука, као и густина материјала која је одређена помоћу Архимедове методе.

Као резултат анализа на основу истраживања у овој докторској дисертацији извучени су општи закључци:

- ✚ **Архимедовом методом** је одређена густина и отворена порозност, резултати су показали да сви основни узорци имају сличну густину и отворену порозност, али са благим падом вредности за густину код узорка S4 и благим повећањем отворене порозности. Код термички третираних узорака је дошло до очекиваних резултата, вредности за густину се смањују са повећањем температуре термичког третмана, док се отворена порозност повећава, са неким благим одступањима.
- ✚ **XRF** анализом је одређен хемијски састав синтетисаних материјала. У хемијском саставу најдоминантнији су били SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , збир ових оксида за сваки узорак је прелазео 70%, самим тим је доказано да материјали имају добру пуцоланску активност и погодни су за коришћење у грађевинарству.
- ✚ **Гама спектрометријском анализом** и проценом радиолошког ризика по здравље, може се закључити да су ови материјали, са радиолошког аспекта, погодни за примену у грађевинарству. Такође је потврђено одсуство вештачког радионуклида ^{137}Cs , што је веома погодно за примену ових материјала у грађевинарству.
- ✚ **XRPD** анализом је утврђен минералoшки састав који је поред аморфне фазе показао и присуство кристалне фазе. Најдоминантнија кристална фаза је кварц, али се поред њега јавља и албит. Такође је показано да се повећањем температуре термичког третмана повећава удео кристалне фазе и да долази до настанка нових једињења као што су $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
- ✚ **DRIFT** анализом је потврђена уградња Nd_2O_3 и Sm_2O_3 , на шта су указали пикови на око 3600 cm^{-1} . Присуство пикова за адсорпцију CO_2 указује на апсорпцију атмосферског CO_2 . Термички третман је узроковао померање таласних бројева и промену у интензитету апсорпционих трака, што је у складу са структурним променама и кристализацијом, што је показано и **XRPD** анализом.
- ✚ **SEM** анализом је дат увид у порозност и изглед синтетисаних узорака. Утврђено је да термичким третманом долази до стварања већег процента пора, што је у складу са отвореном порозношћу. Такође **EDS** методом је потврђена уградња оксида неодима и самаријума.

- ✚ **TEM-EDS** анализа је потврдила успешну уградњу оксида неодима и самаријума. Присуство ових оксида је потврђено кроз **EDS** спектре који показују карактеристичне пикове за Nd и Sm.
- ✚ **XPS** анализом је такође потврђено присуство неодима и самаријума, са различитим хемијским окружењима и оксидационим стањима, што указује на њихову успешну уградњу у алуминосиликатну матрицу. Неодим и самаријум су показали стабилност током термичког третмана са доминантним присуством у оксидној форми након термичког третмана. Присуство Al-O и Si-O је приказано на спектрима, што указује на стабилну алуминосиликатну матрицу. Термички третман је довео до промене интензитета и положаја пикова, што указује на промене у хемијским окружењима неодима и самаријума, као и на формирање нових једињења, што је у складу са **XRPD** анализом.
- ✚ **UV-Vis** спектри показују присуство и потврђују уградњу Nd³⁺ и Sm³⁺ у алуминосиликатну матрицу. Основни узорци су показали стабилна оптичка својства са константним апсорпционим кривама, док термички третирану узорци показују промене у апсорпционим тракама, што указује на промене у структури.
- ✚ Вредности **топлотне проводљивости** су у опсегу од 0.35 до 0.82 W/mK, што указује на релативно ниску топлотну проводљивост. Ове вредности топлотне проводљивости су у складу са отвореном порозношћу. Због ниске вредности топлотне проводљивости основни узорци би могли бити погодни за примене у изолацији.
- ✚ Основни узорци показују добру апсорпцију звука на високим фреквенцијама, док термички третирану показују варијације у коефицијенту апсорпције звука и фреквенцијама апсорпције.

Након поређења свих анализа, основне узорке би требало издвојити због својих оптималних карактеристика. Основни узорци су показали одговарајуће (ниске) вредности топлотне проводљивости, што је кључна карактеристика за термоизолационе материјале и осигурава боље изолационе способности. Архимедовом методом је одређена отворена порозност, која такође погодује формирању изолационог материјала. Такође, основни узорци су показали добра радиолошка својства, за разлику од термички третираних узорака код којих се јављају одступања која можда не би била погодна по човека. Главни разлог због ког се издвајају основни узорци је тај што нису подвргнути термичком стресу који може довести до пукотина и других структурних оштећења, што осигурава већи структурни интегритет и дуготрајност материјала. Производња основних узорака је економичнија и мање комплексна у поређењу са термички третираним узорцима, што је значајно за примену у индустрији.

Може се рећи да је циљ ове докторске дисертације остварен на основу свих прикупљених и експериментално добијених резултата.

- Испитани су ефекти уградње Nd₂O₃ и Sm₂O₃ у алуминосиликатну матрицу
- Основни узорци показују добра својства топлотне проводљивости, коефицијента апсорпције звука и задовољавајућа радиолошка својства.

