

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Aleksandra M. Radulović

**UTICAJ INKLUZIJA NA FAZNE
TRANSFORMACIJE MREŽNIH
ALUMOSILIKATA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandra M. Radulović

**THE INFLUENCE OF INCLUSIONS ON
PHASE TRANSFORMATIONS OF
FRAMEWORK ALUMINOSILICATES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

MENTOR:

**Redovni profesor dr Vera Dondur
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu**

ČLANOVI KOMISIJE:

**Vanredni profesor dr Ljiljana Damjanović
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu**

**Vanredni profesor dr Gordana Ćirić Marjanović
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu**

**Naučni saradnik dr Predrag Vulić
Rudarsko geološki fakultet
Univerzitet u Beogradu**

Datum odbrane:

Prezentovana doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za hemijsku kinetiku Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Laboratoriji za materijale Instituta za opštu i fizičku hemiju u Beogradu, kao i Laboratoriji za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, u okviru projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj republike Srbije br. 142055 i 172018. Rukovodilac disertacije bila je dr Vera Dondur, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, koja je i rukovodilac navedenih projekata Ministarstva.

Neizmernu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Veri Dondur, koja mi je omogućila izradu ovog rada, uvela u oblast alumosilikatnih materijala, usmeravala istraživanja, kritički razmatrala rezultate i pomagala kod tumačenja istih.

dr Radovanu Dimitrijeviću (†), redovnom profesoru Rudarsko geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, koji nažalost više nije sa nama, dugujem veliku zahvalnost na znanju prenešenom tokom godina zajedničkog rada. Brojne diskusije i saveti ostavili su sećanje na vrhunskog stručnjaka i iskrenog prijatelja koji je uvek bio tu da ohrabri i da podršku.

Veliku zahvalnost dugujem dr Predragu Vuliću naučnom saradniku Rudarsko geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na brojnim diskusijama o karnegitima i nefelinima, pomoći tokom rada u laboratoriji za kristalografiju i sveukupnom angažovanju.

Zahvaljujem se dr Ljiljani Damjanović profesorki Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, čiji su saveti i iskustvo u oblasti alumosilikatnih materijala bili dragoceni u tumačenju rezultata.

Profesorki Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, dr Gordani Ćirić-Marjanović dugujem zahvalnost na snimanju i tumačenju ramanskih spektara, korisnim sugestijama i volji da mi pomogne u brojnim trenucima.

dr Branislavu Simonoviću, naučnom savetniku i direktoru Instituta za opštu i fizičku hemiju zahvaljujem na razumevanju i podršci tokom mog višegodišnjeg rada u Institutu.

Zahvaljujem se kolegama Instituta za opštu i fizičku hemiju na saradnji, posebno dr Zoranu Miladinoviću naučnom saradniku, za NMR merenja i interpretaciju rezultata, Dragani Arandelović, stručnom saradniku, za DTA merenja i stručnim saradnicima Olgici i Branimiru Kovačević na sugestijama, savetima i pomoći tokom rada u hemijskoj laboratoriji.

Zahvaljujem se i dr Nevenki Rajić redovnom profesoru Tehnološko metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, za DSC merenja i Milošu Bokorovu stručnom saradniku centra za elektronsku mikroskopiju Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu, za SEM analize.

Kolegama iz laboratorije za hemijsku kinetiku Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Bojani, Maji i Aci zahvaljujem na prijateljskoj podršci, pomoći i saradnji.

Mojoj porodici se zahvaljujem na ljubavi, razumevanju i podršci.

Naslov doktorske disertacije:

Uticaj inkluzija na fazne transformacije mrežnih alumosilikata

Rezime:

Iako termalno indukovane transformacije mrežnih alumosilikata daju jedinstven metod za formiranje novih faza sa poboljšanim osobinama, zbog kompleksnosti samog procesa, mehanizam konverzije još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Usled male jedinične ćelije ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$) i dobro proučene mrežne strukture i raspodele van-mrežnih katjona, zeolit Na-LTA predstavlja model supstancu za ispitivanje promena u uređenju na kratkom, srednjem i dugom doletu u procesu termalnih transformacija zeolita u popunjene derivate SiO_2 polimorfa. Iako su još prva istraživanja pokazala da svaki sintetisan Na-LTA zeolit nije čist u kristalografskom smislu i u zavisnosti od uslova sinteze sadrži različite količine Na, Al i Si inkluzija unutar α i β kaveza, u literaturi ne postoje podaci o katalitičkom uticaju ovih vrsta na mehanizam termalne konverzije Na-LTA zeolita. Prezentovana teza sumira rezultate istraživanja uticaja Na, Al i Si inkluzija na mehanizam termalno indukovanih transformacija Na-LTA zeolita u karnegitske i nefelinske polimorfe.

U prvom delu teze opisan je postupak sinteze Na-LTA zeolita sa različitim sadržajem Na, Al i Si inkluzija. Ispitan je uticaj variranja $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ odnosa u polaznoj reakcionoj smeši na stehiometriju sintetisanih Na-LTA zeolita i morfologiju kristalnih zrna. Kao postupak uklanjanja inkluzija zaostalih u Na-LTA zeolitima nakon sinteze, predložen je tretman refluksovanja Na-LTA zeolita na 100°C , koji ne izaziva amorfizaciju i dodatne strukturne promene u Na-LTA zeolitima.

Drugi deo teze fokusiran je na ispitivanje uticaja Na, Al i Si inkluzija na termalnu stabilnost Na-LTA zeolita i njegovu konverziju u karnegitske i nefelinske polimorfe. Posebna pažnja je posvećena ispitivanju mehanizma fazne transformacije Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit koji je u literaturi prezentovan dvema različitim šemama: kao direktna topotaktička transformacija $\text{Na-LTA} \rightarrow$ nisko-temperaturni karnegit i kao dvostepeni mehanizam $\text{Na-LTA} \rightarrow$ Amorfna faza \rightarrow nisko-temperaturni karnegit. Metodama XRPD, DTA i IR spektroskopije je utvrđeno da Na i Al inkluzije podstiču fazni

prelaz Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit uz nemogućnost detekcije kolapsa LTA mreže u amorfnu strukturu, izazivajući brzo raskidanje i formiranje novih veza, pri čemu brzina termalne transformacije raste sa povećanjem sadržaja Al. Sa druge strane, u slučaju faznog prelaza refluksom tretiranih Na-LTA zeolita idealne stehiometrije u nisko-temperaturni karnegit, utvrđen je kolaps LTA mreže u stabilnu amorfnu strukturu iz koje je zatim kristalisala faza nisko-temperaturnog karnegita. Karakterizacijom amorfne NaAlSiO_4 faze infracrvenom i ramanskom spektroskopijom, utvrđeno je prisustvo četvoročlanih i šestočlanih tetraedarskih prstenova čime je zaključeno da su kolapsom zeolita u amorfnu fazu zadržani fragmenti LTA mreže, što može biti polazna osnova u sintezi „perfektnih“ stakala.

Na višim temperaturama, ispitani su uslovi formiranja nefelinskih struktura, rekonstruktivnom faznom transformacijom nisko-temperaturnog karnegita, što je usled velikog broja nefelinskih polimorfa različite simetrije, veoma aktuelna problematika. Rezultati ispitivanja su pokazali da Na, Al i Si inkluzije u Na-LTA zeolitu uslovljavaju transformaciju nisko-temperaturnog karnegita u smešu monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, dok se u procesu termalno indukovanih transformacija refluksom tretiranih zeolita idealne LTA stehiometrije, formira faza čistog osnovnog heksagonalnog nefelina. Takođe, ispitani su uslovi termalne konverzije monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin.

U prisustvu Na i Si inkluzija sintetisana je intermedijerna faza nefelinskog („ABABAB...“) strukturnog tipa koja nije mogla biti identifikovana na osnovu poznatih nefelinskih struktura. Razlike u uređenju na kratkom i srednjem dometu visokotemperaturnih NaAlSiO_4 polimorfa dobijenih termalnom konverzijom Na-LTA zeolita različite stehiometrije, pripisane su uticaju Na, Al i Si inkluzija u kavezima zeolita.

Ovim istraživanjem predloženo je da Na-LTA zeolit predstavlja primer mnogo šireg problema uticaja nestehiometrije na tok i mehanizam termalno indukovanih transformacija zeolita, kao i da se isti zaključci mogu primeniti i na druge tipove zeolita koji sadrže različite van-mrežne katjone.

Ključne reči: Na-LTA zeolit, karnegit, nefelin, termalno indukovane fazne transformacije, poliamorfizam, rendgenska difraktometrija praha, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, skenirajuća elektronska mikroskopija, vibraciona spektroskopija, NMR spektroskopija

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

**Title: The influence of inclusions on phase transformations
 of framework aluminosilicates**

Abstract:

Although thermally induced transformations of framework aluminosilicates provide unique method for synthesis of materials with advanced properties, conversion mechanism is not explained yet because of the complexity of the process. Because of the small unit cell ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$) and well known framework structure and extra-framework cation distribution, zeolite Na-LTA represents ideal model for investigation of changes in the short, middle and long range order, in the processes of zeolite thermal transformation into stuffed derivatives of SiO_2 polymorphs. Even though investigations showed that Na-LTA zeolite is not pure from crystallographic point of view and, depending on synthesis procedure, contains different amounts of Na, Al and Si inclusions inside α and β cages, there are no data regarding catalytic influence of these species on the mechanism of thermal conversions. Presented thesis surmises results of investigations of the influence of Na, Al and Si inclusion species on the mechanism of Na-LTA thermally induced transformations into carnegieite and nepheline polymorphs.

The first chapter of thesis deals with Na-LTA synthesis procedure with different amounts of Na, Al and Si inclusions. The influence of small variations of $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ratio in initial reaction mixture on stoichiometry of synthesized Na-LTA zeolites and crystal grain morphology is described. Refluxing treatment at 100°C is suggested as method for removing extra-framework species remained after synthesis process, which does not induce amorphization or other structural changes of zeolite.

The second chapter of the thesis is focused on the investigation of the influence of Na, Al and Si inclusions on zeolite Na-LTA thermal stability and conversion into carnegieite and nepheline polymorphs. Special attention is dedicated to the investigation of the mechanism of zeolite Na-LTA transformation into low-temperature carnegieite, which is presented with different conversion routes in the literature. In one aspect Na-LTA zeolite transforms directly into low-temperature carnegieite: $\text{Na-LTA} \rightarrow \text{low-temperature}$

carnegieite, while in the other, unfolds through amorphous phase: Na-LTA → Amorphous phase → low-temperature carnegieite.

XRPD, DTA and IR investigations showed that Na, Al and Si inclusions catalyze zeolite Na-LTA transformation into low-temperature carnegieite, without the possibility of detection of amorphous phase, inducing rapid breaking and formations of bonds, whereby the rate of transformation increases with increasing Al content. On the other hand, in the case of reflux treated Na-LTA zeolite with ideal stoichiometry, thermal transformation into low-temperature carnegieite is preceded by collapse of LTA framework and formation of stable amorphous phase, which subsequently crystallized into low-temperature carnegieite. Characterization of amorphous NaAlSiO_4 phase by IR and Raman spectroscopy showed the presence of four- and six-membered tetrahedral rings, which lead to conclusion that by the collapse of zeolite into amorphous phase, relicts of LTA framework are retained. This can be used as a starting point in synthesis of perfect glasses.

On higher temperatures, formation conditions of nepheline structures by reconstructive phase transformations of low-temperature carnegieite were investigated. Because of the various nepheline polymorphs with diverse symmetry, formation conditions of different nepheline structures are current problem in mineralogy. Investigation showed that Na, Al and Si inclusion species in Na-LTA zeolite, induce transformation of low-temperature carnegieite into mixture of monoclinic trinepheline and basic hexagonal nepheline, while in the process of thermally induced transformation of reflux treated samples with ideal stoichiometry, pure basic hexagonal nepheline was formed. Also, conditions of thermal conversion of monoclinic trinepheline into basic hexagonal nepheline were investigated.

Intermediate phase of nepheline (“ABABAB...”) structure type, which could not be identified according to known nepheline phases, was synthesized in the presence of Na and Si inclusion species. Differences in the short and middle range order between high-temperature NaAlSiO_4 polymorphs, formed by thermal conversion of Na-LTA with different stoichiometry, were ascribed to the influence of Na, Al and Si inclusions in zeolite cages.

By this investigation we propose that Na-LTA is the example of much wider problem of non-stoichiometry influencing the course of zeolite thermal transformation route and can be extended to other zeolite types containing various extra-framework cations.

