

ALEKSANDRA M. RADULOVIĆ<sup>1</sup>  
RADOVAN Ž. DIMITRIJEVIĆ<sup>2</sup>  
PREDRAG VULIĆ<sup>2</sup>  
VERA T. DONDUK<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut za opštu i fizičku  
hemiju, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Rudarsko geološki fakultet,  
Odsek za kristalografiju,  
Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Fakultet za fizičku hemiju,  
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

549.464.1 + 542.913:549.67 +  
+ 541.015.4:66.021.3.065.5

## UTICAJ POSTUPAKA SINTEZE Na-LTA ZEOLITA NA KRISTALIZACIJU I STABILNOST NISKOTEMPERATURNOG KARNEGITA\*

*Ispitivana je stabilnost i brzina kristalizacije niskotemperaturnog karnegita iz Na-LTA zeolitskih prekursora. Uzorci Na-LTA zeolita, sintetisani gel metodom u različitim molskim odnosima,  $\text{Na}_2\text{O}(2,4-3,9):\text{Al}_2\text{O}_3(1):\text{SiO}_2(1,5-2,0):\text{H}_2\text{O}(90-170)$ , termalno su tretirani u temperaturnom opsegu 600–950 °C. Karakterizacijom formiranih faza, metodama XRPD, FTIR, SEM, DTA, nađeno je da su svi sintetisani Na-LTA direktno rekristalisali u fazu niskotemperaturnog karnegita ili novu intermedijarnu kristalnu fazu, bez prethodnog formiranja amorfnе faze. Pokazano je da brzina formiranja niskotemperaturnog karnegita zavisi od uslova sinteze Na-LTA prekursora.*

Transformacije zeolitskih prekursora na visokim temperaturama [1] dovele su do novih načina sinteze alumosilikatnih i oksidnih keramičkih materijala. Ovi materijali našli su brojne primene u proizvodnji dielektrične keramike, visokotemperaturnih električnih izolatora, mikroelektronskog pakovanja, elektromagnetnih prozora, itd.

Mehanizam faznih transformacija zavisi od vrste vanmrežnog katjona kao i strukturnog tipa zeolita. Zahvaljujući otvorenoj strukturi, zeolitski prekursori lako menjaju svoj sastav jonskom izmenom, pa je na taj način moguće izvršiti promenu sastava na atomskom nivou i u strukturu zeolita uvesti katjon potreban za formiranje željenih keramičkih faza koje se stvaraju putem niza rekristalizacija. Na ovaj način sintetisano je nekoliko novih alumosilikatnih jedinjenja: termalnim tretmanom kalcijumove forme zeolita 4A dobijena je kristalna faza anortita [2]; sinterovanjem (Mg, NH<sub>4</sub>)-Y zeolita na 1100 °C formira se kordijeritna keramika [3], NH<sub>4</sub> izmenjeni zeoliti 4A, X i Y su prekursori u sintezi mulita; celzijanski tip keramike dobijen je termalnim tretmanom barijumom izmenjenih zeolita 4A i X [4]; prisustvo litijuma u zeolitu 4A favorizuje kristalizaciju  $\gamma$ -eukriptita na 760–822 °C i  $\beta$ -eukriptita na nižim temperaturama [5]; prisustvo kalijumovih jona u zeolitu 4A favorizuje kristalizaciju kalsilita [6]; natrijumov oblik zeolita 4A i X se transformiše u nefelin [7] itd. Ovako dobijene keramičke faze pokazale su bolje osobine od istih sintetisanih klasičnim postupkom: postignuta je homogenost na atomskom nivou kristalne rešetke, čestice

su uniformnih veličina, temperatura pripremanja je niža, a dobijeni materijali imaju veću gustinu.