- Термички третирани узорци су показали повећану порозност, самим тим и добре вредности коефицијента апсорпције звука, што је и очекивано, али код неких узорака долази до повећања вредности одређених радионуклида.
- Успешно је синтетисан алуминосиликатни материјал у који је уграђен Nd_2O_3 и Sm_2O_3 и на тај начин је доказана могућност да се „заробе“ у алуминосиликатну матрицу токсични/ радиоактивни елементи

Остварени резултати ове докторске дисертације доказују да уградња неодим(III)- оксида и самаријум(III)- оксида отвара нове могућности за производњу термо-акустично изолационих материјала, чиме пружа значајан допринос развоју иновативних и одрживих материјала са широком применом у различитим индустријским секторима.

7. Литература

1. Kljajević, Lj., Nenadović, M., Ivanović, M., Bučevac, D., Mirković, M., Mladenović Nikolić, N., Nenadović, S. Heat Treatment of Geopolymer Samples Obtained by Varying Concentration of Sodium Hydroxide as Constituent of Alkali Activator. *Gels*, 2022, 8(6), 333. <https://doi.org/10.3390/gels8060333>
2. Song, H., Wei, L., Ji, Y., Cao, L., Cheng, F. Heavy metal fixing and heat resistance abilities of coal fly ash-waste glass based geopolymers by hydrothermal hot pressing. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(6), 1487-1492. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.013>
3. Bakharev, T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and concrete Research*, 2006, 36(6), 1134-1147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.022>
4. Wang, H., Li, H., Wang, Y., Yan, F. Preparation of macroporous ceramic from metakaolinite-based geopolymer by calcination. *Ceramics International*, 2015, 41(9), 11177-11183. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.067>
5. Provis, J. L., Bernal, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*, 2014, 44, 299-327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>
6. Pacheco Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes, 2015. ISBN 978-1-78242-276-1
7. Cyr, M., Idir, R., Poinot, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(6), 2782-2797. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>
8. Sun, Z., Cui, H., An, H., Tao, D., Xu, Y., Zhai, J., Li, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials*, 2013, 49, 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.063>
9. Rashidian-Dezfouli, H., Rangaraju, P. R. Comparison of strength and durability characteristics of a geopolymer produced from fly ash, ground glass fiber and glass powder. *Materiales de Construcción*, 2017, 67(328), e136-e136. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.05416>
10. Bădănoiu, A. I., Al-Saadi, T. H. A., Voicu, G. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 135, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.12.002>
11. Villaquirán-Cacedo, M. A., De Gutiérrez, R. M., Gallego, N. C. A novel MK-based geopolymer composite activated with rice husk ash and KOH: performance at high temperature. *Materiales de Construcción*, 2017, 67(326), e117-e117. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.02316>

12. Abdollahnejad, Z., Pacheco-Torgal, F., Félix, T., Tahri, W., Aguiar, J. B. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. *Construction and Building Materials*, 2015, 80, 18-30. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.063>
13. Provis, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. *Materials and structures*, 2014, 47, 11-25. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>
14. Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Azizli, K. A. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, 2018, 224, 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>
15. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Macphee, D. E., Lachowski, E. E. Fixing Arsenic in Alkali-Activated Cementitious Matrices. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(5), 1122-1126. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00224.x>
16. Singh, N. B., Middendorf, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, 2020, 237, 117455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>
17. Mladenović, N., Kljajević, L., Nenadović, S., Ivanović, M., Čalija, B., Gulicovski, J., Trivunac, K. The applications of new inorganic polymer for adsorption cadmium from waste water. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30, 554-563. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01215-y>
18. Yu, L., Fang, L., Zhang, P., Zhao, S., Jiao, B., Li, D. The utilization of alkali-activated lead-zinc smelting slag for chromite ore processing residue solidification/stabilization. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(19), 9960. <https://doi.org/10.3390/ijerph18199960>
19. Narasimharao, K., Ali, T. T. Influence of synthesis conditions on physico-chemical and photocatalytic properties of rare earth (Ho, Nd and Sm) oxides. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2), 1819-1830. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.014>
20. Trivunac, K. V., Kljajević, L. M., Nenadović, S. S., Gulicovski, J. J., Mirković, M. M., Babić, B. M., Stevanović, S. Microstructural characterization and adsorption properties of alkali-activated materials based on metakaolin. *Science of Sintering*, 2016, 48(2), 209-220. <http://dx.doi.org/10.2298/SOS1602209T>
21. Bai, C., Ni, T., Wang, Q., Li, H., Colombo, P. Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(2), 799-805. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.021>
22. Bai, C., Colombo, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, 2018, 44(14), 16103-16118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>