Keywords: Na-LTA zeolite, carnegieite, nepheline, thermally induced phase transformations, polyamorphism, X-ray powder diffractometry, differential scanning calorimetry, scanning electronic microscopy, vibrational spectroscopy, NMR spectroscopy

Scientific Field: Physical Chemistry

Field of Academic Expertise: Physical Chemistry of Materials

Sadržaj

1.Uvod	1
2.Opšti deo sa pregledom literature	3
2.1 Mrežni silikati	4
2.1.1 Polimorfi silicijum dioksida	5
2.1.2 Popunjene derivatne strukture	10
2.1.2.1 Karnegiti	12
2.1.2.2 Nefelini	15
2.1.2.2.1 Fazni prelazi nefelinskih struktura	20
2.1.3 Zeoliti	21
2.1.3.1 Klasifikacija zeolitskih struktura	22
2.1.3.1.1 Struktura LTA zeolita	24
2.1.3.2 Sinteza zeolita	25
2.1.3.2.1 Sinteza zeolita Na-LTA	28
2.1.3.2.2 Hemijski sastav Na-LTA zeolita: Odstupanje od idealne stehiometrije	29
2.1.3.2.3 Karakterizacija van-mrežnih vrsta	30
2.1.3.2.4 Hidrotermalna stabilnost zeolita Na-LTA	31
2.2 Termalno indukovane transformacije (TIT) zeolita	33
2.2.1. Displativne i rekonstruktivne transformacije u zeolitima	35
2.2.1.1 Termalno indukovane transformacije Na-LTA zeolita	38
2.3 Nekristalni materijali, struktura stakla	41
2.3.1. Poliamorfizam zeolitskih struktura	44
2.4 Vibraciona spektroskopija mrežnih alumosilikata	48
2.4.1 Infracrveni spektri tektosilikata	50
2.4.1.1 Infracrveni spektri zeolita	51

2.4.1.1.1 Infracrveni spektri Na-LTA zeolita i faza formiranih u procesu TIT	54
2.4.2 Ramanska spektroskopija mrežnih alumosilikata	57
2.4.2.1 Ramanska spektroskopija Na-LTA zeolita	59
2.4.2.2 Ramanska spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza	59
2.4.2.3 Ramanska spektroskopija amorfnih analoga kristalnih tektosilikata	60
2.5 Ispitivanje lokalnog uređenja mrežnih alumosilikata	62
2.5.1 ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopije mrežnih alumosilikata	62
2.5.1.1 ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopija Na-LTA zeolita	65
2.5.1.1 ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopija karnegita i nefelina	66
3. Cilj rada	69
4. Eksperimentalni deo	71
4.1 Sinteza Na-LTA zeolita	72
4.2 Termički tretman	75
4.3 Metode karakterizacije	75
5. Rezultati i diskusija	78
5.1 Hemijski sastav Na-LTA zeolita	79
5.2 Morfološka analiza Na-LTA zeolita	83
5.3 Termalno indukovane transformacije (TIT) Na-LTA zeolita	89
5.3.1 Dehidratacija Na-LTA zeolita	89
5.3.2 Rekonstruktivna TIT Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit	91
5.3.3. TIT Na-LTA zeolita u amorfnu fazu	103
5.3.3.1 Uticaj Na i Al inkluzija na mehanizam TIT Na-LTA \rightarrow nt-Carn i strukturne razlike nt-Carn faza	108
5.3.4 Rekonstruktivna TIT nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfe	110

5.3.4.1. TIT nisko-temperaturnog karnegita u smešu monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina	118
5.3.4.2 TIT monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin	121
5.3.4.3 TIT nisko-temperaturnog karnegita u osnovni heksagonalni nefelin	122
5.3.4.4 Uticaj Na i Al inkluzija na TIT nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfe	123
5.3.5. TIT Na-LTA zeolita u nefelinski („ABABAB...”) tip strukture	125
5.3.5.1 Uticaj Na i Si inkluzija na TIT Na-LTA zeolita	131
5.4 Ispitivanje uređenja sintetisanih karnegitskih i nefelinskih faza	133
5.4.1 Ispitivanje uređenja prstenova karnegitskih i nefelinskih faza	133
5.4.2 Ispitivanje lokalnog uređenja karnegitskih i nefelinskih faza	137
5.4.2.1 ²⁹ Si MAS NMR spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza	137
5.4.2.2 ²⁷ Al MAS NMR spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza	141
5.5 Ispitivanje uređenja dve amorfne NaAlSiO ₄ faze formirane u procesu TIT Na-LTA zeolita	144
6. Zaključak	148
7. Literatura	154
8. Prilog	171

1. Uvod

Sintetički analozi popunjenih derivata silikatnih materijala predstavljaju pogodne strukturne baze za ispitivanje rekonstruktivnih i displasivnih transformacija u mrežnim alumosilikatima. Sintetičke faze ispitivane u okviru ove teze uključuju polimorfe karnegita i čistog natrijuskog nefelina. Oba polimorfa imaju istu kristalohemijsku formulu NaAlSiO_4 . Al- i Si- centrirane tetraedarske jedinice su organizovane u strukture jednostrukih šestočlanih prstenova (S6R), koji se dalje povezuju u dva tipa topologija: kristobalitski tip topologije („ABCABC...“ u slučaju karnegita) i tridimitski tip topologije („ABABAB...“ u slučaju nefelina). Različite distorzije šestočlanih prstenova kao i različit raspored slojeva indukuju brojne karnegitske i nefelinske strukture različite simetrije. Usled pojave velikog broja polimorfa, problem mehanizma nastanka karnegita i nefelina je veoma aktuelan.

Ispitivanja su pokazala da se karnegitski i nefelinski tipovi polimorfa mogu dobiti postupkom termalno indukovanih transformacija različitih zeolitskih tipova kao što su: Na-LTA, Na-FAU i Na-GIS. Usled kompleksnosti ovog procesa, koji je obično višestepen i zavisi od velikog broja hemijskih i strukturnih faktora (Si/Al odnos, topologija mreže i van-mrežne vrste), sintetisane karnegitske i nefelinske faze se strukturno razlikuju, a sam tok i mehanizam konverzije je teško predvideti.

Usled male jedinične ćelije ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$) i dobro proučene mrežne strukture i raspodele van-mrežnih katjona, zeolit Na-LTA predstavlja važnu model supstancu za ispitivanje evolucije tetraedarskih prstenova tokom termalnih transformacija u popunjene derivate tridimita i kristobalita. Iako su još prva istraživanja pokazala da svaki sintetisan Na-LTA zeolit nije čist u kristalografskom smislu i u zavisnosti od uslova sinteze sadrži različite količine Na, Al i Si inkluzija unutar α i β kaveza, u literaturi ne postoje podaci o katalitičkom uticaju ovih vrsta na mehanizam termalne konverzije Na-LTA zeolita.

U okviru ove teze detaljno je ispitan lokalni uticaj Na, Al i Si inkluzionih vrsta na evoluciju prstenova tokom termalne konverzije Na-LTA zeolita u visoko-temperaturne NaAlSiO_4

polimorfe. Tok termalno indukovanih transformacija zeolita Na-LTA se može predstaviti šemom: Na-LTA → nisko-temperaturni karnegit → nefelin → visoko-temperaturni karnegit. Iako je proučavanje termalno indukovanih transformacija zeolita praktično počelo sa sintezom Na-LTA zeolita, mehanizam transformacije Na-LTA u nisko-temperaturni karnegit je u literaturi prezentovan dvema različitim šemama: kao direktna topotaktička transformacija Na-LTA → nisko-temperaturni karnegit i kao dvostepeni mehanizam Na-LTA → Amorfna faza → nisko-temperaturni karnegit.

Utvrđivanje uslova koji uslovljavaju jedan ili drugi mehanizam je od ključnog značaja iz dva razloga. Kao prvo, formiranje stabilne amorfne faze na temperaturama znatno nižim od temperature topljenja Na-LTA zeolita je od interesa za proizvodnju tzv. „perfektnih” stakala. S druge strane, struktura nisko-temperaturnog karnegita za sada nije rešena i može se očekivati da će sinteza ovih faza u prisustvu inkluzija dati faze različite stehiometrije i strukture, što je veoma aktuelna problematika u ovoj oblasti.

Takođe, mehanizmi formiranja nefelinskih i trinefelinskih tipova struktura iz nisko-temperaturnog karnegita su još uvek nepoznati.

Karakterizacija sintetisanih karnegitskih i nefelinskih tipova visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 polimorfa dala je objašnjenja vezana za efekte koje prouzrokuju inkluzione vrste kako na mehanizam tako i na kinetiku transformacije ispitivanih sistema. Rezultati do kojih se došlo tokom izrade ove teze su značajni kako sa stanovišta razvoja novih materijala tako i sa stanovišta razumevanja mehanizama građenja alumosilikatnih faza, što je od fundamentalne važnosti u oblasti mineralogije.

2. Opšti deo sa pregledom literature

2.1 Mrežni silikati

Mrežni silikati obezbeđuju jednostavnu strukturnu bazu za raznovrsne tehnološke i geološke materijale. Osnovne izgrađivačke jedinice mrežnih silikata su atomi silicijuma okruženi sa po četiri atoma kiseonika, tako da grade tetraedarski oblik SiO_4 . Tetraedri se međusobno povezuju preko kiseonikovog atoma, obrazujući mreže različitih topologija. Karakteristika mrežnih silikata su dvostruko koordinisani kiseonikovi atomi koji se nalaze u rogljevima tetraedara i koji su čvrsto povezani samo sa atomima koji su smešteni u centrima tih tetraedara. Veze sa intersticijalnim (van-mrežnim) atomima i susednim poliedrima su znatno slabije. Odavde proizilazi bitna karakteristika mrežnih silikata da je mreža prilično fleksibilna iako su tetraedri ponaosob veoma kruti.

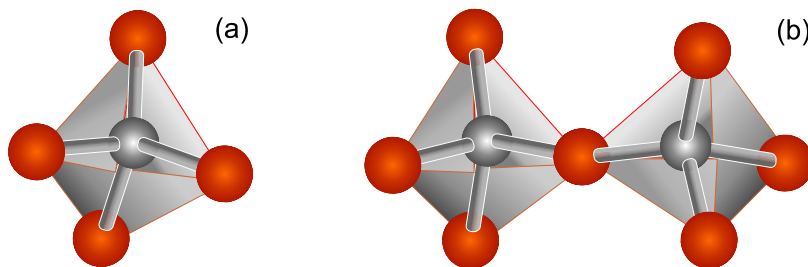
Postoje četiri osnovne grupe mrežnih silikata: polimorfi silicijum dioksida (SiO_2), feldspati, feldspatoidi i zeoliti. Ove četiri grupe mrežnih silikata čine 63 % zemljine kore. U SiO_2 polimorfima, struktura je izgrađena iz atoma silicijuma i kiseonika u odnosu 1:2. U ostalim mrežnim silikatima hemijski sastav je složeniji. Delimičnom zamenom Si^{4+} katjona, katjonom niže valence, npr. Al^{3+} , struktura samog tetraedra se neće znatno izmeniti, ali će se promeniti ukupno naelektrisanje. Kompenzacija naelektrisanja se postiže ugrađivanjem jedno- ili dvovalentnih katjona u šupljine mrežne strukture, tzv. pozicije van-mrežnih katjona. Na ovaj način, supstitucijom silicijuma aluminijumom i ugrađivanjem van-mrežnih katjona, obezbeđena je raznolikost mrežnih silikata po hemijskom sastavu, a samim tim i po osobinama. Usled različite distorzije mreže u različitim pravcima oko ugrađenih van-mrežnih katjona, pri čemu se zadržava povezanost poliedara, nastaje familija blisko povezanih struktura. Mala razlika u energijama između struktura sa neznatno različitim T-O-T (T = Si, Al) uglovima i velika raznolikost topologije mreža su uzrok postojanja velikog broja polimorfa koji su međusobno povezani faznim prelazima. Postoje tri tipa polimorfnih faznih transformacija:

- *Rekonstruktivne transformacije* – fazni prelazi prvog reda pri kojima dolazi do raskidanja T-O-T veza i rekonstrukcije mreže. Ove transformacije su spore, neophodna je velika energija aktivacije i dešavaju se pri visokoj temperaturi ili pritisku.

- *Displativne (pomerajne) transformacije* – fazni prelazi višeg reda pri kojima ne dolazi do raskidanja hemijskih veza već se menjaju uglovi između veza, usled čega dolazi do distorzije kristalne rešetke i promene simetrije strukture. Displativne transformacije se odigravaju brzo uz malu energiju aktivacije.
- *Red/nered transformacije* – fazni prelazi zasnovani na preuređenju rasporeda atoma, a ne veza.

2.1.1 Polimorfi silicijum dioksida

Poznato je devet SiO_2 polimorfa: stišovit, koesit, keatit i nisko (α) / visoko (β) - temperaturni polimorfi kvarca, tridimita i kristobalita. Od devet nabrojanih SiO_2 polimorfa samo se keatit ne pojavljuje u prirodi. Stišovit i koesit su forme SiO_2 koje se javljaju na visokim pritiscima, što rezultuje u većoj gustinu u odnosu na ostale polimorfe. Stišovit je jedini polimorf u kojem se silicijum javlja u oktaedarskoj koordinaciji sa kiseonikom, što se dešava zahvaljujući visokom pritisku pod kojim se mineral formira. Svi ostali SiO_2 polimorfi su tetraedarski [1].



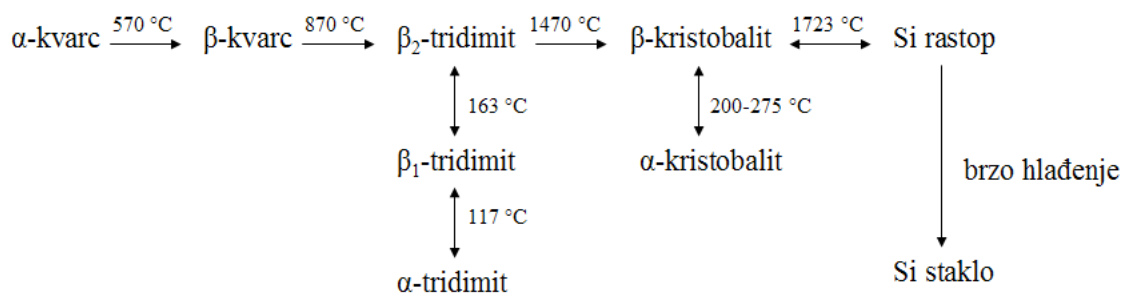
Slika 1. (a) SiO_4 tetraedar; (b) povezivanje SiO_4 tetraedara preko kiseonika

Na slici 1 prikazano je povezivanje SiO_4 tetraedara preko atoma kiseonika. Srednje Si-O rastojanje u tetraedarskim polimorfima iznosi 0.161 - 0.162 nm, dok je srednje O-O rastojanje 0.264 nm. Varijacije u Si-O-Si uglovima i skoro neograničena rotacija susednih tetraedara oko atoma kiseonika uzrokuju raznolikost u strukturi i gustini silikatnih mreža u različitim SiO_2 polimorfima [2], Tabela 1.