Natrijumova forma LTA zeolita transformiše se u niskotemperaturni karnegit (nt-karnegit) [8–9] u temperaturnom opsegu između 780 i 850 °C, i dalje u nefelin, na temperaturama iznad 900 °C. Mehanizam termalnih transformacija Na-LTA u kristalnu fazu nt-karnegita nije u potpunosti razjašnjen, kao ni nt-karnegita u nefelin. U literaturi su dati različiti mehanizmi kristalnih transformacija Na-LTA u nt-karnegit. Karnegit može biti formiran direktnom topotaktičkom transformacijom čvrsto-čvrsto Na-LTA → nt-karnegit [7] dok je u drugom slučaju predložen dvostepeni mehanizam Na-LTA → amorfna faza → nt-karnegit [10]. Uopšteno, evidentno je da se kristalne faze nt-karnegita razlikuju po temperaturnoj stabilnosti i stepenu kristaliniteta što je posledica postupaka sinteze prekursora (načina kristalizacije, skupa defekata, veličine zrna itd). Iako postoje pretpostavke da niskotemperaturni karnegit postoji u dve simetrije kubičnoj i ortorombičnoj [11], tačna struktura nije određena, usled nemogućnosti sinteze monokristala.

Uprkos poznavanju toka transformacija, mehanizam i kinetika kristalizacije nt-karnegita nisu još uvek razjašnjeni. Svako ispitivanje u ovim oblastima je doprinos kontroli ovih procesa i osobina dobijenih produkata, odnosno kontrolisanoj proizvodnji zeolitne keramike.

Predmet ovog rada je ispitivanje stabilnosti i brzine kristalizacije nt-karnegita iz Na-LTA zeolitskih prekursora.

### EKSPERIMENTALNI DEO

U laboratoriji je sintetisano više desetina uzoraka Na-LTA zeolita, gel metodom u različitim molskim odnosima  $\text{Na}_2\text{O}(2,4-3,9):\text{Al}_2\text{O}_3(1):\text{SiO}_2(1,5-2,0):\text{H}_2\text{O}(90-170)$ . Rezultati faznih transformacija prikazani su na tri uzorka: uzorku 1 i uzorku 2, koji su sintetisani u istom

\*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: A. Radulović, Institut za Opštu i Fizičku Hemiju, Beograd, Srbija

E-mail: aradulovic@iofh.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 25, 2006.

Rad prihvaćen: Februar 19, 2007.

reakcionom odnosu ( $2,8\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,5\text{SiO}_2:100\text{H}_2\text{O}$ ) – sinteza A, i uzorku 3 koji je sintetisan u reakcionom odnosu ( $3,8\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,9\text{SiO}_2:100\text{H}_2\text{O}$ ) – sinteza B.

Polazni zeoliti termički su tretirani u električnoj peći Carbolite CTF 15/75, u programiranom režimu temperatura/vreme, u intervalu temperatura od sobne do  $950\text{ }^\circ\text{C}$  sa brzinom grejanja  $10\text{ }^\circ/\text{min}$ . Nakon dostizanja željene temperature uzorci su žareni na konstantnoj temperaturi u vremenskom intervalu od 60 min. Karakterizacija, metodama rendgenske difrakcije (XRD), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), diferencijalne termijske analize (DTA) i skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM), vršena je nakon hlađenja uzoraka do sobne temperature.

Termalno indukovane strukturne promene ispitivanih zeolita praćene su metodom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima. Podaci su prikupljeni na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru za prah Philips PW-1710, pri radnom naponu  $U = 40\text{ kV}$  i jačini struje  $I = 30\text{ mA}$ . Korišćeno je  $\text{CuK}\alpha$  zračenje, talasne dužine ( $\lambda = 1,54178\text{ \AA}$ ), monohromatizovano pomoću grafitnog monohromatora. Ugaoni interval snimanja iznosio je  $4\text{--}65^\circ 2\theta$ , sa korakom  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenskim zadržavanjem od 0,5 s na svakom koraku. Kalibracija instrumenta izvršena je silicijumskim prahom. Kao detektor korišćen je Xe-ov proporcionalni brojač. Impulsi su zabeleženi digitalno.

Infracrveni spektri polaznih zeolita i faza nastalih njihovim termičkim tretmanom snimljeni su na MIDAC M 2000 Series Research Laboratory FTIR spektrofotometru u središnjoj spektralnoj oblasti

(MIR) u opsegu  $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ . Pri snimanju je korišćena tehnika KBr pastile.

