

OD ZEOLITA DO KERAMIKA

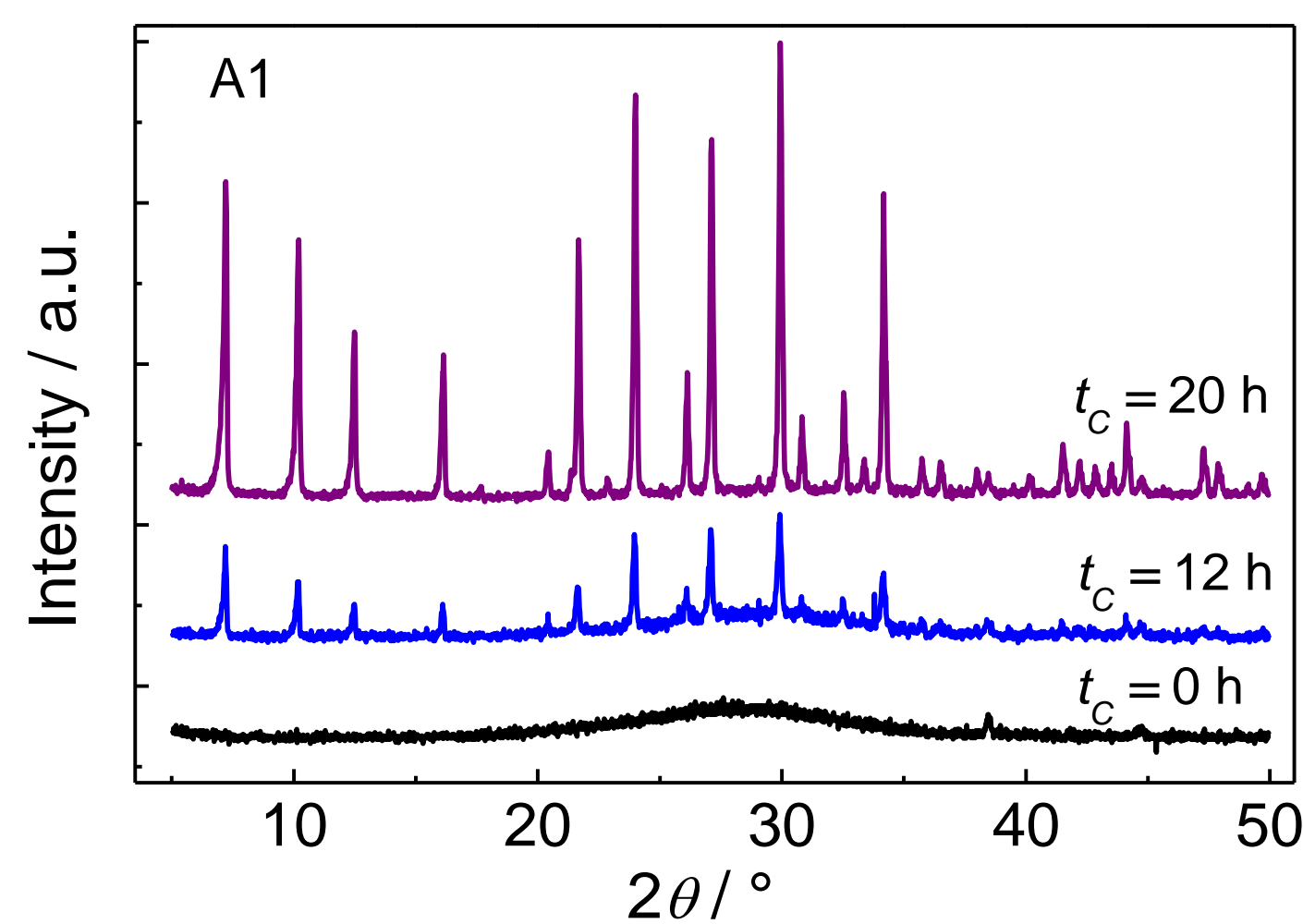
Zeoliti su mikroporozni materijali izgrađeni od čvrste, negativno nabijene trodimenzijske rešetke povezanih tetraedara (Si i Al u središtu, O na vrhovima) koji tvore sustav kanala i šupljina poput spužve. Negativni naboj rešetke je kompenziran prisustvom mobilnih hidratiziranih kationa. Veličina i oblik kristala ovise o tipu zeolita i uvjetima pripreme [1]. Koriste se kao molekulska sita i nosači lijekova, antibakterijskih sredstava i dr., kao ionski izmjenjivači, za pohranu nuklearnog otpada, kao adsorbensi i katalizatori...

Zahvaljujući kemijskom sastavu i strukturi zeolita, pogodni su da njihovom termičkom obradom mogu nastati razni keramički materijali (npr. mulit) [2]. Potreba za selektivnim, termički stabilnim katalizatorima potaknula je sintezu mulita s ugrađenim metalnim ionima. Pripravljene Fe- i Cu-mulit, (polazni materijal zeolit A), su se pokazali kao katalizatori za oksidaciju fenola vodikovim peroksidom.