23. Al Saadi, T. H. A., Badanoiu, A. I., Nicoara, A. I., Stoleriu, S., Voicu, G. Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based on waste glass. *Construction and Building Materials*, 2017, 136, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.026>
24. Zhang, Z., Provis, J. L., Reid, A., Wang, H. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 62, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.013>
25. Arenas, C., Luna-Galiano, Y., Leiva, C., Vilches, L. F., Arroyo, F., Villegas, R., Fernández-Pereira, C. Development of a fly ash-based geopolymeric concrete with construction and demolition wastes as aggregates in acoustic barriers. *Construction and Building Materials*, 2017, 134, 433-442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.119>
26. Ivanović, M., Nenadović, S., Pavlović, V. P., Radović, I., Kijevčanin, M., Pavlović, V. B., Kljajević, L. The influence of thermodynamic parameters on alkaline activator of geopolymers and structure of geopolymers. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2021, 40(1), 107-117. <https://doi.org/10.20450/mjcce.2021.2127>
27. Nenadović, S. S., Kljajević, L. M., Nešić, M. A., Petković, M. Ž., Trivunac, K. V., Pavlović, V. B. Structure analysis of geopolymers synthesized from clay originated from Serbia. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6360-4>
28. Kljajević, L. M., Nenadović, S. S., Nenadović, M. T., Bundaleski, N. K., Todorović, B. Ž., Pavlović, V. B., Rakočević, Z. L. Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples. *Ceramics International*, 2017, 43(9), 6700-6708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.066>
29. Ivanović, M., Kljajević, L. M., Gulicovski, J., Petković, M., Janković-Častvan, I., Bučevac, D., Nenadović, S. S. The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer. *Science of sintering*, 2020, 52(2), 219-229. <https://doi.org/10.2298/SOS2002219I>
30. Ivanović, M. M. Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu poroznih silikatnih materijala i njihova funkcionalna primena, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2021.
31. Karthik, S., Mohan, K. S. R. A taguchi approach for optimizing design mixture of geopolymer concrete incorporating fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume. *Crystals*, 2021, 11(11), 1279. <https://doi.org/10.3390/cryst11111279>
32. Masi, G., Rickard, W. D., Vickers, L., Bignozzi, M. C., Van Riessen, A. A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceramics International*, 2014, 40(9), 13891-13902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.108>

33. Guo, Y., Zhang, Y., Huang, H., Meng, K., Hu, K., Hu, P., Meng, X. Novel glass ceramic foams materials based on red mud. *Ceramics International*, 2014, 40(5), 6677-6683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.128>
34. Chen, X., Lu, A., Qu, G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceramics international*, 2013, 39(2), 1923-1929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.042>
35. Marvila, M. T., Azevedo, A. R. G. D., Vieira, C. M. F. Reaction mechanisms of alkali-activated materials. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 2021, 14. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952021000300009>
36. Komnitsas, K., Zaharaki, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals engineering*, 2007, 20(14), 1261-1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>
37. Majidi, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Materials Technology*, 2009, 24(2), 79. <https://doi.org/10.1179/175355509X449355>
38. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and building Materials*, 2008, 22(7), 1305-1314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>
39. Davidovits, J. Properties of geopolymer cements. In *First international conference on alkaline cements and concretes*, 1994, Vol. 1, pp. 131-149
40. Provis, J. L., Van Deventer, J. S. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical engineering science*, 2007, 62(9), 2309-2317. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027>
41. Habert, G., De Lacaillerie, J. D. E., Roussel, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of cleaner production*, 2011, 19(11), 1229-1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>
42. Davidovits, J., Huaman, L., Davidovits, R. Ancient organo-mineral geopolymer in South-American Monuments: Organic matter in andesite stone. SEM and petrographic evidence. *Ceramics International*, 2019, 45(6), 7385-7389. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.024>
43. Davidovits, J., Huaman, L., Davidovits, R. Ancient geopolymer in south-American monument. SEM and petrographic evidence. *Materials Letters*, 2019, 235, 120-124. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.033>
44. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and building materials*, 2008, 22(7), 1315-1322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019>

45. Lahoti, M., Tan, K. H., Yang, E. H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. *Construction and Building Materials*, 2019, 221, 514-526. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>
46. Wu, Y., Lu, B., Bai, T., Wang, H., Du, F., Zhang, Y., Wang, W. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construction and Building Materials*, 2019, 224, 930-949. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>
47. De Azevedo, A. R., Marvila, M. T., Rocha, H. A., Cruz, L. R., Vieira, C. M. F. Use of glass polishing waste in the development of ecological ceramic roof tiles by the geopolymerization process. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(6), 2649-2658. <https://doi.org/10.1111/ijac.13585>
48. Rakhimova, N. R., Rakhimov, R. Z. Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials—a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(1), 1522-1531. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.006>
49. Preethi, R. K., Reddy, B. V. Experimental investigations on geopolymer stabilised compressed earth products. *Construction and Building Materials*, 2020, 257, 119563. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119563>
50. Zhang, Z., Wang, H., Provis, J. L., Bullen, F., Reid, A., Zhu, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochimica acta*, 2012, 539, 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>
51. White, C. E., Provis, J. L., Proffen, T., Riley, D. P., Van Deventer, J. S. Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(14), 4988-4996. <https://doi.org/10.1021/jp911108d>
52. Kovářik, T., Rieger, D., Kadlec, J., Křenek, T., Kullová, L., Pola, M., Říha, J. Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler. *Construction and Building Materials*, 2017, 143, 599-606. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.134>
53. Kamseu, E., Catania, V., Djangang, C., Sglavo, V. M., Leonelli, C. Correlation between microstructural evolution and mechanical properties of α -quartz and alumina reinforced K-geopolymers during high temperature treatments. *Advances in Applied Ceramics*, 2012, 111(3), 120-128. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000013>
54. Elimbi, A., Tchakoute, H. K., Njopwouo, D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(6), 2805-2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>
55. Fernández-Jiménez, A., Monzó, M., Vicent, M., Barba, A., Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and*