Tabela 1. Kristalna simetrija i gustina u različitim SiO₂ polimorfima

SiO ₂ polimorf	Kristalni sistem	Gustina(g/cm ³)
Stišovit	Tetragonalan	4.35
Koesit	Monokliničan	3.01
Nisko-temperaturni (α) Kvarc	Trigonalan	2.65
Visoko-temperaturni (β) Kvarc	Heksagonalan	2.53
Keatit (sintetički)	Tetragonalan	2.50
Nisko-temperaturni (α) Tridimit	Monokliničan ili Rombičan	2.26
Visoko-temperaturni (β) Tridimit	Heksagonalan	2.22
Nisko-temperaturni (α) Kristobalit	Tetragonalan	2.32
Visoko-temperaturni (β) Kristobalit	Teseralan	2.20

Stabilnost SiO₂ polimorfa je određena temperaturom i pritiskom [3]. Pod različitim uslovima temperature i pritiska, SiO₂ polimorfi mogu da se transformišu jedni u druge rekonstruktivnom transformacijom. Takođe, svaki od tipova SiO₂ polimorfa ima i transformaciju pomeraja koja se označava kao α → β transformacija. Tako su kvarc, tridimit i kristobalit rekonstruktivni polimorfi, dok visoko- i nisko-temperaturne forme kvarca tridimita i kristobalita predstavljaju tri para displasivnih polimorfa. Konverzije jednog polimorfa u drugi tokom zagrevanja ili hlađenja mogu se predstaviti Shemom 1 [4]:

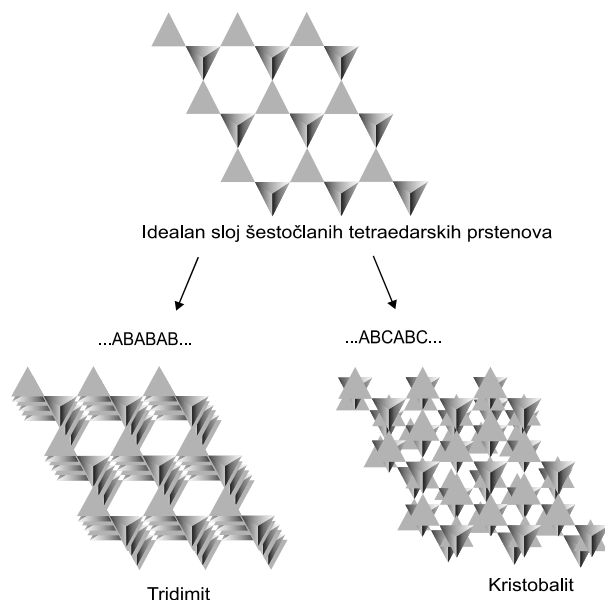
Shema 1: Konverzija SiO₂ polimorfa tokom zagrevanja i hlađenja

α -Kvarc je stabilan na većini temperatura i pritiska koji karakterišu zemljinu koru. Poznata su dva polimorfa: α -kvarc (nisko-temperaturni) i β -kvarc (visoko-temperaturni). Visoko-temperaturni kvarc je stabilan na temperaturama $> 573\text{ }^{\circ}\text{C}$ i hlađenjem se brzo transformiše u α oblik. Tridimit i kristobalit su visoko-temperaturni polimorfi SiO_2 koji se javljaju na niskom pritisku. Stabilni su na temperaturama $> 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (β_2 -tridimit) i $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ (β -kristobalit). Tridimit i kristobalit se hlađenjem transformišu u svoje nisko-temperaturne polimorfe: β_1 -tridimit, α -tridimit i α -kristobalit. Zagrevanjem visoko-temperaturnog kristobalita na temperaturama $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, dolazi do topljenja. Ukoliko se temperatura menja dovoljno sporo, diskutovane rekonstruktivne transformacije su u potpunosti reverzibilne, dok su pri brzom hlađenju verovatnije transformacije pomeraja. Zavisnost reverzibilnosti rekonstruktivnog procesa od brzine promene temperature je posledica same prirode transformacionog procesa koji uključuje raskidanje i rekonstrukciju veza.

Idealno povezivanje najviše simetrije u svim SiO_2 polimorfima se javlja u visoko-temperaturnim formama ovih polimorfa. Shodno tome, nisko-temperaturne forme su izvedene strukture nastale distorzijom visoko-temperaturnih formi. Struktura α -kvarca [5] je sastavljena iz tetraedara međusobno povezanih u dvostruke helikse koji su obavijeni oko c -ose. U visoko-temperaturnoj formi heksagonalne simetrije, prisutna je osa šestog reda. Displativnom transformacijom, rotacija tetraedara oko c -ose osu šestog reda svodi na osu trećeg reda, pa nisko-temperaturna forma kvarca ima trigonalnu simetriju, Tabela 1.

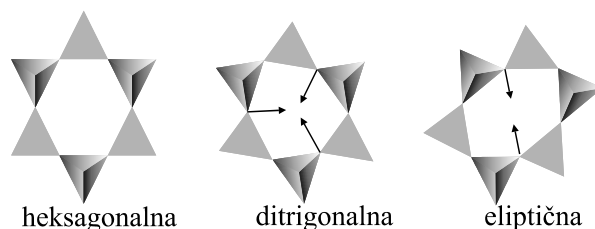
Tridimit i kristobalit imaju sličnosti u tetraedarskom vezivanju. Oba polimorfa imaju strukture koje mogu biti opisane slojevima koji se sastoje od međusobno povezanih SiO_4 tetraedara, naizmenično usmerenih na gore i na dole (UDUDUD...; U-up, D-down), formirajući šestočlane prstenove. Slojevi se zatim slažu jedan na drugi, povezujući se preko temena tetraedara. Heksagonalna simetrija svakog pojedinačnog sloja dozvoljava mogućnost ređanja slojeva na različite načine. Tridimit ima „ABABAB...” redosled slaganja slojeva i heksagonalnu strukturu sa slojevima paralelnim (001) ravnima, dok „ABCABC...” redosled slaganja tetraedarskih slojeva u kristobalitu daje maksimalnu topološku simetriju - površinski centriranu teseralnu strukturu sa slojevima paralelnim (111) ravnima. U strukturi tridimita, B sloj nije samo bočno translatovan A sloj, već uključuje i inverziju sloja A, tako da je redosled slaganja slojeva u tridimitu pravilnije

obeležiti „A∇A∇A∇...“. U kristobalitu nema ovakve inverzije. Uprkos sličnostima u strukturama tridimita i kristobalita, transformacija jedne faze u drugu je rekonstruktivan proces. Činjenica da su obe strukture izgrađene iz identičnih slojeva vodi do mogućnosti mešanja različitih sekvenci slojeva što omogućava međusobno urastanje ove dve faze, pri čemu nastaju predominantno-tridimitski uzorci koji sadrže kristobalitske delove i obrnuto [6]. Ova pojava je nazvana defektima tj. greškama u slaganju pošto se javlja kao nepravilnost u načinu naizmeničnog slaganja tetraedarskih slojeva. Priroda ovakvih defekata znatno utiče na osobine uzorka [3]. Nisko-temperатурne forme tridimita i kristobalita, koje nastaju na temperaturama < 150 i 230 °C, respektivno, su deformisane visoko-temperатурne forme. Ove displasivne transformacije redukuju simetriju tridimita do rombične, a kristobalita do tetragonalne, Tabela 1. Usled kompleksnosti, detaljna priroda ovih transformacija nije u potpunosti razjašnjena. Generalno, distorzije uključuju redukciju simetrije heksagonalnih prstenova tetraedara.



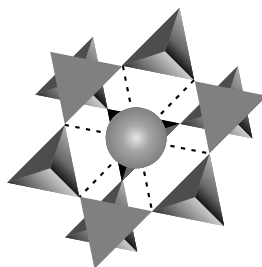
Slika 2. Dva načina slaganja identičnih tetraedarskih slojeva: „ABABAB...“ sekvenca (analogna heksagonalnom gustom pakovanju) karakteristična za idealnu strukturu tridimita; „ABCABC...“ sekvenca (analogna najgušćem teseralnom pakovanju) karakteristična za idealnu strukturu kristobalita.

Na slici 2 prikazana su dva idealizovana načina slaganja identičnih tetraedarskih slojeva u strukturama tridimita i kristobalita. Struktura tridimita sadrži široke kanale paralelne ravni (001). Ova idealizovana faza ima topološku simetriju $P6_3/mmc$. Kroz centar svakog šestočlanog prstena prolazi osa šestog reda paralelno ravni (001), dok osa trećeg reda prolazi kroz centar svakog tetraedra. Kao posledica ovoga, ugao Si-O-Si veze između tetraedara iznosi 180° , što je energetske nepovoljno [7]. Pomeranjem apikalnih kiseonika u tri simetrijski ekvivalentna položaja oko trojnih osa, ovaj ugao se smanjuje do povoljnije vrednosti, 134° , što za posledicu ima distorziju heksagonalnih prstenova u trigonalne i eliptične forme, slika 3.



Slika 3. Deformacija prstenova u fazama tridimita

Uočeno je da na visokim temperaturama kristobalita ima makroskopsku teseralnu strukturu $Fd\bar{3}m$, dok je mikroskopska struktura verovatno mnogo niža [8,9]. Struktura kristobalita sadrži „kaveze“. Kavez je heksagonalni tetraedarski prsten koji je zatvoren sa gornje i donje strane sa po jednim tetraedrom, na taj način formirajući šupljinu dovoljno veliku da se u nju ugradi alkalni ili zemnoalkalni katjon, koji će biti okružen sa 12 atoma kiseonika, slika 4.



Slika 4. Položaj katjona unutar kaveza u strukturi kristobalita. Šupljina je okružena šestočlanim prstenom izgrađenim od tetraedara i zatvorena (111) slojevima tetraedara (iznad i ispod ravni u kojoj leži prsten; gornji sloj nije prikazan radi jasnoće). Veze sa atomima kiseonika u istoj ravni prikazane su isprekidanim linijama.

2.1.2 Popunjene derivatne strukture

Derivatne strukture su klase kristalnih struktura izvedene iz jednostavnijih osnovnih struktura. Simetrija derivatne strukture je simetrijska podgrupa osnovne strukture. Na taj način, pri transformaciji osnovne u derivatnu strukturu, dolazi do gubitka simetrije u datoj zapremini. Ovo može biti uzrokovano na dva načina: (a) distorzijom početne strukture ili (b) zamenom atoma iz primarne strukture atomom različite hemijske vrste. Ukoliko dati atomi imaju valence različite od onih kojima su zamenjeni, razlika mora biti kompenzovana drugim atomima, pa se ove strukture nazivaju „popunjene“ derivatne strukture. Buerger je 1947 god. [10] uveo koncept popunjenih derivatnih struktura, a Plamer je 1994 god. [1] revidirao popunjene derivate silicijumovih kristalnih struktura.

Ako tokom formiranja silikatne strukture, određen deo Si^{4+} jona biva zamenjen Al^{3+} jonima (koji takođe podrazumeva koordinacioni broj četiri u odnosu na kiseonik) ukupna valentnost metala u strukturi je smanjena proporcionalno broju supstitucija. Polje stvoreno manjkom pozitivnog naelektrisanja formira negativno naelektrisanu poziciju koja privlači pozitivne jone. Polje je lokalno neutralizovano kada je naelektrisanje privučenog jona jednako deficitu naelektrisanja regiona. Uzimajući u obzir koordinaciju, alkalni i zemnoalkalni metali su najpogodniji za neutralizaciju. Prema tome, faze mogu biti klasifikovane kao popunjeni derivati silicijum dioksida ako sadrže topologiju mreže SiO_2 sa alkalnim ili zemnoalkalnim katjonima smeštenim unutar mrežnih šupljina. Osim stepenom Al/Si izmene, priroda van-mrežnih vrsta određena je geometrijom mreže. Ugrađivanjem u šupljine, van-mrežni katjoni uzrokuju naprezanje strukture nametanjem zahteva za najpoželjnijom dužinom veze katjon-kiseonik. Naprezanje može da bude umanjeno promenama u topologiji mreže pri čemu ona podleže displasivnoj distorziji. Usled različite distorzije mreže oko ugrađenih van-mrežnih katjona, formiraju se strukture sa različitim konfiguracijama prsten / kanal. U nekim popunjenim derivatnim strukturama, kao što su nefelin [11] i kalsilit [12], van-mrežni katjoni su smešteni u položajima koji čine deo strukture kanala unutar alumosilikatne mreže, dok u drugim, kao što je karnegit [13], ograničenje geometrije mreže uslovljava da su katjoni zarobljeni u kavezima.

S obzirom da se tetraedarski prsten oko šupljine skuplja odnosno širi, u šupljine koje postoje između slojeva tetraedara mogu se ugraditi katjoni različitog dijametra od Li^+ do Ca^{2+} . Kvarc ima šupljine ograničene veličine, koje su suviše male za K^+ ili Na^+ , ali dovoljno velike za Li^+ , Be^{2+} ili B^{3+} . Forme eukriptita, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_4$ i $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, su poznati derivati kvarca. Tridimit i kristobalit imaju veće šupljine, dovoljne da prime Na^+ , K^+ ili Ca^{2+} . Najpoznatiji derivati tridimita su nefelin $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ i kalsilit KAlSiO_4 . Strukture kalsilita i nefelina su popunjeni derivati visoko-temperaturne forme tridimita u kojima je polovina Si atoma zamenjena Al atomima, dok katjoni K^+ ili Na^+ koji kompenzuju naelektrisanje mreže zauzimaju kanale između prstenova tetraedara. Razlika u strukturama je u načinu distorzije prstenova. U ovom slučaju prstenovi ne mogu kontinualno da se prilagođavaju promeni veličine katjona, već postoje tri vrste prstenova koji se, u zavisnosti od sastava, kombinuju u različite rasporede. Ova tri tipa prstena su već pominjana u tridimitskoj strukturi: heksagonalni, ditrigonalni i eliptični, slika 3. Jedinjenja $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ i $\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{10}$ su derivati tridimita u kojem Mg zamenjuje Si. Derivati kristobalita su karnegiti, NaAlSiO_4 i $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$. Derivatne strukture su podložne variranju kao posledica Al-Si uređenja u tetraedarskim položajima i uređenja katjona u intersticijama.

Tipovi transformacija karakteristični za osnovne strukture SiO_2 polimorfa javljaju se i kod njihovih popunjenih derivata. Primer rekonstruktivnog prelaza između različitih popunjenih SiO_2 polimorfa, usled promene temperature, je nefelin \rightarrow karnegit. Polimorfna transformacija nefelina u karnegit je analogna polimorfnoj transformaciji tridimita u kristobalit. Ipak, za popunjene derivate karakterističan je još jedan tip faznih transformacija vezan za promenu uređenosti (red/nered) kako mrežnih tako i van-mrežnih katjona. Takođe, mogu se desiti i rekonstruktivne transformacije popunjenih SiO_2 polimorfa u faze koje nisu derivati SiO_2 .

U daljem tekstu su opisani popunjeni derivati tridimita i kristobalita, tj. različite polimorfne forme sintetičkog minerala sastava NaAlSiO_4 , kao što su nefelin i karnegit.

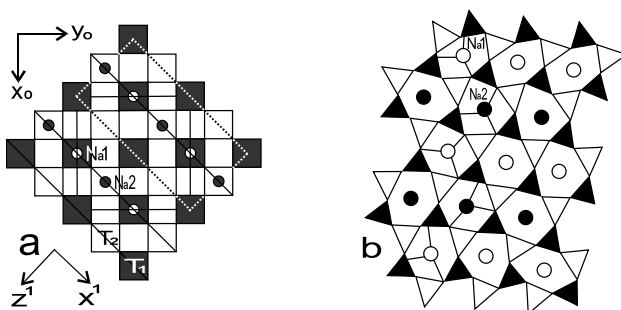
2.1.2.1 Karnegiti

Karnegit je popunjeni derivat kristobalita, sastava NaAlSiO_4 . Na temperaturama ispod $1250\text{ }^\circ\text{C}$, polimorf sastava NaAlSiO_4 ima strukturu nefelina. Iznad te temperature, pa sve do njegove tačke topljenja na $1526 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, stabilan je visoko-temperaturni karnegit.