I. EKSPERIMENTALNI DIO

Miješanjem lužnatih otopina natrijeva aluminata i natrijeva silikata pri sobnoj temperaturi pripravljena su dva hidrogela molarnog oksidnog sastava:

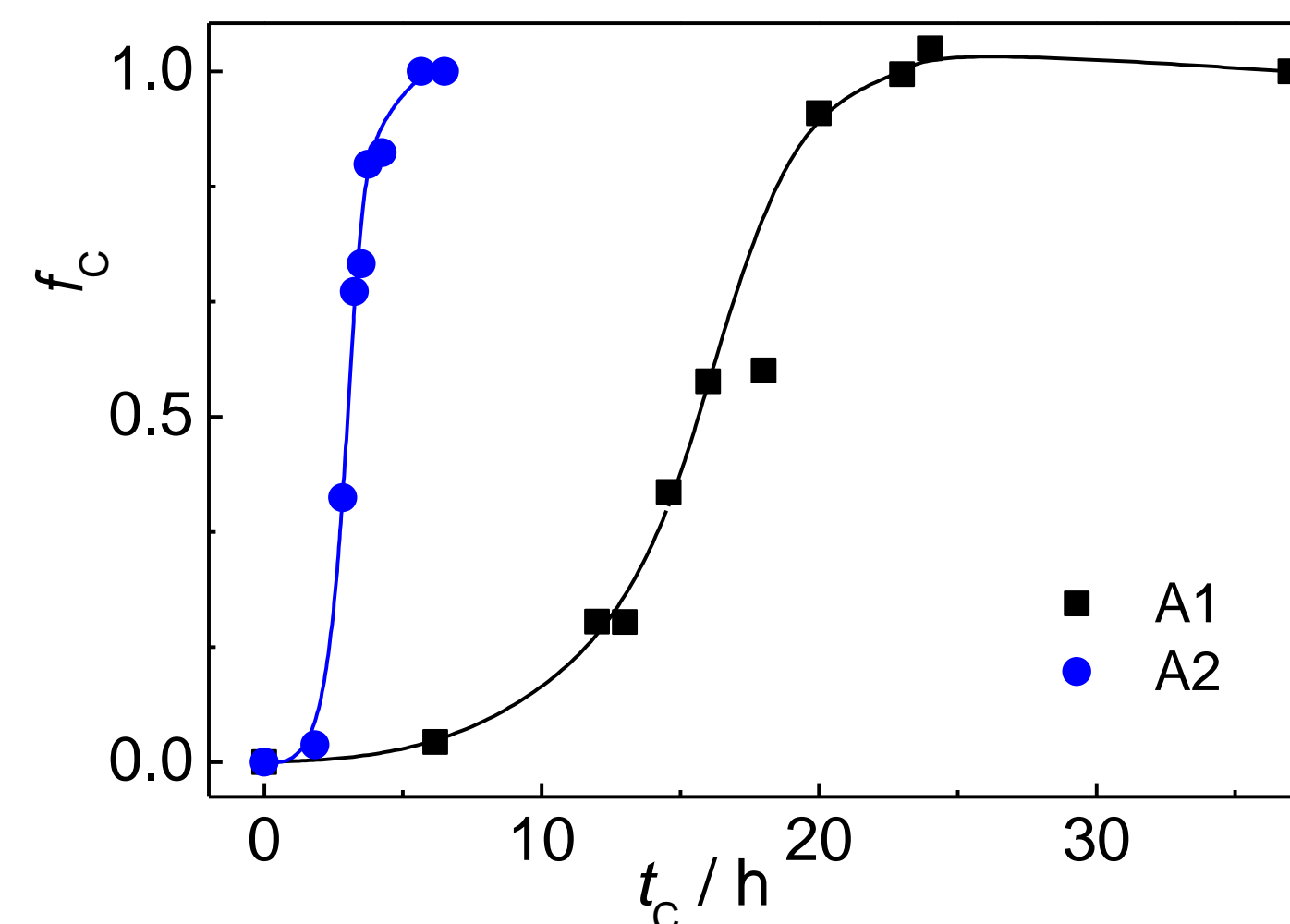
$3.2 \text{ Na}_2\text{O} \times 1.05 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2 \times 250 \text{ H}_2\text{O}$. Homogenizirani su i razdijeljeni u polietilenske reaktore. Prvi hidrogel (A1) je odmah stavljen u konvekcijsku peć zagrijanu na 80 °C, a drugi (A2) nakon starenja od 66 h na sobnoj temperaturi. U određenim trenucima su reaktori izvađeni iz peći, a reakcijska smjesa je centrifugirana kako bi se zaustavila reakcija te odvojile čvrsta od tekuće faze. Čvrsta faza se ispere i osuši na 105 °C. Odabrani uzorci čvrste faze dobivenih za vrijeme hidrotermičke transformacije oba hidrogela su karakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja.



Slika 1. Difrakcijske slike čvrstih faza uzoraka uzetih tijekom transformacije hidrogela A1.