56. San Nicolas, R., Bernal, S. A., de Gutiérrez, R. M., van Deventer, J. S., Provis, J. L. Distinctive microstructural features of aged sodium silicate-activated slag concretes. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65, 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.008>
57. Sindhunata, Van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C., Xu, H. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(10), 3559-3568. <https://doi.org/10.1021/ie051251p>
58. Kuenzel, C., Vandeperre, L. J., Donatello, S., Boccaccini, A. R., Cheeseman, C. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(10), 3270-3277. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>
59. Nenadović, S. S., Kljajević, L. M., Nenadović, M. T., Mirković, M. M., B Marković, S., Rakočević, Z. L. Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite (Rudovci, Serbia). *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73, 7669-7677. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3941-y>
60. Cai, J., Li, X., Tan, J., Vandevyvere, B. Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer. *Journal of Building Engineering*, 2020, 30, 101307. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101307>
61. Sun, Z., Vollpracht, A., van der Sloot, H. A. pH dependent leaching characterization of major and trace elements from fly ash and metakaolin geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 2019, 125, 105889. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105889>
62. Najafi Kani, E., Allahverdi, A., Provis, J. L. Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127, 2181-2190. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5850-7>
63. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., van Deventer, J. S. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 2007, 42, 2917-2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
64. Duxson, P. S. W. M., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., Van Deventer, J. S. vThe effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292(1), 8-20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>
65. Rožek, P., Król, M., Mozgawa, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. *Journal of cleaner production*, 2019, 230, 557-579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>
66. Król, M., Rožek, P., Chlebda, D., Mozgawa, W. Influence of alkali metal cations/type of activator on the structure of alkali-activated fly ash—ATR-FTIR studies. *Spectrochimica Acta*

- Part A: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 198, 33-37.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.02.067>
67. Bakharev, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and concrete research*, 2005, 35(6), 1224-1232.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031>
 68. Milićević, B. R. Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja. *Универзитет у Београду*, 2017
 69. Kabata-Pendias, A. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, 2000, 3rd ed,
<https://doi.org/10.1201/9781420039900>
 70. Cotton, S. Lanthanides and actinides, United Kingdom, 1991. ISBN: 0-333-53603-7
 71. Voncken, J. H. L. *The rare earth elements: an introduction*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5>
 72. Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Dissanayake, K. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 2020, 122, 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>
 73. Volokh, A. A., Gorbunov, A. V., Gundorina, S. F., Revich, B. A., Frontasyeva, M. V., Pal, C. S. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Science of the Total Environment*, 1990, 95, 141-148.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90059-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90059-4)
 74. Parnicka, P., Mazierski, P., Grzyb, T., Lisowski, W., Kowalska, E., Ohtani, B., Nadolna, J. Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2018, 9(1), 447-459.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.9.43>
 75. Reszczyńska, J., Grzyb, T., Sobczak, J. W., Lisowski, W., Gazda, M., Ohtani, B., Zaleska, A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163, 40-49.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010>
 76. Bachvarova-Nedelcheva, A., Yordanov, S., Iordanova, R., Stambolova, I., Stoyanova, A., Georgieva, N., Nemska, V. The Influence of Nd and Sm on the Structure and Properties of Sol-Gel-Derived TiO₂ Powders. *Molecules*, 2021, 26(13), 3824.
<https://doi.org/10.3390/molecules26133824>
 77. Štengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(1), 217-226.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.025>

78. Dinkar, V. A., Shridhar, S. J., Madhukar, E. N., Anil, E. A., Nitin, H. K. Sm-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity for ars dye under visible light synthesized by ultrasonic assisted sol-gel method. *Oriental Journal of Chemistry*, 2016, 32(2), 933. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320219>
79. Khade, G. V., Suwarnkar, M. B., Gavade, N. L., Garadkar, K. M. Sol–gel microwave assisted synthesis of Sm-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity for the degradation of Methyl Orange under sunlight. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27, 6425-6432. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4581-7>
80. Shehata, N., Meehan, K., Potential applications of samarium as a dopant element, 2014. ISBN 9781633210462
81. dsiri, K., Rajaramakrishna, R., Damdee, B., Kim, H. J., Nuntawong, N., Horphathum, M., Kaewkhao, J. Influence of alkaline earth oxides on Eu³⁺ doped lithium borate glasses for photonic, laser and radiation detection material applications. *Solid State Sciences*, 2019, 89, 57-66. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.019>
82. Gaafar, M. S., Marzouk, S. Y., Mahmoud, I. S., Henda, M. B., Afifi, M., Abd El-Aziz, A. M., Alhabradi, M. Role of neodymium on some acoustic and physical properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SrO glasses. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4), 7252-7261. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.086>
83. Thomas, P. J., Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J. E., Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere*, 2014, 96, 57-66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.020>
84. Yang, Q., Wang, L., Zhou, Q., Huang, X. Toxic effects of heavy metal terbium ion on the composition and functions of cell membrane in horseradish roots. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 111, 48-58. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.002>
85. Sneller, F. E. C., Kalf, D. F., Weltje, L., Van Wezel, A. P. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs), 2000.
86. Lok, R., Budak, E., Yilmaz, E. Structural characterization and electrical properties of Nd₂O₃ by sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(4), 3111-3118.
87. Pickard, B. G. Comparison of calcium and lanthanon ions in the Avena-coleoptile growth test. *Planta*, 1970, 91, 314-320. <https://doi.org/10.1007/BF00387504>
88. Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., Schnug, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *Journal of plant nutrition*, 2004, 27(1), 183-220. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>
89. Xiaoqing, L., Hao, H., Chao, L., Min, Z., Fashui, H. Physico-chemical property of rare earths—effects on the energy regulation of photosystem II in Arabidopsis thaliana. *Biological trace element research*, 2009, 130, 141-151. <https://doi.org/10.1007/s12011-009-8321-1>