Diferencijalna termijska analiza urađena je na instrumentu Stanton Redcroft STA 1000 na temperaturama  $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  u atmosferi  $\text{N}_2$ . Kao referentni sistem korišćen je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Brzina grejanja iznosila je  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

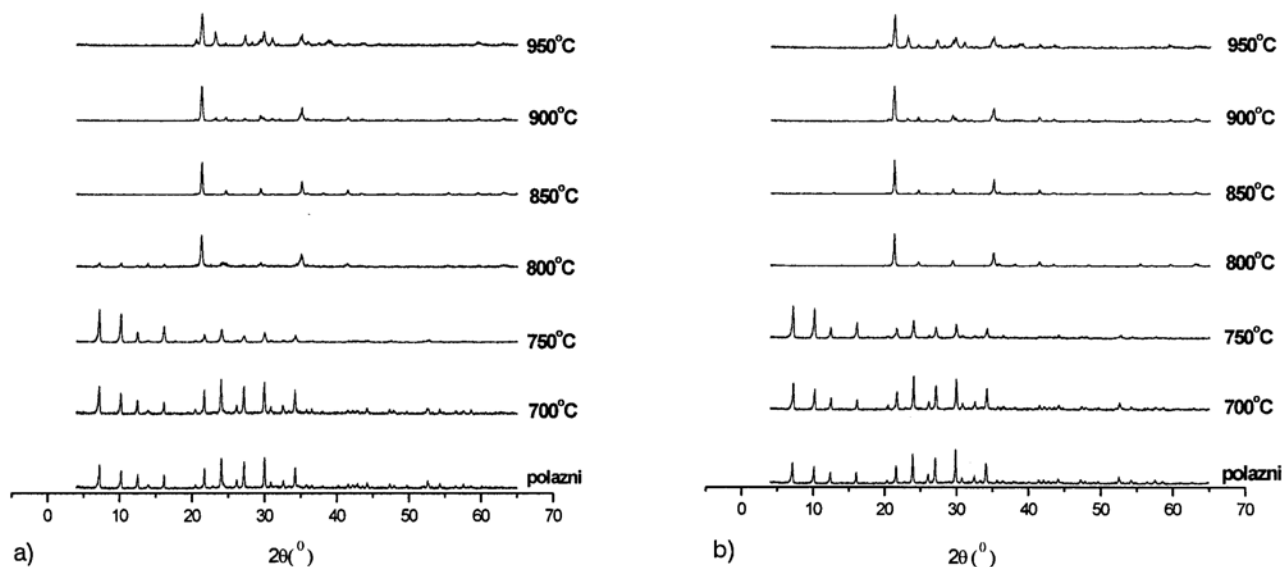
## PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Rezultati rendgenske difrakcije analize termalno indukovanih faznih transformacija prikazani su na slikama 1 i 2.

Za Na-LTA uzorke dobijene sintezom A, (slika 1a i b), karakteristična je stabilnost polazne strukture do temperature  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , kada započinje direktna topotaktička transformacija čvrsto-čvrsto u niskotemperaturni karnegit koji je dalje stabilan do temperature  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon koje se polimorfno transformiše u nefelin.

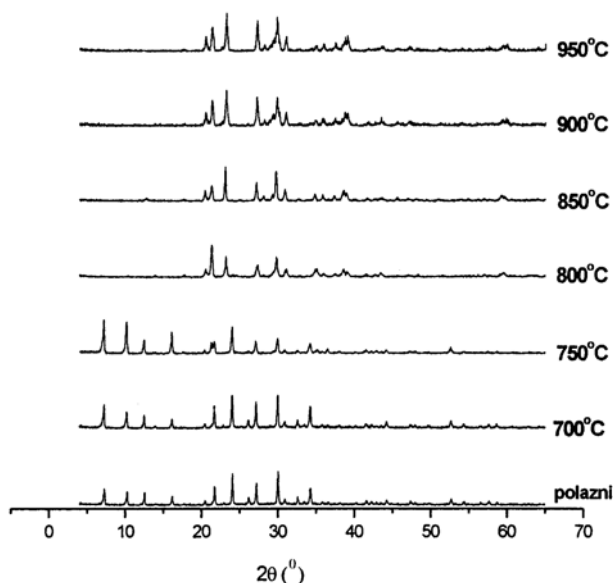
Uzorak Na-LTA dobijen sintezom B (slika 2), stabilan je u temperaturnom opsegu od sobne do  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon koje se pojavljuje tzv. intermedijarna faza, koja se odlikuje visokom nestabilnošću, i vrlo brzo, na temperaturi  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , prelazi u nefelin.