DOPIRANI GANIT

Sol-gel tehnika pripreme materijala omogućuje stvaranje organsko-anorganskih kompozitnih struktura u obliku prahova, vlakana, membrana, itd. Nanomaterijali koji se mogu pripremiti pomoću koloida odnosno gelova (dobivenih iz sola) omogućuju razvoj novih proizvoda u različitim sferama ljudskog djelovanja, a osobito u kemijskom inženjerstvu i procesnoj tehnici te medicini i građevinarstvu. Trenutno postoji značajan interes za materijalima spinelne strukture dopiranim kationima Ti^{4+} kao aktivnoj vrsti u laserima čvrstog stanja. Kristalna rešetka ganita (ZnAl_2O_4) je pogodan domaćin za Ti^{4+} zbog svoje strukture, ali i ekološke prihvatljivosti. Nanokristalni prah ganita dopiran kationima Ti^{4+} u različitim udjelima je pripremljen iz prekursora dobivenog sol-gel tehnikom.



Slika 2. Krivulje kinetika kristalizacije hidrogelova A1 i A2.

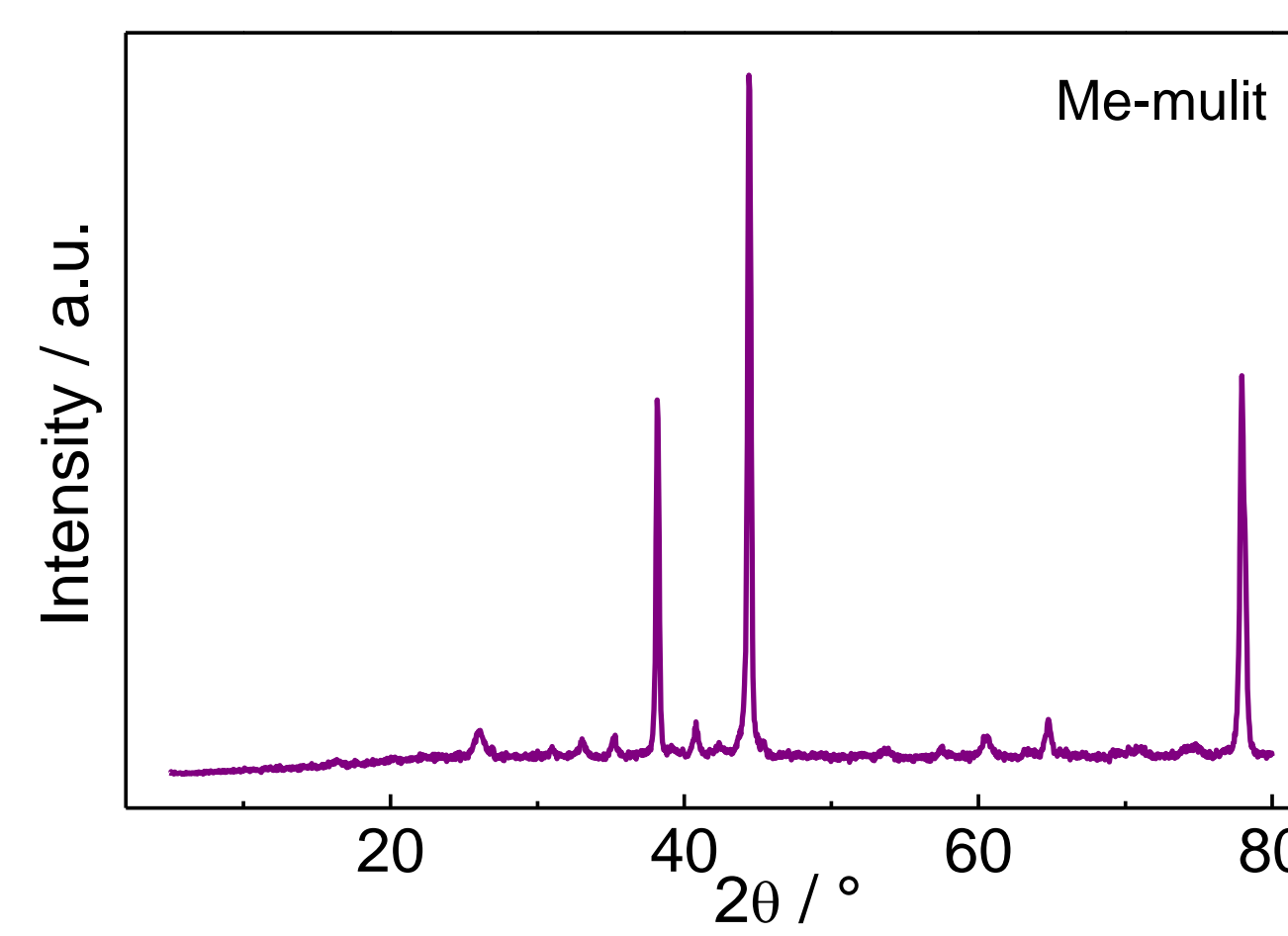
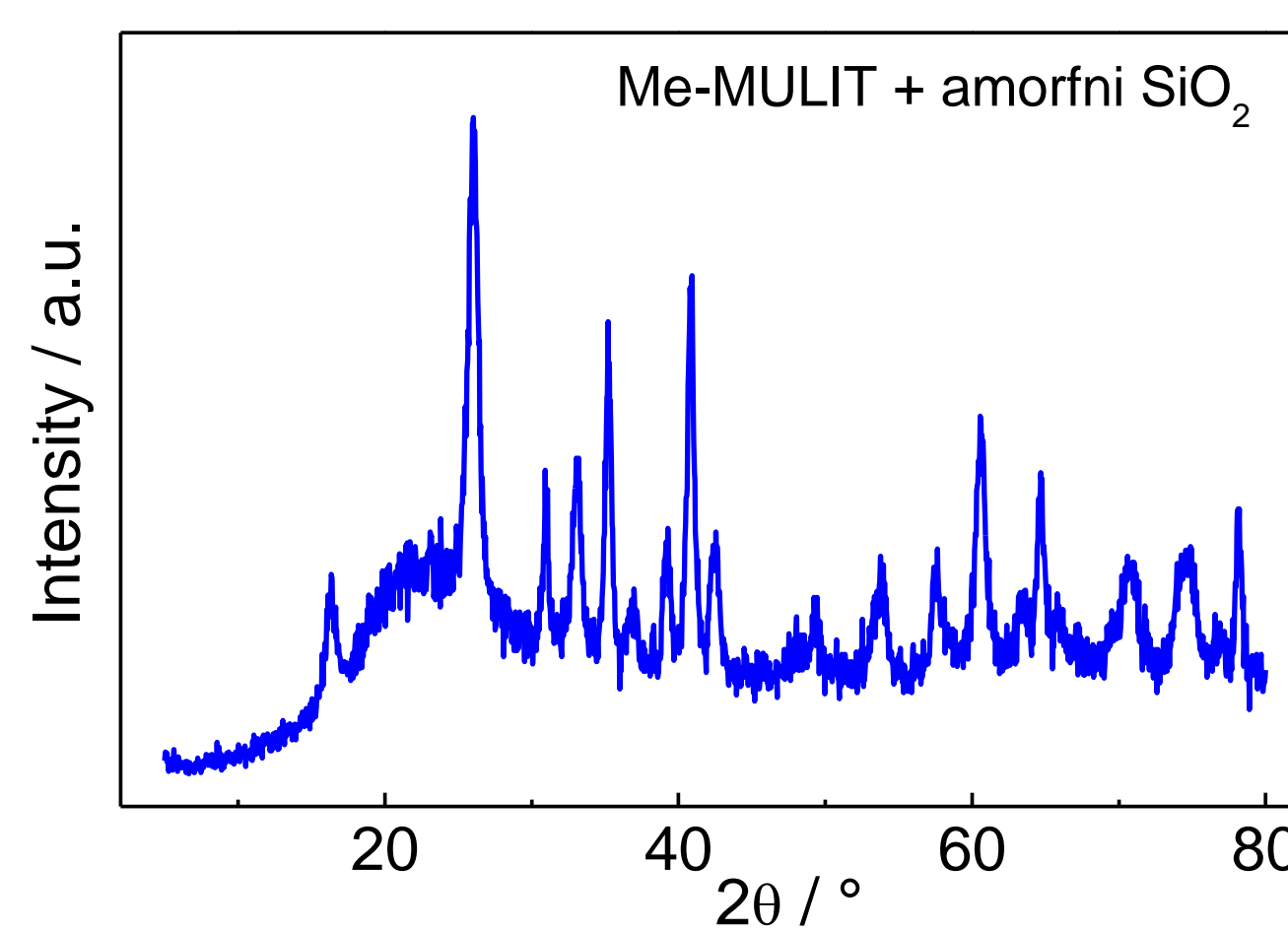
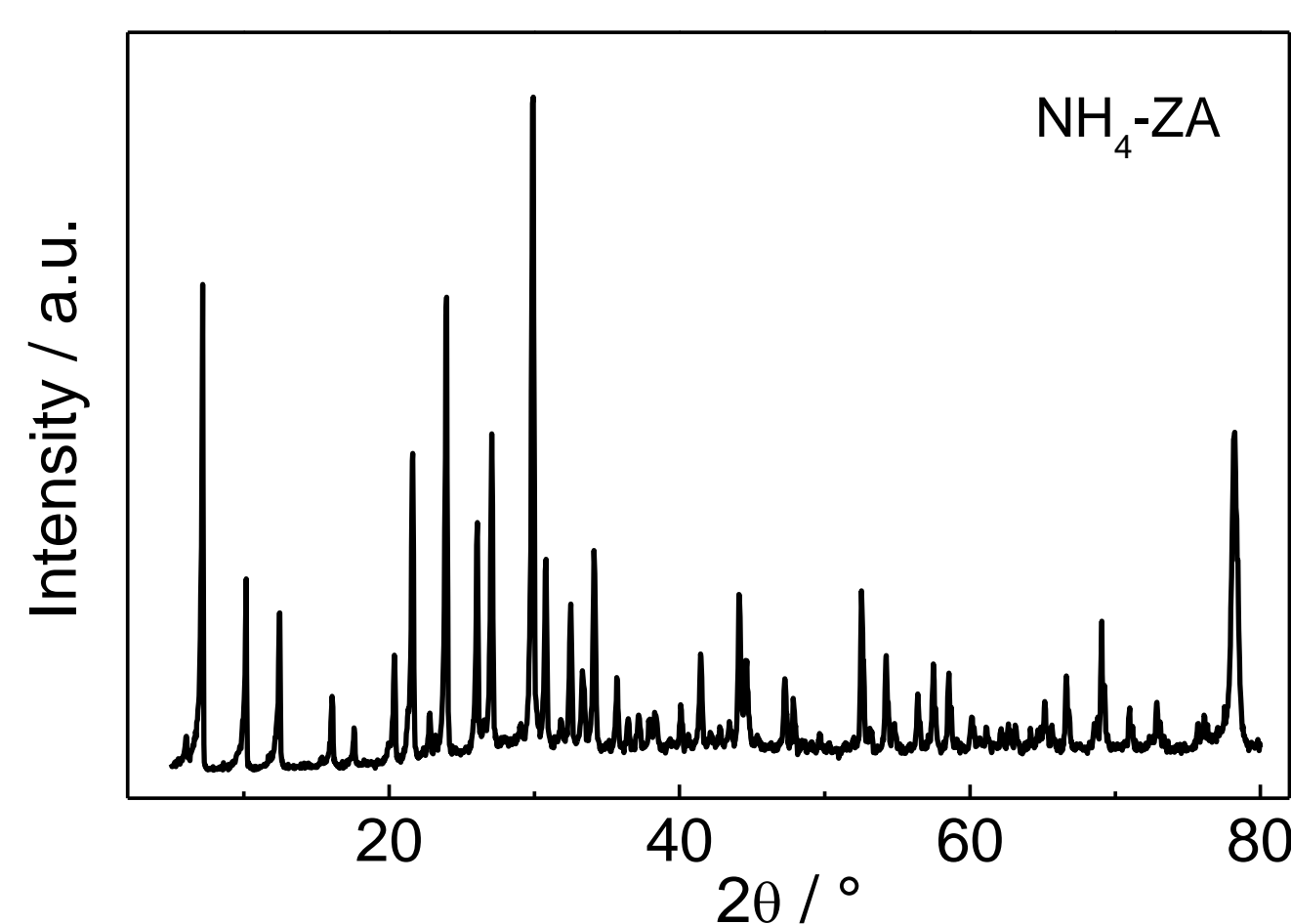
DIFRAKCIJA RENTGENSKOG ZRAČENJA

Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima je moćna metoda za proučavanje materijala jer može pružiti informacije o njegovu sastavu i kristalnoj strukturi, kao i o udjelu prisutnih faza ukoliko se radi o smjesi, o veličini kristalita, o orijentaciji kristala, o postojanju određenih deformacija u strukturi, itd. Ovdje je korištena za kvalitativno i kvantitativno praćenje tijeka nastanka zeolita A, njegove transformacije u mulit te za strukturnu analizu ganita dopiranog s Ti^{4+} [3]-[5].

REZULTATI

Odabrane difrakcijske slike uzoraka (slika 1.) uzetih tijekom transformacije hidrogela A1 pokazuju kako iz potpuno amorfne pekursora ($t_c = 0 \text{ h}$) postupno nastaje čisti zeolit A ($t_c = 20 \text{ h}$). Sustav A2 se ponaša slično, a razlikuje se u vremenu trajanja reakcije; u A1 amorfna faza se ne opaža nakon 20 h, a u A2 nakon 5.7 h. Krivulje kinetika kristalizacije (udio kristalne faze, f_c , u vremenu reakcije, t_c) izračunate iz difrakcijskih slika (slika 2.), to potvrđuju.

Budući da oba hidrogela imaju isti početni sastav i uvjete sinteze, a starenje uzrokuje smanjenje vremena kristalizacije, očito je da utječe na procese nastanka kristala. Iz navedenog slijedi da se starenjem hidrogela povećava broj kristalnih jezgri (nukleusa) koji rastu od početka reakcije. Posljedica je povećanje aktivne površine dostupne za rast kristala, ubrzano otapanje gela, time i brži fluks materijala što konačno uzrokuje skraćivanje vremena transformacije gela u kristale zeolita A.



Slika 3. Tijek procesa transformacije praćen difrakcijom rentgenskog zračenja – od zeolita A, preko smjese amorfno SiO_2 i mulita do čistog mulita.