90. Zhang, H., *Building materials in civil engineering*. Elsevier, 2011. ISBN 9781845699550
91. Ivanović, M. M., Kljajević, L. M., Nenadović, M., Bundaleski, N., Vukanac, I., Todorović, B. Ž., Nenadović, S. S. Physicochemical and radiological characterization of kaolin and its polymerization products. *Materiales de Construccion*, 2018, 68(330). <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2018.00517>
92. O'Brien, R. S., Cooper, M. B. Technologically enhanced naturally occurring radioactive material (NORM): pathway analysis and radiological impact. *Applied radiation and isotopes*, 1998, 49(3), 227-239. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)00244-3)
93. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 2000 Report, Volume I: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes-Sources. United Nations. <https://doi.org/10.18356/49c437f9-en>
94. Merdanoğlu, B., Altınsoy, N. Radioactivity concentrations and dose assessment for soil samples from Kestanol granite area, Turkey. *Radiation Protection Dosimetry*, 2006, 121(4), 399-405. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncl055>
95. Nuccetelli, C., Risica, S., Thorium series radionuclides in the environment: measurement, dose assessment and regulation. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, 66(11), 1657-1660. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.01.024>
96. Tsabaris, C., Eleftheriou, G., Kapsimalis, V., Anagnostou, C., Vlastou, R., Durmishi, C., Kalfas, C. A. Radioactivity levels of recent sediments in the Butrint Lagoon and the adjacent coast of Albania. *Applied Radiation and Isotopes*, 2007, 65(4), 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.11.006>
97. Beretka, J., Mathew, P. J. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health physics*, 1985, 48(1), 87-95.
98. World Health Organization. *WHO handbook on indoor radon: a public health perspective*. World Health Organization, 2009. ISBN 978-92-4-154767-3
99. Cousins, C., Miller, D. L., Bernardi, G., Rehani, M. M., Schofield, P., Vañó, E., Sim, K. H. International commission on radiological protection. *ICRP publication*, 2011, 120, 1-125. ISBN 978-0-7020-4191-4
100. Ramli, A. T., Hussein, A. W. M., Wood, A. K. Environmental ²³⁸U and ²³²Th concentration measurements in an area of high level natural background radiation at Palong, Johor, Malaysia. *Journal of environmental radioactivity*, 2005, 80(3), 287-304. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.06.008>
101. Nenadović, S., Nenadović, M., Kljajević, L., Vukanac, I., Poznanović, M., Mihajlović-Radosavljević, A., Pavlović, V. Vertical distribution of natural radionuclides in soil: Assessment of external exposure of population in cultivated and undisturbed

- areas. *Science of the Total Environment*, 2012, 429, 309-316.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.054>
102. Kuenzel, C., Grover, L. M., Vandeperre, L., Boccaccini, A. R., Cheeseman, C. R. (2013). Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(2), 251-258.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.022>
 103. Lahoti, M., Wong, K. K., Yang, E. H., Tan, K. H. Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. *Ceramics International*, 2018, 44(5), 5726-5734.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.226>
 104. Stojanović, Z. S., Marković, S. Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti. *Tehnika-Novih materijali*, 2010, 1-15. ISSN: 0354-2300
 105. Guidebook, A. Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1989. ISBN 92-0-125189-0
 106. Lj, K., *Primenjena kristalografija*. Univerzitet u Beogradu, 1996, 478.
 107. Powder Diffraction File P-D, announcement of new data-base release 2012, International Centre for Diffraction Data (ICDD)
 108. Peak, D., Fourier transform infrared spectroscopy. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 2005, 4, 80-85.
 109. Poharc-Logar, V., „Metode ispitivanja minerala “. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd. 1999.
 110. Zhang, S., Li, L., Kumar, A., *Materials characterization techniques*. CRC press. 2008. ISBN 978-1-4200-4295-5
 111. Tang, C. Y., Yang, Z. Transmission electron microscopy (TEM). In *Membrane characterization*, 2017, pp. 145-159. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>
 112. Perkampus, H. H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media. 2013. ISBN 978-3-642-77479-9
 113. Swapna, M. N. S., Korte, D., Sankararaman, S. I. Unveiling the Role of the Beam Shape in Photothermal Beam Deflection Measurements: A 1D and 2D Complex Geometrical Optics Model Approach. In *Photonics*, 2022, Vol. 9, No. 12, p. 991. MDPI.
<https://doi.org/10.3390/photonics9120991>
 114. Kuo, P.K., Lin, M.J., Reyes, C.B., Favro, L.D., Thomas, R.L., Kim, D.S., Zhang, S.Y., Inglehart, L.J., Fournier, D., Boccara, A.C., Yacoubi, N., Mirage-effect measurement of thermal diffusivity. Part I: experiment. *Canadian journal of physics*, 1986, 64(9), pp.1165-1167. <https://doi.org/10.1139/p86-202>