Karnegit postoji u dve forme. Visoko-temperaturni karnegit ima površinski centriranu teseralnu strukturu sa prostornom grupom $Fd\bar{3}m$ (kao i visoko-temperaturni kristobalit) sa dimenzijama jedinične ćelije $a = 7.37(2)\text{ \AA}$ [14, 15]. Hlađenjem visoko-temperaturnog karnegita dolazi do displasivnog faznog prelaza na $667 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ u nisko-temperaturnu formu niže simetrije. Smatra se da niža simetrija potiče od distorzije idealne teseralne strukture a ne od pregrupisavanja položaja Si i Al atoma, međutim tačna kristalna struktura nisko-temperaturnog karnegita još uvek nije određena, usled nemogućnosti sinteze monokristala.

U literaturi je prisutan veliki broj radova koji se odnose na sintezu i strukturalna ispitivanja NaAlSiO_4 polimorfa. Barrer *et al.* [16] je sintetisao natrijum alumosilikat hidrotermalnim postupkom na temperaturama između 150 i $450\text{ }^\circ\text{C}$, a dobijenu nisko-temperaturnu formu je nazvao sintetički nefelin, iako rendgenski difraktogram nije indeksiran. Autori Smith *et al.* i Shannon *et al.* [17, 18] sintetisali su jedinjenje postupkom čvrste faze, a dobijena faza se razlikovala od faze koju je sintetisao Barrer [16]. Rendgenski difraktogram ni ovaj put nije indeksiran, a Shannon [18] je predvideo da ovo jedinjenje ima strukturne veze sa nisko-temperaturnim karnegitom. Borchert i Keidel [19] su opisali formiranje tzv. "popunjenog α -karnegita" tokom termalne destrukcije alumosilikata u prisustvu određene količine Na_2O . Utvrđeno je da temperatura formiranja ove faze veoma zavisi od sadržaja Na_2O , tj. opada sa povećanjem sadržaja Na_2O . Važne kristalografske rezultate dao je Klingenberg [20] koji je sintetisao nisko-temperaturnu formu karnegita NaAlSiO_4 , mešanjem komponenata u čvrstom stanju: Na_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiO_2 . Nakon zagrevanja na $800\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h), formirana je faza nefelina, koja je daljim zagrevanjem do $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h), rezultovala u formiranju visoko-temperaturnog karnegita. Hlađenjem je ova faza dala nisko-temperaturnu formu karnegita, a dobijeni difraktogram indeksiran je na bazi triklinične jedinične ćelije.

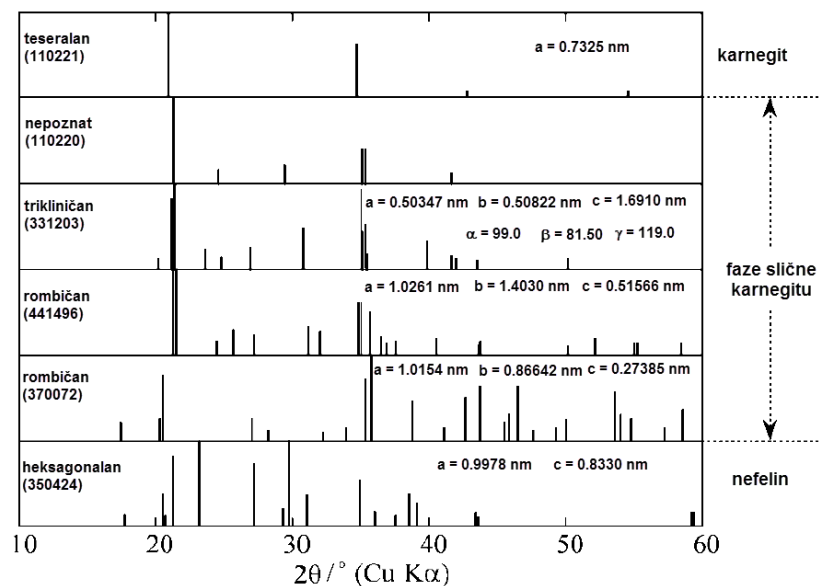
Difraktogrami praha faza sintetisanih nisko-temperaturnih formi karnegita [17, 18, 20] nemaju dobro poređenje. Razlike su pripisane refleksijama super-rešetke u odnosu na sub-ćeliju krostobalita. Liu *et al.* [21] je sintetisao modifikaciju NaAlSiO_4 , stabilnu na visokom pritisku i izostrukturu sa CaFe_2O_4 , koju je kasnije Yamada *et al.* [22] indeksirao na bazi rombične strukture. Thompson i saradnici [23] su zaključili da indeksiranje nisko-temperaturnog karnegita na trikliničnu jediničnu ćeliju [20] nije korektno. Difraktogram su indeksirali na bazi rombične ćelije sa prostornom grupom $Pb2_1a$ i dimenzijama jedinične ćelije: $a = 10.261(12)$, $b = 14.030(2)$ i $c = 5.1566(6)$ Å [23]. Utvrđeno je da idealni AlO_4 i SiO_4 tetraedri imaju Al-O i Si-O dužinu veze od 1.757 i 1.624 Å, respektivno, dok je odgovarajuća dužina O-O veze u AlO_4 i SiO_4 tetraedrima 2.896 i 2.652 Å [14, 15]. Osa b ove rombične faze je paralelna ivici jedinične ćelije teseralne visoko-temperaturne strukture i dvostruko je veće dužine. Ose a i c su rotirane za 45° u odnosu na teseralnu strukturu. Na slici 5 prikazana je struktura teseralnog visoko-temperaturnog karnegita i rombične forme nisko-temperaturnog karnegita.



Slika 5. Kristalna struktura karnegita NaAlSiO_4 : (a) Projekcija strukture visoko-temperaturnog karnegita na (001) ravan (teseralna jedinična ćelija); (b) Jedan tetraedarski sloj strukture nisko-temperaturnog karnegita u (111) ravni (rombična jedinična ćelija) (Ilustracija reprodukovana iz J.G. Thompson (1993) [23]).

Metodama ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopije, utvrđeno je da su atomi silicijuma i aluminijuma u strukturi karnegita, dobijenog termalnim tretmanom Na-LTA zeolita potpuno uređeni, tj. da je svaki SiO_4 tetraedar okružen sa četiri AlO_4 tetradara i obrnuto [24].

Na slici 6 prikazani su difraktogrami NaAlSiO_4 polimorfa koji se nalaze u JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) bazi podataka. Osim visoko-temperaturne forme karnegita teseralne simetrije (110221) i NaAlSiO_4 faze heksagonalnog nefelina (350424), u bazi podataka prijavljeno je nekoliko NaAlSiO_4 faza: dve faze rombične simetrije (370072) i (441496), faza triklinične simetrije (331203) kao i dve faze nepoznate simetrije (110220) i (331204). N. Tsumura i saradnici [25] su prijavljene NaAlSiO_4 faze kategorizovali u tri grupe: karnegit, nefelin i „faze slične karnegitu“, slika 6. Za razliku od XRD dijagrama faze teseralnog karnegita koji je jednostavan, u XRD dijagramima „faza sličnih karnegitu“ dolazi do cepanja refleksija i pomeranja ka višim ili nižim vrednostima ugla 2θ . Strukture ovih faza nisu određene i smatraju se deformisanim formama teseralnog karnegita. Triklinična i rombična struktura su takođe interpretirane kao deformisane strukture „slične karnegitu“.



Slika 6. Rendgenski difraktogrami NaAlSiO_4 faza u JCPDS bazi podataka (Ilustracija adaptirana iz N. Tsumura (2005) [25]).

Analogno tridimitu i kristobalitu, nefelin i karnegit se međusobno razlikuju u slaganju slojeva (Al, SiO_4) tetradara: nefelin ima „ABABAB...“ tip slaganja, dok je tip slaganja slojeva u karnegitu „ABCABC...“. Prelaz iz nisko-temperaturnog karnegita u nefelin

uključuje preuređenje (Al, SiO₄) mreže, tj. „ABCABC...” raspored slojeva se transformiše u „ABABAB...” procesom rotacije poliedara oko njihove ose trećeg reda [1]. Slično, transformacija nefelina u visoko-temperaturni karnegit podrazumeva preuređenje promenom sekvence slaganja identičnih slojeva tetraedara, od „ABABAB...” do „ABCABC...” rotacijom poliedara. Fazni prelaz nefelin → visoko-temperaturni karnegit je analogan faznom prelazu tridimit → kristobalit. Fazni prelaz tridimit → kristobalit, zahteva visoku temperaturu ~ 1500 °C, zbog raskidanja T-O-T veza između susednih slojeva, rotiranja tetraedara i pomeranja slojeva. Transformacija nefelin → visoko-temperaturni karnegit se dešava na nižoj temperaturi ~ 1250 °C i ima mnogo bržu kinetiku. Brzo kretanje van-mrežnih jona natrijuma na višim temperaturama, ubrzava fazni prelaz koji je pritom olakšan i prisustvom slabijih Al-O-Si veza između tetraedarskih slojeva. U Tabeli 2 dato je poređenje promena entalpije i entropije za fazni prelaz $\alpha \rightarrow \beta$ u kristobalitu i karnegitu [26].

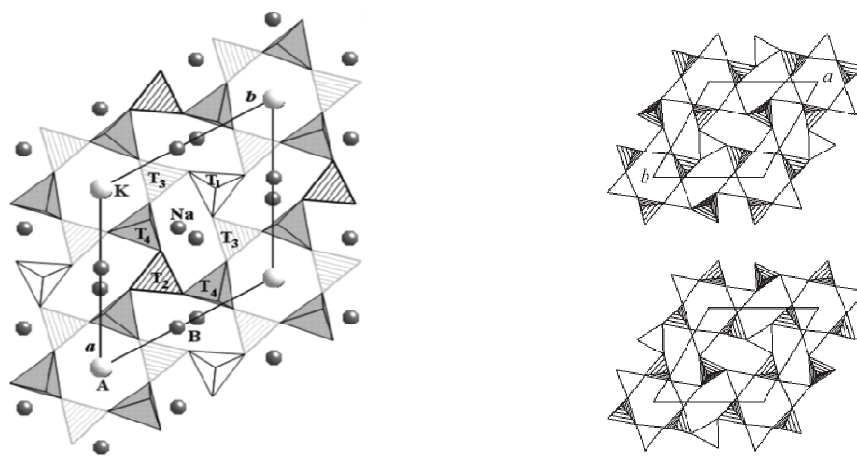
Tabela 2. Promene entalpije i entropije za $\alpha \rightarrow \beta$ prelaz u kristobalitu i karnegitu

	<i>Kristobalit</i>	<i>Karnegit</i>
T $\alpha \rightarrow \beta$ prelaza (K)	525	965
ΔH (KJ/mol)	1.3	8.1
ΔS (J/mol)	2.5	8.2

2.1.2.2 Nefelini

Popunjeni derivati tridimita imaju sastav u intervalu NaAlSiO₄ – KAlSiO₄. Najrasprostranjeniji u prirodi su poslednji član serije kalsilit KAlSiO₄ i nefelin čija je idealna formula Na₃KAl₄Si₄O₁₆. Nefelin je najzastupljeniji mineral iz grupe feldspatoida, a u zavisnosti od geološke istorije, može imati različit sastav i različite mineraloške osobine. Kristalnu strukturu prirodnog nefelina prvi je rešio Buerger sa saradnicima 1954 god. [27], a kasnija utučnjavanja [11] su potvrdila pretpostavku da ovaj mineral predstavlja popunjeni derivat tridimita. Alkalni katjoni Na⁺ i K⁺ zauzimaju dva različita položaja: joni kalijuma su smešteni u otvorene heksagonalne prstenove, pri čemu je svaki K⁺ jon koordinisan sa devet

kiseonikovih atoma, dok se joni natrijuma nalaze u deformisanim, eliptičnim prstenovima, što dovodi do koordinacionog broja od osam kiseonikovih atoma oko svakog Na^+ jona. Odnos eliptičnih prema ditrigonalnim prstenovima je 3:1. Distorzija usled katjona smeštenih u mrežne šupljine, kao i sama polarna priroda strukture usled Si/Al uređenja, snižava prostornu grupu simetrije od $P6_3/mmc$ do $P6_3$. U nefelinu postoje dva seta tetraedarskih položaja. Jedan set, u tzv. specijalnim položajima, okružuju po tri Na^+ jona, dok je drugi set, u tzv. opštim položajima, okružen sa po jednim K^+ jonom i dva Na^+ jona, kao najbližim susedima. Usled Si/Al uređenja, svaki set je dalje podeljen na dva, što daje ukupan broj od četiri različita tetraedarska položaja. Apikalni kiseonikovi atomi, koji povezuju susedne slojeve AlO_4 i SiO_4 tetraedara, su pomereni za 0.3 \AA od osa trećeg reda što uzrokuje smanjenje Al-O-Si ugla od energetski nepovoljnog 180° do povoljnijeg 134° [7]. Ova neuređenost ima za posledicu da je $1/3$ katjona u eliptičnim kanalima koordinisana sa osam kiseonika, dok ostali imaju koordinaciju sedam. Na slici 7 je dat prikaz kristalne strukture prirodnog nefelina i dva sloja koja izgrađuju njegovu jediničnu ćeliju.