II. EKSPERIMENTALNI DIO

Zeolit A je dobiven hidrotermičkom sintezom iz prekursora pripremljenog miješanjem lužnatih otopina natrijeva silikata i natrijeva aluminata. Na^+ kationi zeolita A su prvo zamijenjeni s NH_4^+ . Dobiveni $\text{NH}_4\text{-ZA}$ je zamijenjen s Cu^{2+} i Fe^{3+} kationima. Za transformaciju Cu/Fe-zeolita A u Cu/Fe-mulit, oba materijala su termički tretirana 3 h (pri 1300 K), a potom obrađena otopinom natrijeva hidroksida. Uzorci su ispirani do neutralnog pH efluenta. Svaki od priređenih uzoraka je prije daljnje obrade analiziran difrakcijom rentgenskog zračenja.

REZULTATI

Difrakcijske slike uzoraka (slika 3.) omogućuju praćenje transformacije zeolita A u mulit: prvi uzorak je ZA zamijenjen s NH_4^+ ionima; drugi pokazuje da je dobivena smjesa mulita i amorfno SiO_2 , nakon termičke obrade materijala zamijenjenih s Cu^{2+} i Fe^{3+} ; treći uzorak je čisti Cu/Fe-mulit koji je preostao nakon otapanja amorfno dijela otopinom NaOH.

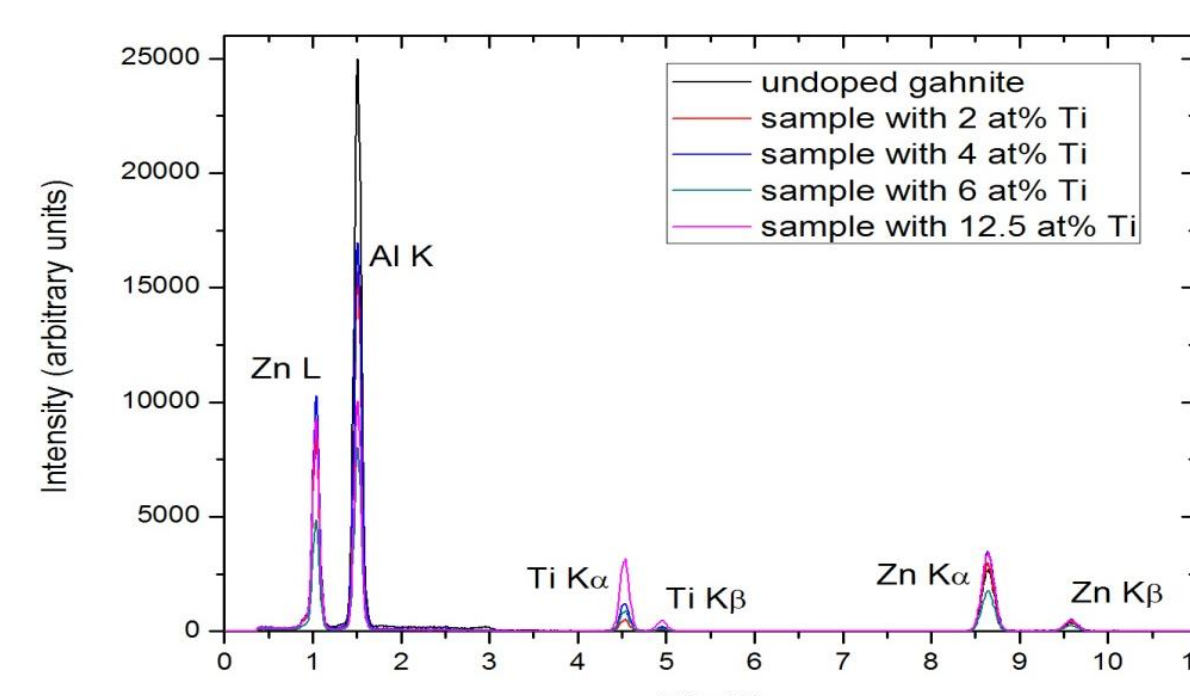
III. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci ganita dopirani s 0, 4, 8, 12 i 25 at. % kationa Ti^{4+} priređeni su iz prekursora dobivenog sol-gel metodom. Kemijski sastav im je potvrđen PIXE mjerenjima. Difrakcijom rentgenskih zraka pri 25 °C, uz korištenje automatskog difraktometra (Cu K α zračenje), prikupljena su dva skupa podataka:

- difrakcijska slika uzorka pomiješanog s prahom silicija (unutarnji standard) u svrhu određivanja parametra jedinične ćelije,
- difrakcijska slika čistoga uzorka snimana u svrhu uočnjavanja strukture Rietveldovom metodom.