115. Korte, D., Franko, M. Photothermal deflection experiments: Comparison of existing theoretical models and their applications to characterization of TiO₂-based thin films. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35(12), 2352-2362. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1568-6>
116. Bukowski, R.J., Korte, D., Perturbation calculus for eikonal application to analysis of the deflectional signal in photothermal measurements. *Optica Applicata*, 2002, 32(4), pp.817-828
117. Kobylińska, D.K., Bukowski, R.J., Bodzenta, J., Kochowski, S. Thermal parameters of solids determination by the photodeflection method—theories and experiment comparison. *Optica Applicata*, 2008, 38(2).
118. Cabrera, H., Korte, D., Budasheva, H., Abbasgholi N. Asbaghi, B., Bellucci, S., 2021. Through-plane and in-plane thermal diffusivity determination of graphene nanoplatelets by photothermal beam deflection spectrometry. *Materials*, 2021, 14(23), p.7273. <https://doi.org/10.3390/ma14237273>
119. Kobylińska, D.K., Bukowski, R.J., Burak, B., Bodzenta, J., Kochowski, S. The complex ray theory of photodeflection signal formation: comparison with the ray theory and the experimental results. *Journal of applied physics*, 2006, 100(6). <https://doi.org/10.1063/1.2337257>
120. Korte, D., Franko, M., Application of complex geometrical optics to determination of thermal, transport, and optical parameters of thin films by the photothermal beam deflection technique. *JOSA A*, 2015, 32(1), pp.61-74. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.32.000061>
121. Korte, D., Cabrera, H., Toro, J., Grima, P., Leal, C., Villabona, A., Franko, M., 2016. Optimized frequency dependent photothermal beam deflection spectroscopy. *Laser Physics Letters*, 13(12), p.125701. <http://dx.doi.org/10.1088/1612-2011/13/12/125701>
122. Pavlović S. S, Termička i akustička svojstva celuloznih vlaknastih materijala, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2019
123. Kaya, Y., Aytakin, B., Kaya, T., Mardani, A. Investigation of pozzolanic activity of recycled concrete powder: effect of cement fineness, grain size distribution and water/cement ratio. 2023, *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.137>
124. Markkanen, M. Radiation dose assessments for materials with elevated natural radioactivity. Report STUK-B-STO 32, Radiation and Nuclear Safety Authority- STUK, 1995
125. Mohammadi, M., Khoshnevisan, B., Moradian, M. Synthesis and Characterization of Nd₂O₃ Nanoparticles Using Urea As Precipitation Agent. 2023. 10.32371/jtmc/246148
126. Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelavic, A., Ruiz, P. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.033>
127. Ke, S., Wang, Y., Pan, Z. Effects of precipitant and surfactant on co-precipitation synthesis of Nd₂Si₂O₇ ceramic pigment. *Dyes and Pigments*, 2015, 118, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.016>
128. Nenadović, S. S., Kljajević, L. M., Ivanović, M. M., Mirković, M. M., Radmilović, N., Rakočević, L. Z., Nenadović, M. T., Structural and chemical properties of geopolymer

- gels incorporated with neodymium and samarium. *Gels*, 2021, 7(4), 195. <https://doi.org/10.3390/gels7040195>
129. Deepa, A. V., Priya, M., Suresh, S. Influence of Samarium Oxide ions on structural and optical properties of borate glasses. *Scientific Research and Essays*, 2016, 11(5), 57-63. <https://doi.org/10.5897/SRE2015.6359>
 130. Turner, N. H., Single, A. M. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. *Surface and interface analysis*, 1990, 15(3), 215-222. <https://doi.org/10.1002/sia.740150305>
 131. Dhamale, G. D., Mathe, V. L., Bhoraskar, S. V., Sahasrabudhe, S. N., Dhole, S. D., Ghorui, S. Synthesis and characterization of Nd₂O₃ nanoparticles in a radiofrequency thermal plasma reactor. *Nanotechnology*, 2016, 27(8), 085603. 10.1088/0957-4484/27/8/085603
 132. Mora-Ramírez, M. A., Santisteban, H. J., Portillo, M. C., Santiago, A. C., Díaz, A. R., Téllez, V. C., Moreno, O. P. Optical emission bands of Sm₂O₃ and their link with crystalline defects and 4f_d→4f_d electronic transitions at UV-Vis region. *Optik*, 2021, 241, 167211. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167211>
 133. Palomino-Merino, R., Portillo-Moreno, O., Hernández-Téllez, G., Atzin-Macedo, C., Rubio-Rosas, E., Santiago, A. C., Gutiérrez-Pérez, R. Structural, morphological and optical analysis related to the origin of the green and red emission band in a chiral Schiff base. *Optik*, 2019, 179, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.116>
 134. ASTM, C. Standard specification for concrete aggregates. *Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials*, 2003.
 135. Kępiński, L., Wołczyr, M., Drozd, M. Interfacial reactions and silicate formation in highly dispersed Nd₂O₃–SiO₂ system. *Materials chemistry and physics*, 2006, 96(2-3), 353-360. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.026>
 136. Gridi-Bennadji, F., Beneu, B., Laval, J. P., Blanchart, P. Structural transformations of muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction. *Applied Clay Science*, 2008, 38(3-4), 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.03.003>
 137. Tome, S., Nana, A., Tchakouté, H. K., Temuujin, J., Rüschler, C. H. Mineralogical evolution of raw materials transformed to geopolymer materials: A review. *Ceramics International*, 2024, 50(19), 35855-35868. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.024>
 138. Nenadović, S. S., Kljajević, L. M., Ivanović, M. M., Mirković, M. M., Radmilović, N., Rakočević, L. Z., Nenadović, M. T. Structural and chemical properties of geopolymer gels incorporated with neodymium and samarium. *Gels*, 2021, 7(4), 195. <https://doi.org/10.3390/gels7040195>
 139. Mullica, D. F., Lok, C. K. C., Perkins, H. O., Benesh, G. A., Young, V. The X-ray photoemission spectra of Nd (OH)₃, Sm (OH)₃, Eu (OH)₃ and Gd (OH)₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, 71(1), 1-20. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02250-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02250-X)