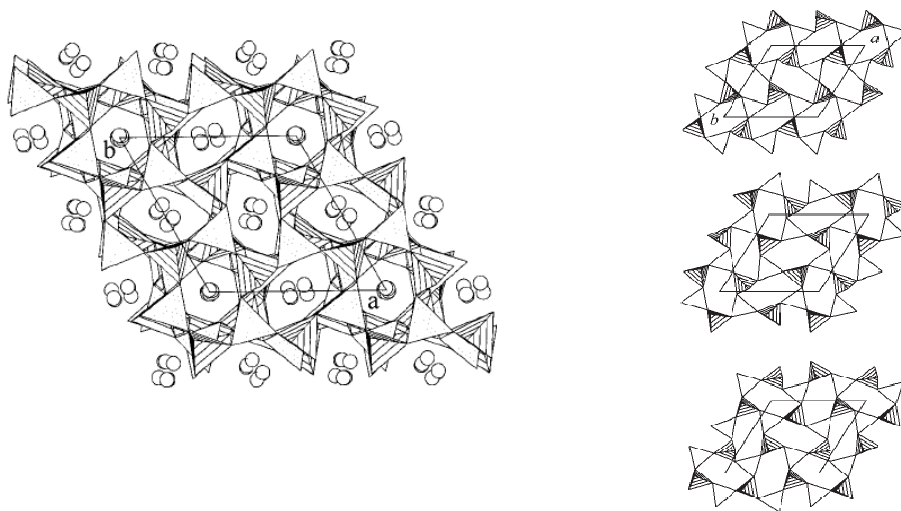


Slika 7. (Levo) Kristalna struktura prirodnog heksagonalnog nefelina posmatrana duž c -ose; Joni K^+ zauzimaju A položaje koji su pozicionirani u centrima ditrigonalnih kanala, dok su u B položajima, duž kanala sastavljenih iz eliptičnih šestočlanih prstenova, smešteni Na^+ joni; (Desno) Tetraedarski prikaz dva sloja koji izgrađuju jediničnu ćeliju u strukturi prirodnog nefelina. (Ilustracija reprodukovana iz T. Hahn and M.J. Buerger (1955) [11]).

Analogno feldspatima i drugim tektosilikatima, stepen uređenja Al-Si u prirodnim nefelinima povezan je sa geološkom istorijom i brzinom hlađenja. Usled efekata usrednjavanja domena, pseudosimetrije i finih bližnjenja, koji se javljaju u nefelinskim strukturama, postojale su velike konfuzije u pogledu podataka o strukturnom uređenju izvedenih iz rendgenskih difrakcionih eksperimenata. Usled velike sličnosti atomskih faktora rasipanja, Al i Si se metodama rendgenske difrakcije mogu razlikovati samo posredno, određivanjem dužine veza između tetraedarskog katjona i kiseonika. Teškoće u određivanju zauzetosti Al-Si položaja prevaziđene su upotrebom MAS NMR spektroskopije, koja omogućava dobijanje informacija na mnogo manjim rastojanjima nego pri upotrebi metoda rendgenske difrakcije. U dve odvojene studije [28, 29] utvrđeno je potpuno Al-Si uređenje u uzorcima nefelinske grupe minerala, pri čemu je zaključeno da efekti koji ukazuju na neuređenost u nefelinima, ispitivanim metodama rendgenske difrakcije, potiču od usrednjavanja domena koji imaju potpuno uređenje na kratkom dometu. Prirodni i sintetički nefelini pokazuju neproporcionalno modulisanu strukturu koje, uprkos brojnim ispitivanjima, još uvek nisu rešene [30, 31].

Prilikom sinteze čistih natrijumskih nefelina, Na^+ joni moraju biti smešteni u velike K^+ položaje. Usled nemogućnosti da u ovim položajima ostvare potpuni kontakt sa okolnim kiseonicima koji grade kanal, dolazi do dislociranja Na^+ jona za 0.35 \AA , što ima za posledicu jednostrano vezivanje za kiseonikove atome zida kanala [32], slično adsorbovanim katjonima u zeolitima [33]. Dislociranje Na^+ jona je primećeno za veliki broj natrijumom bogatih nefelina [34 - 36], kao i u čistim natrijumskim nefelinima sastava $\text{Na}_{8-r}\square_r\text{Al}_{8-r}\text{Si}_{8+r}\text{O}_{32}$ ($0 \leq r < 2$). Stepen Al-Si uređenja zavisi od stehiometrije, kada je $\text{Si}/\text{Al} > 1$ javlja se delimična neuređenost [37], dok je u nefelinima sa odnosom $\text{Al}/\text{Si} = 1$, moguće potpuno uređenje. Pokazano je da su nefelini jednodimenzionalni jonski provodnici [38, 39], pa je najveći broj današnjih ispitivanja nefelina usmeren u pravcu njihove primene. Čist natrijumski nefelin ($\text{Na}_{8-r}\square_r\text{Al}_{8-r}\text{Si}_{8+r}\text{O}_{32}$; $0 \leq r < 2$) zadržava osnovnu nefelinsku strukturu $P6_3$ za široki opseg vrednosti parametra sastava r . Za $r \sim 0$, detektovane su strukturne promene pri kojima dolazi do tripliranja c -ose jedinične ćelije koja je normalna na sloj šestočlanih tetraedarskih prstenova. Ovakve strukture se nazivaju trinefelini. Nekoliko autora je prijavilo nefelinske strukture okarakterisane tripliranjem c -ose.

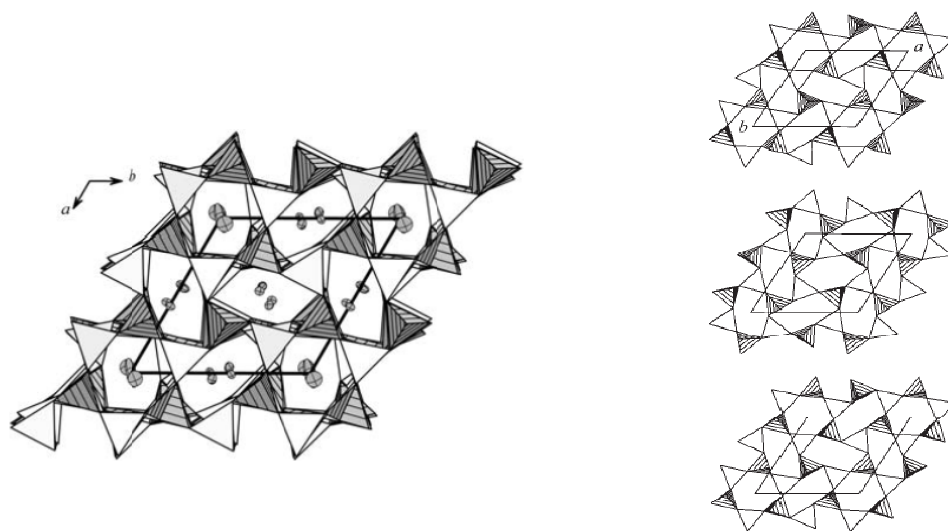
Henderson i Roux (1977) [40] su utvrdili promenu simetrije od heksagonalne do rombične u sintetičkom uzorku sastava $\text{Na}_{8-x}\text{K}_x\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}$, supstitucijom jona K^+ jonima Na^+ . Nova jedinična ćelija predstavljala je superstrukturu dimenzija $a_0 \approx a_h$, $b_0 \approx \sqrt{3}a_h$ i $c_0 \approx 3c_h$, (a_h i c_h se odnose na normalnu jediničnu ćeliju nefelina). Ova faza se zagrevanjem mogla prevesti u konvencionalnu heksagonalnu fazu. Klaska (1974) [41] je hidrotermalno sintetisao rombičnu trinefelinsku fazu sastava NaAlSiO_4 , simetrije prostorne grupe $Pna2_1$. Selker (1985, 1987) je prijavio dve monoklinične trinefelinske strukture, prostornih grupa $Pn2_1$ i Pn , sintetisane hidrotermalnim postupkom [42, 43]. Brown *et al.* (1972) [44] je prijavio modifikaciju sa heksagonalnom ćelijom dimenzija $a \approx b \approx a_0\sqrt{3}$ i $c \approx 3c_0$. Postojanje čistog natrijumskog člana iz ove grupe koji pokazuje heksagonalnu simetriju sa tripliranjem c -ose prijavio je Jarchow *et al.* (1966) [45].



Slika 8. (Levo) Kristalna struktura heksagonalnog trinefelina posmatrana paralelno c -osi; šrafirani i beli tetraedri odgovaraju SiO_4 i AlO_4 jedinicama, respektivno. Otvoreni krugovi predstavljaju Na^+ jone. (Desno) Tri osnovna izgrađivačka eliptična sloja heksagonalnog trinefelina (Ilustracija reprodukovana iz V. Kahlenberg and H. Böhm, (1998) [46]).

Kahlenberg i Böhm [46] su sintetisali i opisali kristalnu strukturu heksagonalnog trinefelina. Heksagonalni trinefelin do izvesne mere pokazuje vezu sa klasičnim nefelinom: u obe strukture $\frac{1}{4}$ svih kanala koji se prostiru paralelno c -osi zadržava osu šestog reda, dok

su susedni kanali deformisni u eliptične forme. Osnovna razlika proizilazi iz činjenice da su tetraedarski slojevi u klasičnom nefelinu sastavljeni iz ditrigonalnih i eliptičnih prstenova, dok su u heksagonalnom trinefelinu svi prstenovi zauzeli eliptičnu formu. Heksagonalni oblik centralnih kanala u trinefelinu je posledica slaganja slojeva posredstvom 6_1 zavrtnajske ose, a ne rezultat postojanja visoko-simetričnih ditrigonalnih prstenova. Na slici 8 je dat prikaz kristalne strukture heksagonalnog trinefelina i tri osnovna izgrađivačka eliptična sloja.



Slika 9. (Levo) Kristalna struktura monokliničnog trinefelina posmatrana paralelno c -osi. Na^+ joni su prikazani elipsoidima; šrafirani i beli tetraedri odgovaraju SiO_4 i AlO_4 jedinicama, respektivno; (Desno) Tri osnovna izgrađivačka sloja monokliničnog trinefelina (Ilustracija reprodukovana iz P. Vulić (2008) [47]).

Vulić *et al.* (2008) [47, 48] je prijavio strukturu monokliničnog trinefelina sintetisanog metodom fluksa. Od šest tetraedarskih slojeva koji odgovaraju translacionom periodu duž (001), razlikuju se dva bloka od po tri sloja koja su povezana zavrtnajskom osom 2_1 . U okviru ova dva bloka, dva sloja su sastavljena iz dva različita tipa šestočlanih prstenova. Od četiri kristalografski nezavisna prstena, u dva pomenuta sloja, jedan pokazuje blago deformisanu ditrigonalnu simetriju, dok su ostala tri eliptična i međusobno povezana osom pseudo-trećeg reda. Treći tetraedarski sloj, smešten između dva „trigonalna“ sloja se sastoji

iz isključivo eliptičnih prstenova. Kristalna struktura monokliničnog trinefelina se može opisati kao jednostavno slaganje dva sloja klasičnog nefelina [11] i jednog sloja heksagonalnog trinefelina [46]. Ova sekvenca se dalje transformiše posredstvom zavrtnajske ose 2_1 i na taj način formira tri dodatna sloja što daje ukupan set od šest slojeva koji u potpunosti definišu strukturu monokliničnog trinefelina. Može se zaključiti da je monokliničan trinefelin, u poređenju sa heksagonalnim trinefelinom, strukturno sličniji klasičnom nefelinu. Na slici 9 dat je prikaz kristalne strukture monokliničnog trinefelina i tri osnovna izgrađivačka sloja.

2.1.2.2.1 Fazni prelazi nefelinskih struktura

U zavisnosti od postupka sinteze, čist NaAlSiO_4 pokazuje složene displasivne polimorfne fazne prelaze. Henderson i Roux [40] su utvrdili postojanje dve različite strukture na sobnoj temperaturi: rombične superstrukture $a \approx a_0$, $b \approx a_0\sqrt{3}$ i $c \approx c_0$, (a_0 i c_0 se odnose na normalnu jediničnu ćeliju nefelina) i druge faze niže simetrije, pri čemu se obe faze transformišu u heksagonalnu simetriju na temperaturama 160 i 200 °C, respektivno. Vulić [47, 48] je utvrdio postojanje displasivnih transformacija kod trinefelinskih faza. Zagrevanjem monokliničnog trinefelina na 373 K struktura se transformiše u heksagonalnu simetriju pri čemu je tripliranje c -ose zadržano. Ovako dobijena struktura odgovara konvencionalnom nefelinu $P6_3$ simetrije. Svi tetraedarski slojevi su ekvivalentni slojevima u klasičnom nefelinu. Jedina strukturna razlika potiče od uređivanja apikalnog kiseonika i natrijuma što rezultuje u tripliranju c -ose. Pri daljem zagrevanju na 473(5) K, tripliranje c -ose više nije prisutno i struktura odgovara konvencionalnom heksagonalnom nefelinu. Daljim zagrevanjem, iznad 1300 °C, konvencionalni heksagonalni nefelin se rekonstruktivno transformiše u fazu visoko-temperaturnog karnegita [49]. Bitno je primetiti da kristalna struktura heksagonalnog trinefelina, dobijenog zagrevanjem monokliničnog trinefelina, ima potpuno drugačije uređenje u odnosu na heksagonalni trinefelin Kahlenberg-a i Böhm-a (1998) [46].

2.1.3 Zeoliti

Zeoliti predstavljaju najveću grupu alumosilikata sa mrežnom strukturom. Mreža im je sačinjena od SiO_4 i AlO_4 tetraedara koji međusobno dele svoje kiseonikove atome. Broj topoloških razmeštaja tetraedara u prostoru je neograničen i do sada je sintetisano i strukturno ispitano preko 150 zeolita. Kako brojne osobine zeolita zavise od njihove strukture, pogodno je klasifikovati ih po strukturnim karakteristikama. Zeolitska struktura se može predstaviti na više načina, a svaki od njih polazi od TO_4 tetraedara kao primarnih izgrađivačkih jedinica. Tetraedri se dalje povezuju u sekundarne izgrađivačke jedinice (SBU – Secondary Building Units) [50] ili u veće poliedre, čijim se povezivanjem može potpuno opisati struktura zeolitske mreže.

Zeolitska mreža je negativno naelektrisana. Negativno naelektrisanje mreže je kompenzovano pozitivnim naelektrisanjem van-mrežnih katjona, najčešće iz grupe alkalnih i zemnoalkalnih metala, koji se nalaze u porama i kavezima otvorene alumosilikatne mreže i mogu se izmenjivati. Empirijska formula zeolita je $\text{M}_{2/n}\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$, pri čemu je: M - katjon koji balansira naelektrisanje mreže, n - naelektrisanje katjona, x je obično ≥ 2 , y – voda koja se nalazi unutar šupljina zeolita [50]. Opšte je prihvaćeno da dva AlO_4 tetraedra ne mogu biti direktno povezana u zeolitskoj mreži [51]. Količina i položaj molekula vode zavise od strukture zeolita (veličine i oblika šupljina i kanala) kao i od broja i prirode katjona u strukturi. Molekuli vode se lako desorbuju iz zeolita i u njega se reverzibilno adsorbuju. Zeolitske pore se sastoje iz 6-, 8-, 10-, 12- i 14-očlanih kiseonikovih sistema prstenova na taj način formirajući strukture u obliku tuba i pore koje presecaju jedna drugu.