REZULTATI

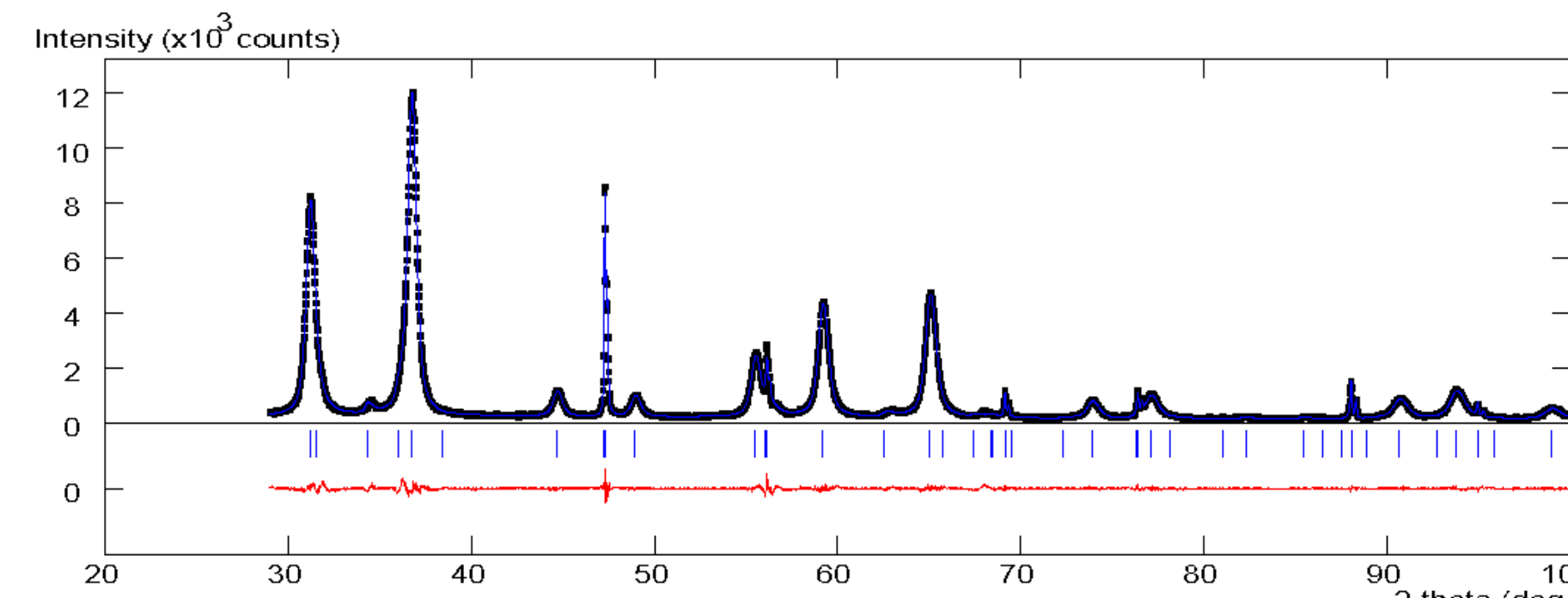
Priređeni uzorci ganita dopirani kationima Ti^{4+} imaju normalnu spinelnu strukturu. Parametri jedinične ćelije uzoraka linearno rastu s porastom udjela titana, ukazujući na ugradnju kationa Ti^{4+} u njihovu strukturu. Uočnjavanje strukture Rietveldovom metodom pokazalo je da se kationi Ti^{4+} ugrađuju na oktaedrijska kationska mjesta u normalnoj spinelnoj strukturi sa suviškom cinka. Određena je kemijska formula za uzorke ganita dopirane kationima Ti^{4+} : $\text{V}[\text{Zn}^{2+}]^{\text{VI}}[(\text{Al}^{3+})_{2-2x}(\text{Ti}^{4+})_x(\text{Zn}^{2+})_x]\text{O}_4$, $0.25 \geq x \geq 0.04$.



Slika 4. PIXE analiza dopiranih uzoraka.

Tablica 1. Parametri jedinične ćelije priređenih uzoraka.