Intermedijarna faza je poznata u literaturi i spominjana od velikog broja autora, ali nije okarakterisana. Pojedini autori su pokušali da je opišu kao poseban tip nefelina [12], ipak je preovladalo mišljenje da ova faza predstavlja novi  $\text{NaAlSiO}_4$  polimorf. Pretpostavlja se da predstavlja slojevitou strukturu sastavljenu iz faza nt-karnegita i nefelina. Bitno je napomenuti da struktura ove faze nije rešena.



Slika 1. Rendgenski difraktogrami polaznih Na-LTA zeolita, dobijenih sintezom A, i faza formiranih tokom visokotemperaturnog tretmana, (a) uzorak 1, (b) uzorak 2

Figure 1. X-Ray powder diffraction patterns of the initial Na-LTA zeolites (synthesis A) and phases obtained by high-temperature treatment, (a) sample 1, (b) sample 2



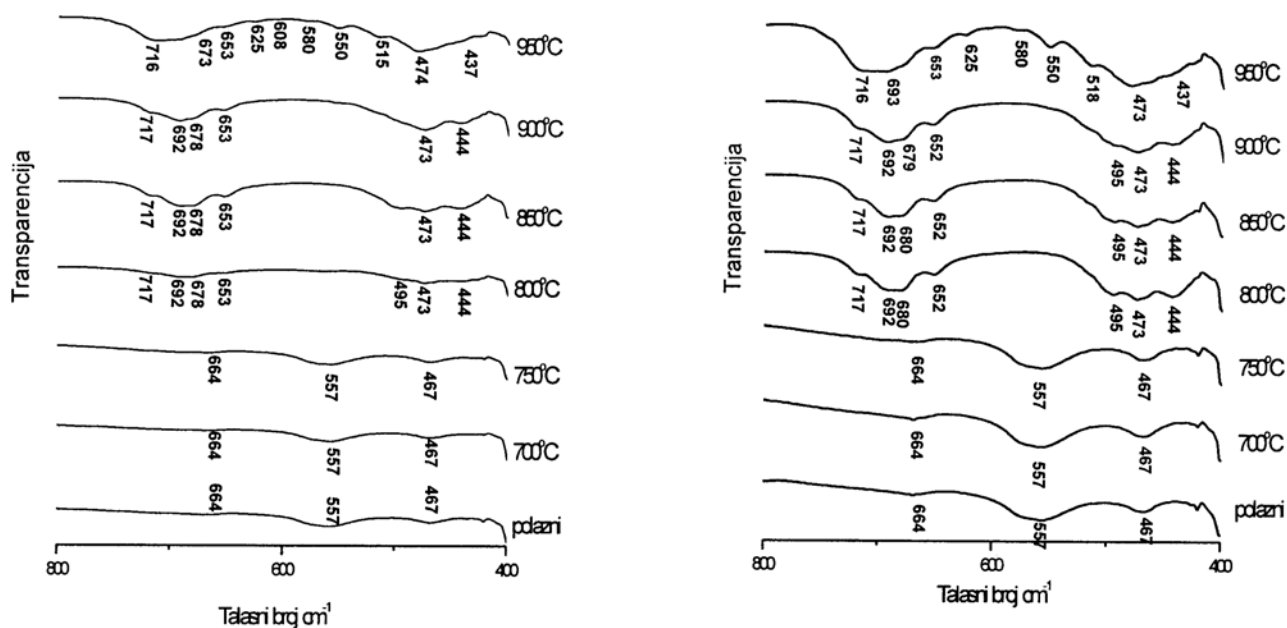
Slika 2. Rendgenski difraktogrami polaznog Na-LTA zeolita (uzorak 3), dobijenog sintezom B, i faza formiranih tokom visokotemperaturnog tretmana

Figure 2. X-Ray powder diffraction patterns of the initial Na-LTA zeolite (synthesis B, sample 3) and phases obtained by high-temperature treatment

Analizom transformacionih procesa utvrđeno je da strukturna konverzija Na-LTA zeolitskog prekursora počinje dehidratacijom zeolitske mreže praćene ne-topološkim promenama kristalne rešetke. Usled zagrevanja zeolita, molekuli vode se desorbuju iz strukture, a vanmrežni katjoni ostaju koordinisani sa-