140. Nenadović, M., Knežević, S., Ivanović, M., Nenadović, S., Kisić, D., Popović, M., Potočnik, J. Influence of Thermal Treatment on the Chemical and Structural Properties of Geopolymer Gels Doped with Nd₂O₃ and Sm₂O₃. 2024, *Gels*, 10(7), 468. <https://doi.org/10.3390/gels10070468>
141. Zamratul, M. I. M., Zaidan, A. W., Khamirul, A. M., Nurzilla, M., Halim, S. A. Formation, structural and optical characterization of neodymium doped-zinc soda lime silica based glass. *Results in Physics*, 2016, 6, 295-298. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.05.014>
142. Ke, S., Wang, Y., Pan, Z. Synthesis of Nd₂Si₂O₇ ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property. *Dyes and Pigments*, 2014, 108, 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.031>
143. Zhang, H., Dai, H., Liu, Y., Deng, J., Zhang, L., Ji, K. Surfactant-mediated PMMA-templating fabrication and characterization of three-dimensionally ordered macroporous Eu₂O₃ and Sm₂O₃ with mesoporous walls. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(1-2), 586-593. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.073>
144. Rao, P. R., Momayez, M., Runge, K. A., Muralidharan, K. Recent developments in thermally insulating materials based on geopolymers—a review article. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020, 37, 995-1014. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00201-0>
145. Pásztor, Z. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44, 102604. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102604>
146. Fediuk, R., Amran, M., Vatin, N., Vasilev, Y., Lesovik, V., Ozbakkaloglu, T. Acoustic properties of innovative concretes: A review. *Materials*, 2021, 14(2), 398. <https://doi.org/10.3390/ma14020398>
147. Khushefati, W. H., Demirboğa, R., Farhan, K. Z. Assessment of factors impacting thermal conductivity of cementitious composites—A review. *Cleaner Materials*, 2022, 5, 100127. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100127>
148. Leiva, C., Luna-Galiano, Y., Arenas, C., Alonso-Fariñas, B., Fernández-Pereira, C. A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic properties. *Waste Management*, 2019, 95, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.042>
149. Müller, M., Wang, Z., Caffier, F., Caffier, P. P. New objective timbre parameters for classification of voice type and fach in professional opera singers. *Scientific Reports*, 2022, 12(1), 17921. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22821-w>

Биографија аутора

Сања В. Кнежевић је рођена у Крушевцу, Република Србија. Основну школу и Гимназију завршила је у Александровцу као одличан ученик. По завршетку средње школе 2016. године уписује Хемијски факултет Универзитета у Београду, студијски програм „Хемија“ на ком је дипломирала 2020. године и стекла је звање *Дипломирани хемичар*. Мастер академске студије на студијском програму „Биохемија“ Универзитета у Београду уписала је 2020. године и завршила је 2021. године и стекла је звање *Мастер биохемичар*. Затим исте године уписује докторске академске студије на програму „Хемија“. Запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ почетком 2022. године. Добитница је стипендије од стране СЕЕРУС пројекта за једномесечни боравак у Школи за еколошке науке (аналитичка хемија), Универзитет у Новој Горици (Словенија), јун 2022. године – Education of Modern Analytical and Bioanalytical Methods (СП-СЗ-0212-15-2122-М-150261). Током основних и мастер студија је реализовала стручну праксу на Институту за вирусологију, вакцине и серуме „Торлак“. На основним студијама и мастер студијама се бавила волонтерским радом и промоцијом науке у оквиру акције „Отворене лабораторије“, такође је била координатор и демонстратор експеримената на програмима „BASF Chemgeneration“ и „BASF Kid’s lab“. Од 2022. године се активно бави научно-истраживачким радом и аутор је и коаутор већег броја научних радова. Звање истраживач- сарадник је стекла 2024. године.