Fascinantne osobine zeolita, kao što su jonska izmena, separacija i kataliza su određene njihovim jedinstvenim strukturnim karakteristikama, kao što je pravilna trodimenzionalna mreža mikropora, Si/Al odnos kao i priroda i količina van-mrežnih katjona. Dobro definisane mikropore daju zeolitima osobine molekulskih sita. Još jedna osobina zeolita je posedovanje kiselih centara (Bronsted-ovi i Lewis-ovi) koji nastaju kao posledica negativnog mrežnog naelektrisanja, što zeolitima daje sposobnost za heterogenu katalizu. Bronsted-ovi kiseli položaji potiču od protona koji su zakačeni za mrežne kiseonike, koji su

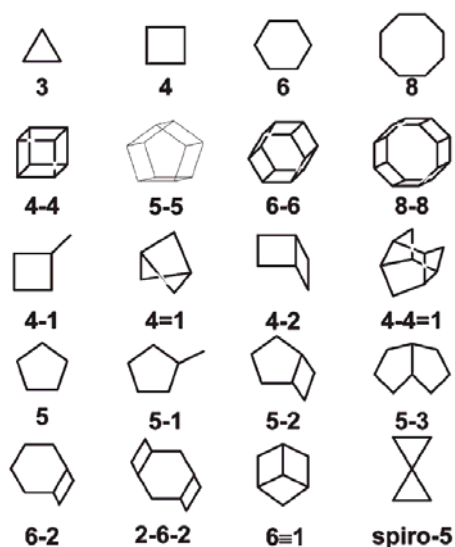
povezani sa aluminijumima u mreži, dok Lewis-ova kisela mesta potiču od van-mrežnih aluminijuma.

Zeoliti su zbog svoje otvorene strukture i mogućnosti za modifikaciju pogodni prekursori u sintezi novih materijala metodom termički indukovanih transformacija [52-62]. Ovim postupcima moguće je dobiti čitav niz drugih tektosilikatnih struktura. Glavna prednost sintetičkih zeolita, u odnosu na prirodne, je ta da se oni mogu dizajnirati sa velikom raznolikošću hemijskih osobina i veličina pora.

2.1.3.1 Klasifikacija zeolitskih struktura

U poslednje tri decenije, pored brojnih inovacija u primeni i otkrivanju novih fizičkih i hemijskih osobina, otkriveni su i novi strukturni tipovi. Od prvog atlasa zeolita koji je sadržavao 27 strukturnih tipova, a koji su objavili Meier i Olson 1978 god. [63], isti autori su u nekoliko navrata izdavali obnovljene atlase u kojima se broj strukturnih tipova povećavao. Poslednje obnovljeno izdanje atlasa tipova zeolitskih mrežnih struktura iz 2007 god. [50] sadrži 176 topološki različitih tetraedarskih TO_4 mreža ($T = Si, Al, P, Ga, B, Be,$ itd.). Topologija zeolitske mreže data je kodom koji se sastoji iz tri velika slova propisana od strane Strukturne Komisije Internacionalne Zeolitske Asocijacije (*Structure Commission of the International Zeolite Association - IZA*). IZA komisija za strukturu daje klasifikaciju na osnovu tipa mreže koja je dostupna na internet sajtu www.iza-online.com ili u atlasu strukturnih tipova zeolita [50]. Topologije mreže ne zavise od sastava, raspodele različitih T-atoma, dimenzija i simetrije jedinične ćelije a opisuju se konačnim i beskonačnim jedinicama kao što su: sekundarne izgrađivačke jedinice, strukturne podjedinice, periodične izgrađivačke jedinice, pore i kavezi. Sekundarne izgrađivačke jedinice (SBU) je uveo Meier [64]. SBU su u novoj klasifikaciji definisane kao najmanji topološki deo strukture koji ne razlikuje T pozicije. SBU predstavljaju konačne jedinice (tj. 4-, 5-, 6-člane prstenove) koje nisu hiralne, što znači da je samo jedna vrsta SBU potrebna da se sastavi trodimenzionalna mreža. Sklapanje strukture ne mora da uključuje kristalografske operacije simetrije. Konačne strukturne podjedinice (SSU - Structural Subunits), koje je razvio Smith [65], su kompleksnije (npr. poliedarski kavezi), a od SBU se razlikuju po tome što se od

njih zeolitska mreža uglavnom ne može izgraditi. Periodične izgrađivačke jedinice (PerBu - Periodic Building Units) su izgrađene iz manjih jedinica sačinjenih iz ograničenog broja T-atoma, primenjujući jednostavne operacije na manjim jedinicama tj. translaciju i rotaciju. Beskonačne PerBU, kao jednostruki i višestruki lanci, tube, slojevi, kao i konačne PerBU kao jednostruki/dvostruki 4-člani prstenovi, jednostruki/dvostruki 6-člani prstenovi i kavezi, su zajednički za nekoliko zeolitskih mrežnih tipova i dozvoljavaju jednostavan opis strukture. Pored pomenutih konačnih i beskonačnih izgrađivačkih jedinica u atlasu strukturnih tipova zeolita definisane su i pore i kavezi. Po preporuci IUPAC-a [66], sistem pora se opisuje formulom: $\{D [n^m]_i (W_{\text{eff}})\}$, pri čemu je: D - dimenzionalnost sistema pora ($D = 0$ za kaveze; $D = 1$ za kanale; $D = 2$ ili 3 za sisteme međusobno povezanih kanala koji se presecaju); $[n^m]_i$ je oblik pore, gde je m broj n -točlanih prstenova koji definišu otvor poliedarske pore; Σm_i je ukupan broj otvora; (W_{eff}) je efektivna širina kanala (najmanji n -točlani prsten koji određuje dostupnost sistema pora gustujućim vrstama). Poliedar čiji je najveći prozor 6-člani prsten se naziva kavez. Svi ostali poliedri se nazivaju šupljinama.



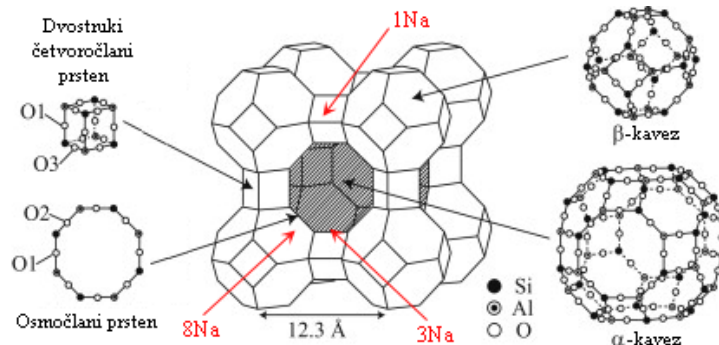
Slika 10. Sekundarne izgrađivačke jedinice (SBU) u strukturi zeolita. U rogljevima su tetraedarski položaji u kojima su smešteni atomi silicijuma i aluminijuma. Kiseonikovi atomi, koji leže na sredini linija koje spajaju tetraedarske položaje, nisu prikazani zbog jednostavnosti. (5-5 koja je prikazana isprekidanom linijom se obično ne smatra SBU)

Trenutno su upotrebi tri klasifikacione šeme zeolitskih struktura [67]. Dve od njih su bazirane na specifično definisanim aspektima kristalne strukture, dok treća ima više istorijsku bazu koja zeolite sa sličnim osobinama svrstava u istu grupu. Prva strukturna klasifikacija bazirana je na topologiji mreže: različite mreže su označene kodom od tri slova [68], a mreže zeolita sa istim kodom su identične. Drugi strukturni metod za klasifikaciju zeolita opisao je Meier [69], a baziran je na konceptu sekundarnih izgrađivačkih jedinica, slika 10. Osnov za ovakav tip klasifikacije dao je Breck [70], svrstavajući zeolitske strukture u sedam grupa na osnovu zajedničkih podjedinica koje predstavljaju specifičan niz $(Al,Si)O_4$ tetraedara, pri čemu je distribucija Si-Al zanemarena. Treća klasifikaciona šema je slična SBU klasifikaciji Breck-a [70], ali uključuje i istorijski kontekst o tome kako su zeoliti otkriveni i nazvani. Ovakva šema je široko rasprostranjena među geolozima, a sastoji se od nekih složenih strukturnih jedinica tetraedara, konačnih ili beskonačnih: lanac jednostruko/dvostruko povezanih četvoročlanih prstenova, jednostruki/dvostruki šestočlani prsten, helanditska jedinica, itd.

2.1.3.1.1 Struktura LTA zeolita

Izgrađivački elementi na osnovu IUPAC-ove nomenklature [66] koji sačinjavaju trodimenzionalnu strukturu zeolita Na-LTA se sastoje iz visoko-simetričnih kubo-oktaedarskih kaveza (tzv. sodalitnih ili β -kaveza) dijametra 0.66 nm i tetraedarskih struktura (dvostrukih četvoročlanih prstenova - D4R) koji formiraju karakterističan sistem kanala i šupljina. Dijametar kanala kroz koji mogu da difunduju gostujuće molekulske vrste iznosi 0.41 nm, dok je dijametar najveće šupljine 1.23 nm (α -kavez). Jedinična ćelija sadrži 192 tetredra i ima parametar $a = 24.6 \text{ \AA}$. Radi jednostavnosti u praksi se koristi pseudojedinčna ćelija. β -kavezi se nalaze u rogljevima teseralne pseudojedinčne ćelije ($a = 12.3 \text{ \AA}$) [50]. Na sredinama ivica pseudojedinčne ćelije smeštene su D4R SBU koje povezuju β -kaveze. Unutar pseudojedinčne ćelije nalazi se velika šupljina, α -kavez. α -kavezi su međusobno povezani preko jednostrukih četvoročlanih prstenova (S4R). Na slici 11 je prikazana struktura zeolita Na-LTA. Usled male pseudojedinčne ćelije ($Na_{12}Si_{12}Al_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$), struktura mreže i raspodela van-mrežnih katjona je relativno

dobro proučena [70-76], zbog čega je jednostavnije proučavati ponašanje i ulogu van-mrežnih katjona u zeolitu Na-LTA u odnosu na ostale zeolite.



Slika 11. Trodimenzionalna struktura zeolita Na-LTA sa osnovnim izgrađivačkim elementima i van-mrežnim katjonskim (Na^+) položajima.

Dvanaest katjona natrijuma u hidratisanom zeolitu Na-LTA (4A, $\text{Si}/\text{Al} = 1$) raspoređeno je u dva katjonska položaja: I i II. Položaj I se nalazi u blizini centra šestočlanog kiseoničnog prstena (6R) u koji je, na pravcu ose trećeg reda unutar α -kaveza, smešteno osam Na^+ katjona. U položaju II, koji se nalazi u blizini centra osmočlanog kiseoničnog prstena, zajedno sa molekulima vode, smeštena su četiri Na^+ katjona. U dehidratisanom Na-LTA zeolitu, 8 Na^+ katjona u položaju I se pomera za 0.4 \AA od centra šestočlanih prstenova ka centru α -kaveza, tri Na^+ u položaju II pomerena su za 1.2 \AA od centra osmočlanih prstenova, dok se preostali katjon smešta u položaj III, koji se nalazi u blizini četvoročlanog kiseoničnog prstena. Od svih položaja, položaj III je „najneudobniji” za katjone, pa je u njemu Na^+ katjon najslabije vezan tj. najmobilniji je od svih dvanaest katjona.

2.1.3.2 Sinteza zeolita

Iako su otkriveni pre više od 200 godina, a njihova sinteza prvi put izvedena krajem 1940-tih, tačan mehanizam sinteze zeolita još uvek je nepoznat. Sinteza zeolita predstavlja aktivno polje ispitivanja. Uprkos intenzivnim istraživačkim naporima, utvrđeno je vrlo malo empirijskih pravila koja bi objasnila obilje rezultata sinteze. Opšte je prihvaćeno da sinteza

zeolita uključuje seriju hemijskih reakcija i faznih transformacija, a krajni proizvod sinteze je rezultat udružene akcije velikog broja reakcionih parametara čiji uticaj nije do kraja objašnjen [77].

Zeoliti kristališu iz alumosilikatnog hidrogela dobijenog mešanjem rastvora aluminata i silikata. Sam proces kristalizacije se može objasniti opšteprihvaćenom teorijom kristalizacije iz presićenih rastvora. Prvi stepen u ovom procesu jeste cepanje makromolekulskih vrsta aluminata i silikata u alkalnoj sredini uz oslobađanje monomernih jedinica tj. tetraedarskih kompleksa aluminijuma i silicijuma sa kiseonikom: AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} . Međusobnim spajanjem ovih monomera obrazuju se centri nukleacije ili klasteri, koji još uvek nemaju prave kristalne osobine, već predstavljaju samo kvaziuređen sistem. Njihovim daljim spajanjem nastaju centri kristalizacije koji sada predstavljaju potpuno uređen sistem, čijim rastom na račun okolnog amorfno materijala nastaju kristali zeolita. Proces nastajanja AlO_4 i SiO_4 monomera, kao i formiranje klastera, odigrava se i na sobnoj temperaturi što pokazuje da za njih nije potrebna velika energija aktivacije. Nasuprot tome, spajanje klastera i sama kristalizacija odvijaju se merljivom brzinom tek na povišenoj temperaturi. Za objašnjenje samog procesa kristalizacije danas postoje dva suprotna stanovišta. Jedna grupa autora (Breck, Flanigen..) [78] smatra da zeolit kristališe direktno iz alumosilikatnog gela bez prethodnog prevođenja u rastvor, reorganizacijom čvrste faze od početno amorfno stanja do stanja sa uređenjem na dugom dometu. Druga grupa (Zhdanov, Kerr..) [79, 80] smatra da alumosilikatni gel najpre prelazi u rastvor u obliku AlO_4 i SiO_4 kompleksa, a rast kristala se odvija isključivo preko tih rastvorenih kompleksa, dok gel faza služi kao rezervoar komponenata. Ove dve teorije kristalizacije zeolita koje su u početku izgledale dijametralno suprotne i međusobno isključive, sa današnje tačke gledišta jesu podjednako prihvatljive budući da u pojedinim konkretnim slučajevima u zavisnosti od uslova kristalizacije i vrste zeolita izgleda verovatnija jedna ili druga.