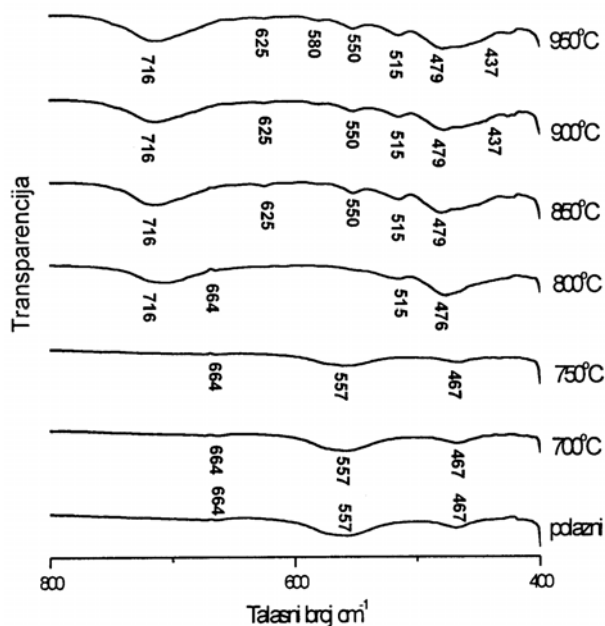
mo jonima kiseonika iz mreže sto uzrokuje značajnu distorziju  $TO_4$  mreže. Dehidratacija je praktično završena na 400–450 °C, ali su dehidratizovane zeolitske rešetke stabilne do 700 °C kada dolazi do kolapsa polazne strukture i direktne topotaktičke transformacije čvrsto-čvrsto u kristalnu strukturu niskotemperaturnog karnegita. Transformacija Na-LTA zeolita u niskotemperaturni karnegit je dokazana i od strane drugih autora [13] ali se transformacija odigrava preko amorfne faze. Iako je dokazano da je direktna topotaktička konverzija veoma brza, priroda same transformacije nije još uvek objašnjena sa stanovišta kinetike kristalizacije, nukleacije itd. Jedinичna ćelija niskotemperaturnog karnegita izgrađena je od jednostrukih šestočlanih prstenova (S6R) sastavljenih od naizmenično raspoređenih Si i Al tetraedara. Ovakva mreža je veoma slična polaznoj Na-LTA strukturi koja takođe sadrži jednostruke šestočlane prstenove (S6R) koje povezuju dvostruki četvoročlani prstenovi (D4R). Pretpostavlja se da, tokom procesa konverzije, geometrija S6R izgrađivačkih jedinica ostaje nepromenjena, i da se one direktno povezuju u topologiju karnegita. Mehanizam rušenja polazne Na-LTA mreže počinje raskidanjem O-O veza u dvostrukim četvoročlanim prstenovima, što je potvrđeno FTIR merenjima [9], gde traka na  $557\text{ cm}^{-1}$  nestaje sa povećanjem temperature.

Na slikama 3 i 4 prikazani su FTIR spektri polaznih zeolita i faza formiranih njihovim termičkim tretmanom. Očigledna je promena u položajima traka



Slika 3. FTIR spektri polaznih Na-LTA zeolita dobijenih sintezom A i faza formiranih tokom visokotemperaturnog tretmana, (a) uzorak 1, (b) uzorak 2

Figure 3. FTIR spectra of the initial Na-LTA zeolites (synthesis A) and phases obtained by high-temperature treatment, (a) sample 1, (b) sample 2



Slika 4. FTIR spektri polaznog Na-LTA zeolita (uzorak 3) dobijenog sintezom B i faza formiranih tokom visokotemperaturnog tretmana.

Figure 4. FTIR spectra of the initial Na-LTA zeolite (synthesis B, sample 3) and phases obtained by high-temperature treatment