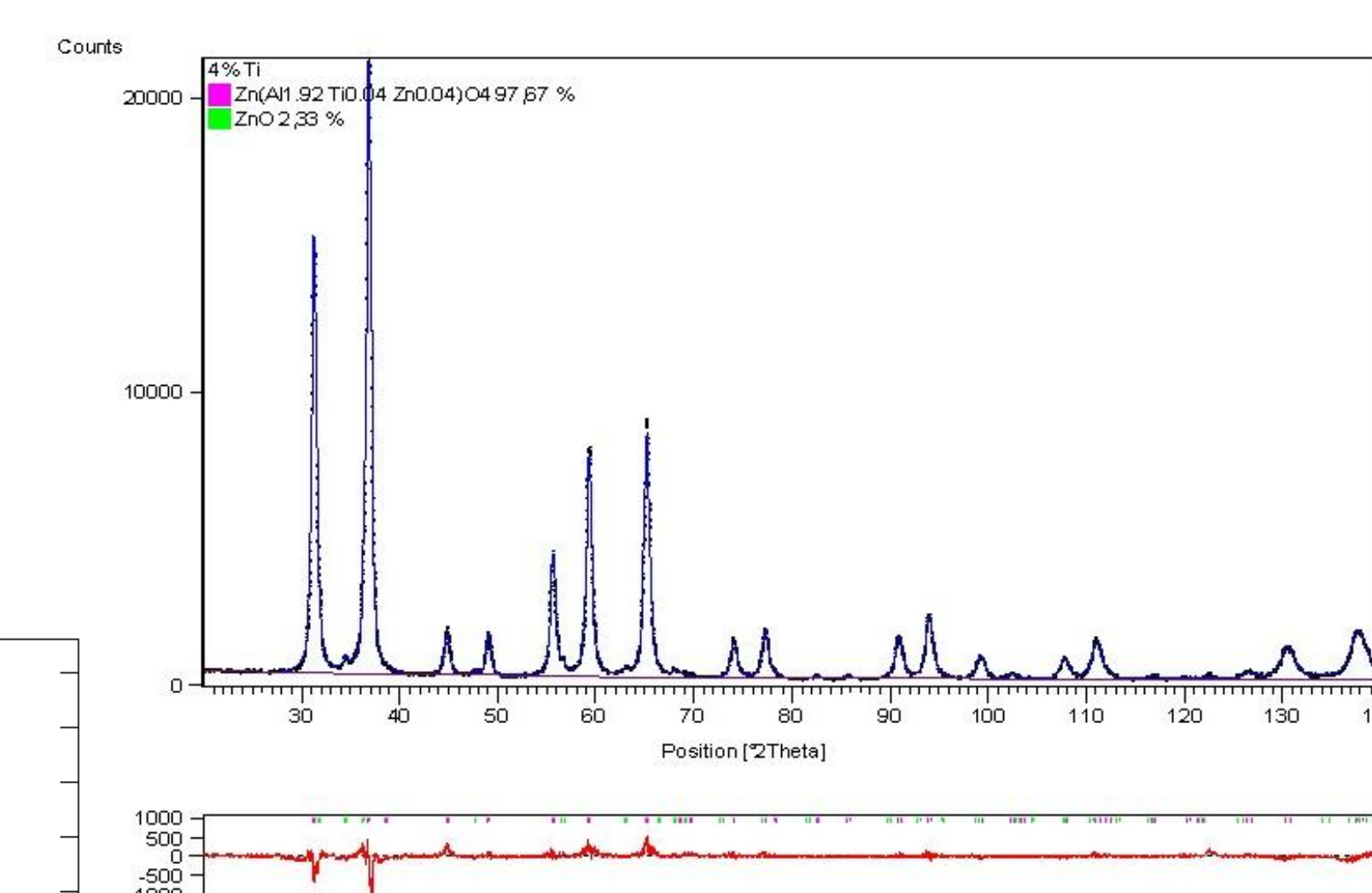
Ti (at%)	R_{wp}	$a(\text{Å})$
0	0.0633	8.0854(3)
2	0.0480	8.0951(2)
4	0.0758	8.1040(4)
6	0.0730	8.1061(2)
12.5	0.0876	8.1325(2)



Slika 5. WPPF rezultat, ganit dopiran sa 6 at.% Ti, $R_{wp}=0.073$.

Tablica 2. Rezultati Rietveldovog uočnjavanja za priređene uzorke.

Ti (at%)	Parametar položaja kisika, u	Udaljenost metal-kisik u tetraedru (Å)	Udaljenost metal-kisik u oktaedru (Å)
0	0.2644(1)	1.953(1)	1.913(1)
2	0.2637(1)	1.946(1)	1.920(1)
4	0.2637(1)	1.947(1)	1.922(1)
6	0.2638(1)	1.949(1)	1.926(1)
12.5	0.2638(1)	1.955(1)	1.927(1)



Slika 6. Uočnjavanje strukture Rietveldovom metodom. Rezultat za uzorak ganita dopiranog s 2 at% Ti, $R_{wp}=0.0606$.

ZAKLJUČAK

Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima je vrlo pogodna metoda za karakterizaciju i proučavanje različitih tipova materijala. Ovdje je korištena za:

- kvalitativnu (utvrđivanje prisutnosti amorfne/kristalne faze u uzorcima) i kvantitativnu (određivanje krivulja kristalizacije) faznu analizu uzoraka
- računanje parametara jedinične ćelije kristalnog materijala
- određivanje promjena unutar strukture materijala
- uočnjavanje strukture Rietveldovom metodom.

Rezultati provedenih ispitivanja su omogućili bolje razumijevanje strukturnih svojstava priređenih materijala i predstavljaju osnovu za njihovu buduću proizvodnju/upotrebu.

ZAHVALE:

Ovom prilikom zahvaljujemo svojim mentorima na njihovoj svesrdnoj i nesebičnoj pomoći tijekom dosadašnjeg rada: dr. sc. Borisu Subotiću i dr. sc. Josipu Broniću (A. P.), dr. sc. Cleo Kosanović (I.B.) i dr. sc. Biserki Gržeti (M. V.).

LITERATURA:

- [1] J. Bronić, B. Subotić, I.Šmit, Lj.A. Despotović, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **37**, 107-114.
- [2] C. Kosanović, B. Subotić, *Microporous Mater.*, 1997, **12**, 261-266.
- [3] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 1986, **19**, 440.
- [4] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 1993, **26**, 583.
- [5] X'Pert HighScore Plus Program, version 2.1, PANalytical, The Netherlands, 2004.