Nekoliko mehanizama nukleacije se smatraju važnim pri formiranju zeolita. Najvažniji su: heterogena nukleacija u rastvoru, sekundarna nukleacija izazvana sudarima i autokatalitička nukleacija. Walton [81] je mehanizam kristalizacije zeolita objasnio modelom autokatalitičke nukleacije na osnovu kojeg nukleacione pozicije za rast kristala ne potiču samo iz rastvora, već se nalaze i unutar alumosilikatnog gela. Nukleusi zeolita se uglavnom

formiraju u unutrašnjosti gela ili na granici gel-tečna faza, vezivanjem specifičnih podjedinica tokom precipitacije ili starenja gela. Nukleusi ne mogu rasti unutar gel matriksa, pa na taj način predstavljaju potencijalne nukleuse sakrivene u gelu. Da bi došlo do rasta kristala, nukleusi moraju biti oslobođeni iz gela, rastvaranjem amornog gela. Brzina rastvaranja gela zavisi od reakcionih parametara kao što su temperatura i koncentracija NaOH u rastvoru. Usled nehomogene raspodele nukleusa unutar gela dolazi do njihovog neujednačenog oslobađanja što uslovljava nelinearnu brzinu rasta kristala.

Kristalizacija određenog tipa zeolita zavisi od velikog broja parametara: početnog sastava reakcione smeše [82], Si/Al odnosa u smeši [82], fizičke i hemijske prirode reaktanata [83], alkalnosti [84], neorganskih katjona [85, 86], organskih templata [87], sadržaja vode i rastvarača [88], temperature i vremena kristalizacije [89, 90]. Početni sastav reakcione smeše i Si/Al odnos igraju glavnu ulogu u određivanju kristalizacionog proizvoda. Efekat početnog sastava na prirodu nastalih zeolitskih proizvoda se obično predstavlja u formi kristalizacionih dijagrama koji pokazuju dobro definisane zasebne oblasti hemijskog sastava u kojima različiti zeoliti kristališu pod određenim reakcionim uslovima [82]. Usled uticaja velikog broja parametara, ne postoji kvantitativna veza između odnosa komponenata u početnoj reakcionoj smeši i finalnom proizvodu. Vreme je takođe bitan parametar u određivanju finalnog kristalizacionog proizvoda: poznato je da u sintezi zeolita važi Ostwald-ov zakon sukcesivnih reakcija, pri čemu je prva faza koja se formira tokom sinteze metastabilna, dok stabilnije faze uzastopno zamenjuju jedna drugu. Takođe, oblast kristalizacije zeolita se može menjati variranjem sadržaja vode. Voda ima ulogu rastvarača, pa će se variranjem njenog sadržaja menjati koncentracija reaktivnih vrsta. Osim vode, u sintezi zeolita se mogu koristiti i organski rastvarači, npr. alkohol [87], pri čemu viskoznost rastvarača ima značajnu ulogu. Rastvorljivost je određena raspodelom i reaktivnošću silikatnih i aluminatnih vrsta u polaznim jedinjenjima, pa fizička i hemijska priroda reagenasa [83] predstavlja bitan faktor u sintezi zeolita. Rastvorljivost utiče na brzinu kristalizacije, a samim tim i na dimenzije kristala i raspodelu veličine čestica [84]. Vreme starenja gela i temperatura su takođe parametri kojima se može menjati veličina i morfologija kristala [89, 90]. Neorganski katjoni u sintezi zeolita imaju dvostruku ulogu: kao izvor hidroksilnih jona u obliku MOH baze, na taj način menjajući alkalnost smeše

[84], i kao templatni molekuli određujući tip zeolita i arhitekturu pora [85, 86]. Pored neorganskih katjona, ulogu templata mogu vršiti i organski molekuli [87]. Na selektivnost ka formiranju različitih zeolitskih faza može se uticati mešanjem kao i metodom zasejavanja koja se zasniva na dodavanju male količine zeolita u sintetski sistem u cilju usmeravanja kristalizacije ka željenom zeolitu i kontrole veličine finalnog kristala.

Pošto u opštem slučaju, menjanje jednog od navedenih parametara može imati uticaj na niz drugih, često je veoma teško pratiti uticaj svakog pojedinačnog parametra na uobičajen način. Razlog leži u složenosti hidrotermalnog kristalizacionog procesa koji se odigrava u sistemu sa više faza u kojem postoji mnoštvo međusobnih interakcija, hemijskih reakcija, ravnoteža, procesa nukleacije i rasta kristala koji se odigravaju istovremeno u heterogenoj reakcionoj smeši.

2.1.3.2.1 Sinteza zeolita Na-LTA

Zeolit LTA se sintetiše u natrijumskom obliku. Jonskom izmenom natrijuma sa nekim drugim katjonom, zeolit se može prevesti u željenu formu. Reagensi koji se obično koriste u sintezi zeolita Na-LTA su: natrijum aluminat, natrijum silikat, natrijum hidroksid i voda. Sastav reakcione smeše se obično predstavlja molarnim odnosima: vode prema natrijum oksidu (H_2O/Na_2O), natrijum oksida prema silicijum oksidu (Na_2O/SiO_2) i silicijum oksida prema aluminijum oksidu (SiO_2/Al_2O_3). Na osnovu patenata iz literature, zeolit Na-LTA može biti sintetisan u širokom opsegu koncentracija polaznih reagenasa, pri čemu vrednosti oksidnih odnosa H_2O/Na_2O , SiO_2/Al_2O_3 i Na_2O/SiO_2 mogu da variraju u sledećim opsezima: 25-200, 0.5-1.3 i 1-3, respektivno [91]. Drugi set opsega za iste oksidne odnose je dat kao 35-200 za H_2O/Na_2O , 1.2-2.5 za SiO_2/Al_2O_3 i 0.8-1.3 za Na_2O/SiO_2 , dok se temperatura rastvora menja u opsegu 20-175 °C [92, 93]. U literaturi se takođe mogu naći vrednosti do 4.5 [93] i 10 [94] za SiO_2/Al_2O_3 , kao i do 10 [94] za Na_2O/SiO_2 odnos.

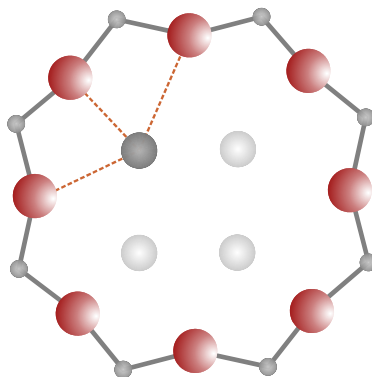
2.1.3.2.2 Hemijski sastav Na-LTA zeolita: Odstupanje od idealne stehiometrije

Teorijski stehiometrijski odnos za zeolit Na-LTA iznosi $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$. Na osnovu Lowenstein-ovog pravila [51], Si/Al odnos u kristalu zeolita ne može biti manji od 1. Međutim, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnos u Na-LTA kristalima obično varira između 1.83 i 2.01 [71]. Još u prvom radu o sintezi zeolita Na-LTA [71], autori su pretpostavili da ove razlike potiču od primesa amornog aluminijum hidroksida ili natrijum aluminata smeštenih unutar šupljina zeolitske mreže. Za kristale sa Si/Al odnosom 1.87, utvrđeno je da višak Al_2O_3 nije ispran iz zeolita čak ni nakon detaljnog ispiranja (12 h) vrelom vodom i da se Na^+ atomi u ovom uzorku ne mogu u potpunosti izmeniti većim katjonima kao što je Tl^+ [95]. Basler i Maiwald [96] su, merenjem relaksacionih vremena pulsnom protonskom NMR spektroskopijom, utvrdili postojanje aluminijumskih jedinjenja unutar α i β -kaveza. Da bi se naglasilo prisustvo van-mrežnog aluminijuma predloženo je da se sastav Na-LTA zeolita predstavi formulom: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12}(\text{NaAlO}_2)_\delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq \delta \leq 1$ [97]. $(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12}$ konstituše mrežu kristala, dok je ne-stehiometrijski deo $(\text{NaAlO}_2)_\delta$ prisutan u obliku inkluzija unutar β -kaveza sodalitnih jedinica [95, 98]. Na osnovu ovih podataka izveden je zaključak da je višak aluminijuma u formi natrijum aluminata smešten unutar kuboktaedarskih kaveza u položajima nedostupnim za izmenu. U literaturi ne postoji kristalografski dokaz inkluzije NaAlO_2 u kuboktaedrima. Sa druge strane, brojna ispitivanja jonske izmene, termalnog ponašanja, sorpcije i katalize, izvedena na hidrotermalno sintetisanim komercijalnim zeolitima, ukazuju na ne-stehiometriju zeolita. Kao posledica ne-stehiometrije javljaju se različite fizičke i hemijske osobine zeolita. T. Ohgushi [97] je predložio metod za određivanje ne-stehiometrijskog dela u Na-LTA zeolitu koji se ogleda u ponovljenim jonskim izmenama Na-LTA zeolita sa TlNO_3 ili BaCl_2 i određivanju zaostale količine Na^+ u zeolitu u zavisnosti od broja tretmana. Feoktistova i saradnici [99] su dali uslove za kristalizaciju Na-LTA zeolita sa različitim koncentracijama NaAlO_2 molekula prisutnih u višku. Adsorpcionim merenjima i podacima o rekristalizaciji zeolita Na-LTA u matičnom rastvoru, dobijeni su indirektni dokazi o rasporedu NaAlO_2 molekula u strukturi zeolita [99]. Utvrđeno je da za odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.845$, svaki kuboktaedarski kavez u zeolitu Na-LTA sadrži jedan NaAlO_2 molekul. Zaključeno je da ne postoji način sinteze

Na-LTA zeolita u kojem Al atomi sačinjavaju samo mrežu i da svaki zeolit Na-LTA nije čist u kristalografskom smislu već sadrži aluminijumska jedinjenja unutar šupljina zeolitske mreže, čija količina zavisi od uslova sinteze.

2.1.3.2.3 Karakterizacija van-mrežnih vrsta

Poznato je da se u kanalima i kavezima zeolitske mreže mogu nalaziti različite van-mrežne vrste kao što su izmenjivi katjoni koji balansiraju negativno naelektrisanje mreže, molekuli vode i/ili različite neorganske i organske vrste. Van-mrežne vrste mogu zaostati tokom sinteze (u zavisnosti od početnog sastava smeše) ili mogu biti posledica post-sintetskog tretmana. Van-mrežne vrste su u zeolitskim kanalima i kavezima prisutne u koncentracijama reda veličine tzv. nukleacionih agenasa. Nukleacioni agensi se obično dodaju u cilju katalizovanja određenih procesa, npr. sinteze željenih visoko-temperaturnih faza termalnim tretmanom zeolita. Bez obzira kakvo je njihovo poreklo, interesantno je znati gde su ove vrste locirane. Moderne kristalografske tehnike dozvoljavaju da se ovakva informacija izvuče iz difrakcionih podataka, ali postoje i određena ograničenja. Glavni problem je u činjenici da van-mrežne vrste obično ne prate visoku simetriju mreže pa se za njih kaže da su “neuređene”. Npr. jon Na^+ u osmočlanom prstenu zeolita LTA je lociran van centra, na taj način da bude u blizini tri atoma kiseonika, ali zbog ose četvrtog reda koja prolazi kroz centar osmočlanog prstena, postoje četiri ekvivalentna položaja za jon Na^+ , slika 12. Pošto u osmočlanom prstenu ima mesta samo za jedan jon Na^+ , on može da skače između četiri ekvivalentna položaja (dinamička neuređenost), ili može biti nepomičan, ali tako da u različitim osmočlanim prstenovima zauzima različite položaje (statička neuređenost). Konvencionalna XRD analiza ne može da razlikuje ove dve mogućnosti, ali bez obzira koji je slučaj mapa elektronske gustine koja se dobija iz difrakcionih podataka će pokazati $\frac{1}{4} \text{Na}^+$ (tj. $10/4 e^-$) u svakom ekvivalentnom položaju, radije nego jedan jon Na^+ ($10 e^-$) u jednom položaju.

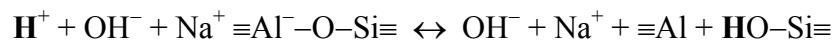


Slika 12. Osmočlani prsten u zeolitu Na-LTA pokazuje položaj Na^+ jona (sivo obojen krug) i njegovo vezivanje za tri atoma kiseonika iz mreže. Ostala tri, simetrijski ekvivalentna položaja za Na^+ jon, su slobodna (prazni krugovi).

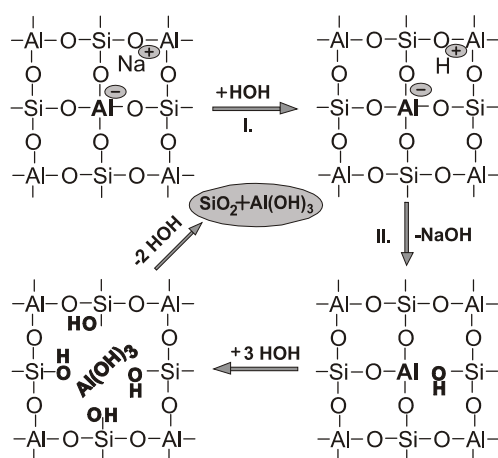
Parametri rešetke se mogu koristiti za proučavanje efekata postsintetskog tretmana (jonska izmena, kalcinacija, dealuminacija, sorpcija, itd). Van-mrežne vrste imaju izražen uticaj na refleksije koje se javljaju na malim uglovima. Npr. intenziteti refleksija na malim uglovima će biti veći nakon uklanjanja vrsta smeštenih unutar kaveza, pa će slični materijali koji sadrže različite van-mrežne vrste imati veoma različite relativne intenzitete refleksija na malim uglovima. Refleksije koje se javljaju na višim uglovima su manje osetljive na prisustvo van-mrežnih vrsta, a više su osetljive na položaje mrežnih atoma, tj. distorziju mreže.