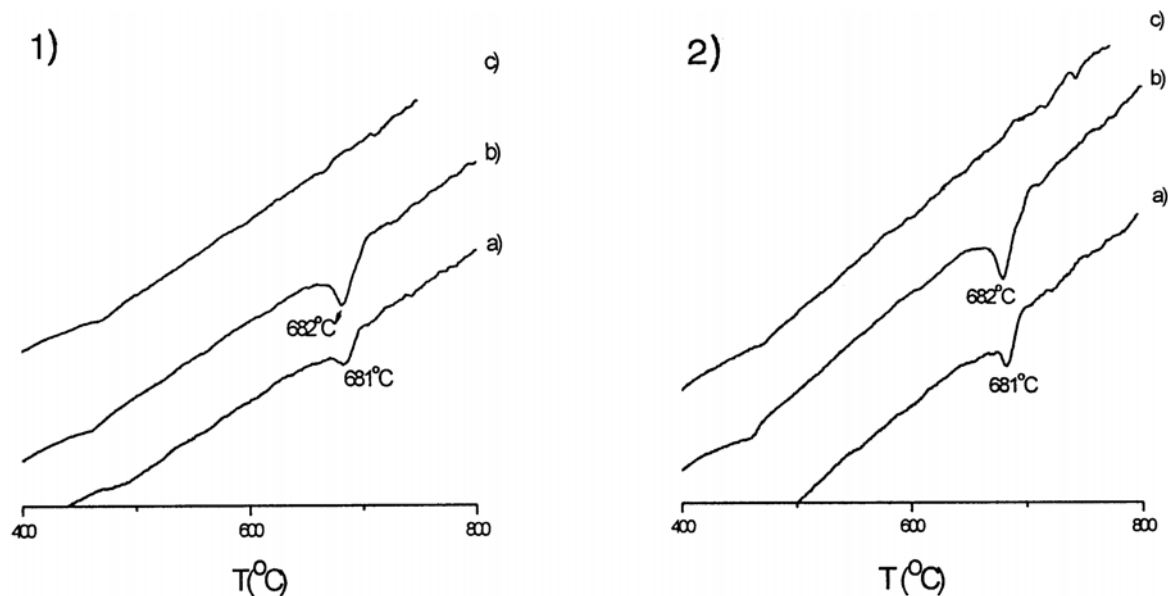
između strukture zeolita i niskotemperaturnog karnegita. Menjaju se kako trake koje potiču od spoljašnjih tako i trake koje potiču od unutrašnjih vibracija. Znači da se pri ovoj rekonstruktivnoj transformaciji menjaju kako struktura mreže i prstenova, tako i simetrija tetraedara.

Pri transformaciji niskotemperaturnog karnegita u nefelin dešavaju se promene u uređenju na dugom dometu (oblast ispod  $400\text{ cm}^{-1}$ ) i simetriji prstenova. U FTIR spektru nefelina pojavljuje se više traka malih intenziteta u oblasti ( $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ) što je očekivano s obzirom na postojanje ovalnih i ditrigonalnih prstenova u strukturi nefelina u odnosu na ovalne prstenove u strukturi karnegita. Za strukturu nefelina karakteristična je i pojava trake na  $515\text{ cm}^{-1}$  kao posledica uticaja deformacije prstenova na savijajuće T-O-T vibracije.

Na slici 5 dati su DTA podaci u režimu zagrevanja i hlađenja niskotemperaturnih karnegita i intermedijarne faze. Uzorci niskotemperaturnog karnegita pokazuju displasivni fazni prelaz na  $682$  i  $681\text{ }^\circ\text{C}$ , respektivno, koji je reverzibilan. Intermedijarna faza ne pokazuje displasivni fazni prelaz u temperaturskom opsegu do  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

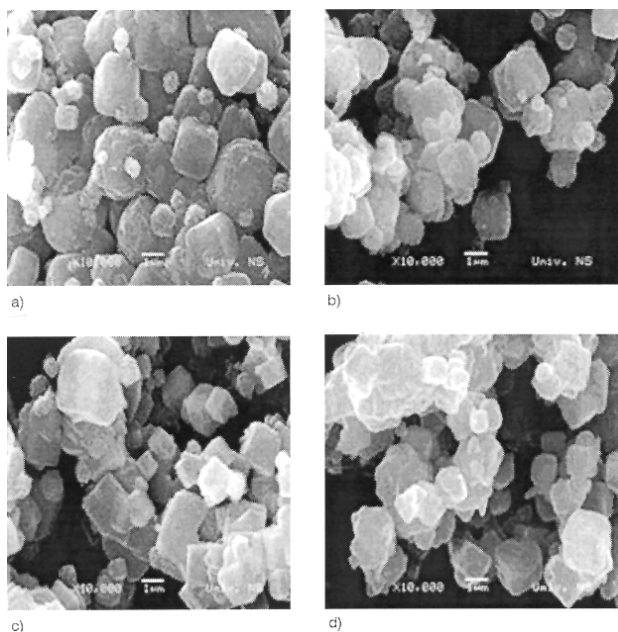
Na slici 6 data su ispitivanja skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Pokazalo se (slika 6a i c) da je veličina kristala u ispitivanim polaznim sistemima slična. Ipak, nakon termalnih transformacija na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , uprkos strukturnim promenama, formirane visokotemperaturne faze (slika 6b i 6d) imaju istu, pseudokubičnu, kristalnu formu kao i polazni Na-LTA zeolit. Ovo ukazuje da se procesi termalne transformacije odigravaju unutar svakog pojedinačnog kristalnog zrna, koji se može posmatrati kao zatvoreni mikroreaktor. Pošto su mikrokristali formiranih visokotemperaturnih faza raspoređeni unutar svakog pojedinačnog zrna (kubičnog oblika), oblik formiranih čestica ne može biti odre-