Сања В. Кнежевић је аутор три научна рада, од којих су 2 публикована у врхунским међународним часописима (М21) и 1 је публикован у међународном часопису (М23). Аутор је 5 саопштења са међународног скупа штампаног у изводу (М34). Коаутор је пет научних радова, од којих су 2 публикована у врхунским међународним часописима (М21) и 3 су публикована у истакнутим међународним часописима (М22). Коаутор је 2 саопштења са међународног скупа штампаног у целини (М33), 10 саопштења са међународног скупа штампаног у изводу (М34) и 1 саопштења са скупа националног значаја штампаног у целини (М63).

Листа радова

Као резултат ове дисертације проистекла су три научна рада, једно саопштење на међународном скупу штампано у целини, и пет саопштења на међународном скупу штампаних у изводу.

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **Sanja Knežević**, Marija Ivanović, Dalibor Stanković, Danilo Kisić, Snežana Nenadović, Jelena Potočnik, Miloš Nenadović (2023). Microstructural analysis of thermally treated geopolymer incorporated with neodymium. *Nanomaterials*, 13(10), 1663. <https://doi.org/10.3390/nano13101663>
2. Miloš Nenadović, **Sanja Knežević**, Marija Ivanović, Snežana Nenadović, Danilo Kisić, Maja Popović, Jelena Potočnik (2024). Influence of Thermal Treatment on the Chemical and Structural Properties of Geopolymer Gels Doped with Nd_2O_3 and Sm_2O_3 . *Gels*, 10(7), 468. <https://doi.org/10.3390/gels10070468>

Рад у међународном часопису (M23):

1. **Sanja Knežević**, Marija Ivanović, Snežana Nenadović, Milica Rajačić, Marijan Nečemer, Jelena Potočnik, Miloš Nenadović (2024). Radiological characterization of alkali-activated material doped with Sm_2O_3 and its polymerization products. *Nuclear Technology & Radiation protection*, 39(4), 000-000. <https://doi.org/10.2298/NTRP2404000K>

Саопштења на међународним скуповима штампани у целини (M33):

1. Marija Ivanović, Aleksandar Krstić, **Sanja Knežević**, Snežana Nenadović, Ljiljana Kljajević, Miljana Mirković, Miloš Nenadović (2022). Effects of high-temperature heat treatment on structural properties of alkali-activated materials, *16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade*, 26- 30 September, Book of Abstracts, p. 102.

Саопштења на међународним скуповима штампани у изводу (M34):

1. **Sanja Knežević**, Marija Ivanović, Ljiljana Kljajević, Snežana Nenadović, Jelena Potočnik, Miljana Mirković, Miloš Nenadović (2022). Crosslinking of rare earth ions into aluminosilicate inorganic polymer, *Serbian Ceramic Society Conference ADVANCED CERAMICS AND APPLICATION X New Frontiers in Multifunctional Material Science and Processing, Belgrade*, 26-27 September, Book of Abstracts, p.72, ISBN 978-86-915627-9-3
2. **Sanja Knežević**, Miloš Nenadović, Jelena Potočnik, Danilo Kisić, Milica Rajačić, Snežana Nenadović, Marija Ivanović (2023). Radiological and structural analysis of aluminosilicate materials incorporated with samarium (III)-oxide, *Twenty-first Young Researchers conference materials science and engineering, Belgrade*, November 29 – December 1, Book of Abstracts, p. 55, ISBN 978-86-80321-38-7
3. **Sanja Knežević**, Marija Ivanović, Snežana Nenadović, Nemanja Marjanović, Nataša Mladenović Nikolić, Marijan Nečemer, Miloš Nenadović (2024). Physico-Chemical and Structural Analysis of Sm_2O_3 -Doped Geopolymers for Advanced Material Applications, *27th Congress of SCTM, Ohrid, Macedonia*, 25–28 September, Book of Abstracts, p. 98
4. Miloš Nenadović, **Sanja Knežević**, Nemanja Marjanović, Tijana Stamenković, Nemanja Latas, Danilo Kisić (2024). Thermally Treated Low Carbon Geopolymer Foams Doped with Nd_2O_3 and Sm_2O_3 , *27th Congress of SCTM, Ohrid, Macedonia*, 25–28 September, Book of Abstracts, p. 107

5. **Sanja Knežević**, Snežana Nenadović, Miloš Nenadović, Ljiljana Kljajević, Sanja Pavlović, Nataša Mladenović Nikolić, Marija Ivanović (2024). Synthesis and testing of thermoacoustic properties of metakaolin geopolymers doped with Nd_2O_3 for use in the construction industry, *5th International Conference Strategies toward Green Deal Implementation Water, Raw Materials & Energy in Green Transition, Krakov, Poland, 27-29 November*, Book of Abstracts, p. 294, ISBN 978-83-67606-49-3

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Сања Кнежевић

Број индекса ДХ09/2021

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Термо- акустична својства алкално активираних алуминосиликатних материјала у које су уграђени неодим(III)-
оксид и самаријум (III)- оксид

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Сања Кнежевић

Број индекса: ДХ09/2021

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Термо- акустична својства алкално активираних алуминосиликатних материјала у које су уграђени неодим(III)-оксид и самаријум (III)- оксид

Ментори: др Марија Ивановић, др Далибор Станковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Термо- акустична својства алкално активираних алуминосиликатних материјала у које су уграђени неодим(III)-оксид и самаријум (III)- оксид

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду,

1. **Ауторство.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.