Slika 5. DTA dijagrami formiranih visokotemperaturnih faza: u režimu zagrevanja 1) i režimu hlađenja 2); (a) i (b) nt-karnegit  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h; (c) intermedijarna faza  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h

Figure 5. DTA patterns of the obtained high-temperature phases: in heating mode 1) and in cooling mode 2); (a) and (b) It-Carn  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h; (c) intermediate phase  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h



Slika 6. SEM fotografije (a) polaznog Na-LTA zeolita (uzorak 1, sinteza A); (b) *lt*-karnegita, formiranog žarenjem polaznog Na-LTA (uzorak 1, sinteza A) na 800 °C, 1 h; (c) polaznog Na-LTA zeolita (uzorak 3, sinteza B); (d) intermedijarne faze formirane žarenjem polaznog Na-LTA (uzorak 3, sinteza B) na 800 °C, 1 h

Figure 6. SEM photographs of the investigated samples: (a) initial Na-LTA zeolite (sample 1, synthesis A); (b) *lt*-Carn obtained by the high-temperature treatment of Na-LTA (sample 1, synthesis A) at 800 °C for 1 h; (c) initial Na-LTA zeolite, (sample 3, synthesis B); (d) intermediate phase obtained by the high-temperature treatment of Na-LTA (sample 3, synthesis B) at 800 °C for 1 h

đen direktnim posmatranjem. Može se zaključiti da u našem slučaju, veličina kristala polaznih Na-LTA zeolita nije relevantan faktor u termalno indukovanim transformacijama Na-LTA u niskotemperaturni karnegit i intermedijarnu fazu.

## ZAKLJUČAK

Uticaj postupaka sinteze Na-LTA zeolitskih prekursora na tok faznih transformacija i temperaturnu stabilnost formiranih faza ispitivan je u temperaturnom opsegu od sobne do 950 °C.

Uzorci Na-LTA, sintetisani u istom reakcionom odnosu  $2,8\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,5\text{SiO}_2:100\text{H}_2\text{O}$  (sinteza A) pokazuju vrlo sličan tok termalno indukovanih faznih transformacija, koji se znatno razlikuje od toka trans-

formacija uzorka Na-LTA, sintetisanog u reakcionom odnosu  $3,8\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,86\text{SiO}_2:100\text{H}_2\text{O}$  (sinteza B).

Prilikom termalnog tretmana svih polaznih uzoraka, nakon dehidracije, došlo je do direktne topotaktičke transformacije čvrsto-čvrsto u niskotemperaturni karnegit (sinteza A) ili novu intermedijarnu fazu (sinteza B), bez prethodne amorfizacije uzorka.

Faze niskotemperaturnog karnegita pokazale su reverzibilni displasivni fazni prelaz na temperatura-  
ma 682 i 681 °C, dok intermedijarna faza nije pokazala fazni prelaz u temperaturnom opsegu do 800 °C.

Rezultati jasno pokazuju da se variranjem uslova sinteze prekursora može uticati na tok faznih transformacija i time kreirati faze koje će nastati tokom visokotemperaturnog tretmana.

## LITERATURA

- [1] V. Dondur, N. Petranovic, R. Dimitrijevic, Mater. Sci. Forum **214** (1996) 91.
- [2] R. Dimitrijevic, V. Dondur, A. Kremenovic, Zeolites **16** (1996) 294.
- [3] G. Sankar, P. Wright, S. Natarjan, J. Thomas, G. Neville-Greaves, A. Dent, B. Dobson, C. Ramsdale, R. Jones, J. Phys. Chem. **97** (1993) 9550.
- [4] G. Dell'Agli, C. Ferone, M. Mascolo, M. Pansini, Solid State Ionics, **127** (2000) 127.
- [5] V. Dondur, R. Dimitrijevic, J. Solid State Chem. **63** (1986) 46.
- [6] R. Dimitrijevic, V. Dondur, J. Solid State Chem. **115** (1995) 214.
- [7] R. Dimitrijevic, V. Dondur, P. Vulic, S. Markovic, S. Macura, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1623.
- [8] V. Dondur, S. Markovic, R. Dimitrijevic, S. Macura, D. Arandjelovic, J. Therm. Anal. Calor. **72** (2003) 373.
- [9] S. Markovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic, J. Mol. Struct. **654** (2003) 223.
- [10] L. Stock, I. Wacławska, High Temp. Mat. Proc. **13** (1994) 181.
- [11] J.G. Thomson, R.L. Withers, A.K. Whittaker, R.M. Triall, J.D. Fitzgerald, J. Solid State Chem. **104** (1993) 177.
- [12] C. Henderson, J. Roux, Contrib. Mineral. Petrol. **61** (1977) 279.
- [13] C. Kosanovic, B. Subotic, E. Kranjic, Micropor. Mater. **71** (2004) 27.

## SUMMARY

### INFLUENCE THE OF Na-LTA SYNTHESIS ROUTE ON LOW-CARNEGIEITE CRYSTALLIZATION AND STABILITY

(Scientific paper)

Alaksandra M. Radulović<sup>1</sup>, Radovan Ž. Dimitrijević<sup>2</sup>, Predrag Vulić<sup>2</sup>, Vera T. Dondur<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Laboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

The thermal transformation of zeolite precursor is a relatively novel route for the synthesis of aluminosilicate-based ceramic materials which had found numerous uses in the production of dielectric ceramics, microelectronic packaging electromagnetic windows, high-temperature electrical insulators, glass ceramic materials, etc. The mechanism of a thermally induced transformation strongly depends on the extra framework cations and the type of used zeolites. The sodium form of LTA zeolite transforms to low-carnegieite (lt-Carn) in the temperature range between 800 and 900 °C. The formed low-carnegieite transforms to nepheline at > 900 °C.

However, the mechanisms of the thermal transformation of Na-LTA zeolite into the low-carnegieite (lt-Carn) phase are still not completely understood. Different structure transformation mechanisms of Na-LTA zeolite into lt-Carn have been reported. The carnegieite can be formed by a direct solid-solid topotactic transformation: Na-LTA → lt-Carn. A two step mechanism: Na-LTA → Am → lt-Carn can also take place. Such behavior is probably the consequence of the applied synthesis route in the precursor preparation. Therefore, it is of interest to consider the influence of the zeolite preparation route on the processes of thermal transformation of Na-LTA zeolite into lt-Carn.

The present paper deals with a systematic study on the thermally induced phase transformation of sodium LTA zeolites synthesized by the gel route under different reaction conditions. Different gel compositions Na<sub>2</sub>O(2.4–3.9):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1):SiO<sub>2</sub>(1.5–2.0):H<sub>2</sub>O(90–170) were used and several zeolite samples were prepared. The prepared zeolite samples were thermally treated at different temperatures from 600 to 950 °C at an interval of 20 °C and the products were analyzed by X-ray diffraction. The zeolites and formed products were characterized by various methods including XRPD, IR, DTA, SEM. It was shown that the rate of lt-Carn formation is dependent on the composition and conditions of gel preparation. It was determined by X-ray diffraction analysis that all the synthesized Na-LTA zeolites recrystallised into lt-Carn or a new crystalline intermediate phase. The amorphous phase was not present in the investigated system. The mechanism of the direct solid-solid topotactic transformation: Na-LTA → lt-Carn was confirmed.

Key words: Na-LTA • Thermally induced phase transformation • lt-Carn •

Ključne reči: Na-LTA • Termički indukovane fazne transformacije • Niskotemperaturni karnegit •