2.1.3.2.4 Hidrotermalna stabilnost zeolita Na-LTA

Za razliku od kiselih i alkalnih rastvora koji napadaju preferentno aluminijumom bogate i silicijumom bogate zeolite, respektivno, molekuli vode imaju mnogo slabiji efekat na zeolitsku mrežu [100]. Lutz i saradnici su ispitivanjem hidrotermalne stabilnosti LTA zeolita pod autogenim pritiskom, utvrdili stabilnost do temperature 473 K, iznad koje počinje proces dealuminacije praćen rušenjem zeolitske mreže. LTA zeolit u natrijumskoj formi predstavlja „so” sačinjenu iz jake baze (NaOH) i slabe kiseline (anjonska zeolitska mreža) pa se dejstvo vode na mrežu zeolita može prikazati jednačinom hidrolize:



Protoni molekula vode napadaju $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ veze u celoj mrežnoj strukturi (tzv. „kiselo” dejstvo), dok hidroksilni joni deluju samo na terminalne OH grupe na površini zeolitske strukture (tzv. „alkalno” dejstvo). Shematski prikaz ovog procesa u kojem voda deluje kao katalizator dat je na slici 13.



Slika 13. Postepena razgradnja zeolita Na-LTA pod dejstvom vode (Ilustracija reprodukovana iz W. Lutz (2005) [101]).

2.2 Termalno indukovane transformacije (TIT) zeolita

Razumevanje ponašanja zeolita tokom zagrevanja je od naročite važnosti kako sa fundamentalnog stanovišta tako i sa stanovišta njihove primene. Prva proučavanja ponašanja zeolita tokom zagrevanja su bila bazirana na termogravimetrijskim (TG/DTG) i diferencijalnim termalnim analizama (DTA). Rezultati intenzivnih TG/DTG i DTA proučavanja sumirana su u knjigama Breck-a (podaci do 1974 god.) [82] i Gottardi-a i Galli-a (podaci do 1985 god.) [103]. Upotreba TG/DTG tehnika je od velike važnosti u ispitivanju zeolita u cilju određivanja količine i prirode hemijskih vrsta koje se gube tokom procesa zagrevanja. Temperature dehidracije i amorfizacije/rekristalizacije se procenjuju na osnovu endotermnih i egzotermnih pikova sa DTA krivih. Glavni nedostatak ovih tehnika su ograničene informacije o strukturnim transformacijama i mehanizmima. Prvi pokušaj kombinovanja termalnih analiza sa XRD tehnikama, u cilju dobijanja kompletnije slike termalnih transformacija zeolita, učinjen je korišćenjem Guinier-Lennè XRD fotografija [104]. Od tada su izvršena brojna eksperimentalna ispitivanja tehnikama *ex situ* XRD. U novije vreme veliki broj *in situ* difrakcionih tehnika baziran na sinhrotronskom ili neutronsom zračenju je uspešno primenjivan u proučavanju dinamičkih procesa u zeolitima [105-107]. *In situ* tehnike omogućavaju dobijanje kontinualne slike ponašanja zeolita tokom zagrevanja, npr. mogu se pratiti varijacije T-O-T uglova tokom procesa dehidracije kao i procenjivanje preferentnih difuzionih putanja molekula vode.

U zeolitima se tokom zagrevanja mogu desiti različite strukturne promene [108]: kontrakcija zapremine ćelije usled uklanjanja vode i templatnih organskih molekula (dehidracija i kalcinacija); displasivne i rekonstruktivne fazne transformacije u više ili manje metastabilne faze; raskidanje i formiranje T-O-T veza; negativna termalna ekspanzija (NTE); kolaps strukture pri čemu zeoliti mogu zadržati neke sorpcione osobine kao i prepoznatljivi XRD difraktogram; potpuno rušenje strukture (potpuna amorfizacija i rekristalizacija).

Alberti i Vezzalini [109] su strukturne promene indukovane dehidracijom zeolita podelili u tri kategorije. Istu klasifikaciju su usvojili Bish i Carey [108]: (1) reverzibilna

dehidratacija praćena preuređanjem van-mrežnih katjona i zaostalih molekula vode bez znaćajnih promena mreže i zapremine jedinićne ćelije; (2) potpuna ili skoro potpuna reverzibilna dehidratacija praćena snaćnom distorzijom mreže i znaćajnim opadanjem zapremine jedinićne ćelije; (3) dehidratacija praćena topoloćkim promenama u mreži kao posledica raskidanja T-O-T veza.

Smatra se da nekoliko sućtinskih hemijskih i strukturnih faktora kontroliće termalno ponaćanje zeolita utićući na temperature dehidratacije i delimićno ili potpuno rućenje zeolitske strukture [108, 110, 111]:

- (1) Si/Al odnos u mreži
- (2) jonski potencijal i velićina izmenjivih katjona koji balansiraju naelektrisanje mreže
- (3) koordinacija ogoljenih katjona nakon dehidratacije
- (4) topologija mreže

Ćiroko je prihvaćeno da termalna stabilnost zeolita raste sa porastom Si/Al odnosa u mreži. Ovo pravilo se zasniva na ćinjenici da je viće energije potrebno utroćiti za raskidanje Si-O veze u poređanju sa Al-O vezom, usled njihove razlićite dućine ($d_{(Al-O)} = 1.75 \text{ \AA}$; $d_{(Si-O)} = 1.62 \text{ \AA}$). Međutim, niće temperature dehidratacije se oćekuju za zeolite sa većim Si/Al odnosom, usled povećanja hidrofobnosti njihove povrćine.

Priroda i broj van-mrežnih metalnih katjona znaćajno doprinose stabilnosti zeolita [112]. Opće je mićljenje da su zeoliti koji sadrće jednovalentne alkalne katjone (npr. K^+ , Na^+) generalno stabilniji od onih koji sadrće dvovalentne katjone (npr. Ca^{2+}) [108, 109]. Za kvantifikovanje uticaja van-mrežnih katjona na termalnu stabilnost, najpogodniji parametar je jonski potencijal koji je izraćen odnosom naelektrisanja (Z) i radijusa (r) izmenjivih katjona tj. Z/r . Alternativno se mogu uzeti u obzir i velićine Z/r^2 i Z/r^3 [113] koje predstavljaju vrednosti gustine elektrićnog naelektrisanja. Prva velićina Z/r^2 je proporcionalna gustini elektrićnog naelektrisanja povrćine katjona (d_p), koja se moće izraziti jednaćinom $d_p = (e^+ Z)/4\pi r^2$, gde je e^+ naelektrisanje protona, a $4\pi r^2$ je povrćina sfere radijusa r . Druga velićina Z/r^3 je proporcionalna gustini elektrićnog naelektrisanja zapremine katjona (d_v), koja je data izrazom $d_v = (e^+ Z)/(4/3)\pi r^3$, gde je $(4/3)\pi r^3$ zapremina sfere radijusa r .

Zahtevi za određenom konfiguracijom datog van-mrežnog katjona igraju važnu ulogu u rušenju zeolitske strukture. Van-mrežni katjoni su delimično ili potpuno koordinisani molekulima vode. Posredstvom termalne dehidratacije, nakon gubitka vezanih molekula vode, van-mrežni katjoni se pomeraju ka mrežnim kiseonikovim atomima u cilju formiranja novih veza. Ovaj mehanizam indukuje lokalno naprezanje teraedarske mreže što konačno dovodi do raskidanja veza zeolitske mreže, prvenstveno T-O-T mostova. Promena položaja ogoljenih katjona izazvana je potrebom za nižom energetsom konfiguracijom u raspoloživom prostoru.

Geometrija kristalne mreže nesumnjivo je značajan faktor u stabilnosti svake kristalne strukture. Kada su u pitanju zeoliti, predloženo je nekoliko karakteristika mrežne topologije koje utiču na termalnu stabilnost [82, 110, 114-117]: gustina mreže, T-O-T uglovi, pravilnost prstenova, broj tetraedara koji sačinjavaju prsten, prisustvo specifičnih strukturnih podjedinica, fleksibilnost mreže.

Osim pomenutih strukturnih i hemijskih karakteristika, na termalno ponašanje zeolita mogu uticati i faktori kao što su količina prisutne vode i veličina kristalnog zrna. Takođe, u zavisnosti od spoljašnjih uslova kao što su način (kontinualno/diskontinualno) i brzina zagrevanja, temperature na kojima se dešavaju strukturne promene se mogu razlikovati za istu zeolitsku strukturu. Zbog uticaja velikog broja faktora koji čine simultani doprinos, nemoguće je izvesti opšta pravila za predviđanje termalne stabilnosti zeolita.

2.2.1 Displativne i rekonstruktivne transformacije u zeolitima

Strukturne promene u zeolitima mogu biti displativnog i rekonstruktivnog karaktera. U slučaju displativnog prelaza, tetraedri se u prvoj aproksimaciji ponašaju kao krute jedinice i reorijentišu bez raskidanja hemijskih veza, pri čemu zapremina jedinične ćelije može značajno da varira. Ako je temperatura dovoljno visoka, rekonstruktivna transformacija može prevesti kristal u topološki novu fazu, pri čemu se povezanost između tetraedara menja raskidanjem postojećih i formiranjem novih veza. Takođe, pri ovoj transformaciji, teraedarske jedinice koje predstavljaju primarnu strukturu zeolitske mreže ostaju očuvane, iako neke veze unutar tetraedara bivaju privremeno raskinute. Za razliku od displativnih

transformacija koje su intenzivno proučavane metodama kompjuterskih simulacija [118, 119], rekonstruktivne transformacije kompleksnih kristalnih struktura je teško ispitivati sa stanovišta kompjuterskih simulacija, usled visoke energetske barijere neophodne za odigravanje procesa, pa njihov mehanizam nije u potpunosti razjašnjen.

Uprkos činjenici da mrežni silikati spadaju u najjače i najstabilnije materijale, postoji veliki broj teorijskih problema u vezi sa njihovom strukturnom stabilnošću. Mreža je fleksibilna iako je sastavljena iz perfektno krutih SiO_4 i AlO_4 tetraedara. Mreža ima unutrašnje distorzione stepene slobode, nisko-frekventne fononske modove, koji se odigravaju bez distorzije tetraedara. Ovi modovi se nazivaju kruti jedinični modovi (RUM - Rigid Units Modes) [120] a odgovorni su za displasivne fazne prelaze. Dove i saradnici [120, 121] su identifikovali tri vrste sila koje učestvuju u odigravanju faznog prelaza. Prva potiče od polarizabilnosti kiseonikovih jona dovodeći do klasičnih disperzivnih (Van der Waals) interakcija koje opadaju sa šestim stepenom rastojanja. Ova interakcija vodi sistem do njegove najveće gustine dozvoljene odbojnim interakcijama kratkog dometa. Visokotemperaturne faze su uvek u konfiguraciji minimalne gustine, tako da će fazni prelaz uvek voditi do povećanja gustine pa prema tome i smanjenju disperzione energije. Na taj način, disperziona energija uvek deluje kao sila koja fazni prelaz vodi od faze visoke simetrije u fazu niže simetrije i veće gustine. Druga sila koja dovodi do faznog prelaza je unutrašnje privlačenje kratkog dometa koje katjon u šupljini ispoljava na susedne kiseonikove anjone. Ovo unutrašnje privlačenje će uvek težiti da dovede do kolapsa šupljine oko katjona i na taj način prevede strukturu u fazu niže simetrije. Treća sila je povezana sa težnjom da Si-O-Si uglovi budu u intervalu $145 - 150^\circ$ [122]. Npr. u kristobalitu, gde uglovi veza u idealnoj strukturi β -faze iznose 180° , ova sila dovodi do prelaza u uređenu α -fazu sa povoljnijim Si-O-Si uglovima. Imajući u vidu da je energija neophodna za distorziju tetraedra mnogo veća od energije bilo kojeg od ovih procesa, displasivni fazni prelaz koji se odigrava u mrežnim alumosilikatnim strukturama će zavisiti od bilansa ove tri sile.

Svaki zeolit ima svojstveno karakteristično termalno ponašanje koje zavisi kako od strukture tako i od hemijskog sastava, međutim neki generalni trendovi koji dovode do faznih transformacija su ipak primećeni. Sa porastom temperature, zeolitska voda napušta kristalnu strukturu ostavljajući prazan prostor u zeolitima. Osnovna pravila statističke

mehanike predviđaju gušće uređenje dehidratiranog uzorka, tj. dolazi do reverzibilne deformacije mrežne strukture u cilju smanjenja prazne zapremine koja je na sobnoj temperaturi popunjena vodom. Tetraedri, koji se u prvoj aproksimaciji mogu smatrati krutim jedinicama [120, 121, 123], ne pokazuju značajne varijacije u zapremini sa promenom temperature. Značajne promene zapremine potiču od reorijentacije tetraedarskih jedinica u cilju da se celokupna zapremina smanji, smanjenjem veličine kaveza i kanala. Teorijskim modelima je potvrđeno da je veća energija potrebna za menjanje pojedinačnog tetraedra nego za promenu relativne orijentacije ovih krutih tetraedara [120, 121, 123]. Takođe, ulogu u faznom prelazu imaju i van-mrežni katjoni koji otpuštanjem vode bivaju ogoljeni, a potpunu koordinaciju nadoknađuju ili promenom položaja u povoljniju poziciju ili indukovanjem displasivnih deformacija mreže. Utvrđeno je da promena položaja van-mrežnih katjona u odnosu na njihove prvobitne kristalografske pozicije tokom zagrevanja, podstiče fazni prelaz. Osnovno pravilo iz hemijske kinetike da će veza između dva atoma biti raskinuta samo kada je oslabljena prisustvom trećeg atoma, objašnjava činjenicu da je aktivaciona energija za raskidanje veze uvek mnogo niža od energije neophodne za stvaranje te veze. Molekulske dinamičke simulacije se došlo do zaključka da se Al-O veze u zeolitima raskidaju nakon što su oslabljene promenom položaja van-mrežnih katjona [124]. Mogući razlog koji podstiče prelaz je veća mobilnost katjona koji jače interaguju sa AlO_4 tetraedrima, a ne samo veća temperatura strukture. Ovo je u dobrom slaganju sa eksperimentalnim zapažanjima Norby-a [125] koji smatra da su iste tetraedarske jedinice, uključene u raskidanje i formiranje veza, odgovorne za strukturnu transformaciju koja vodi do promene položaja Al atoma.

Smatra se da sudar van-mrežnog katjona i Al-O veze predstavlja prvi korak rekonstruktivne transformacije u zeolitu. Rekonstruktivna transformacija može dovesti do gubitka reverzibilnosti procesa izlaska-ulaska molekula vode koji je karakterističan za zeolite na sobnoj temperaturi. Ovakva reverzibilnost ostaje očuvana u slučaju displasivne transformacije.

2.2.1.1 Termalno indukovane transformacije Na-LTA zeolita

Najvažniji efekti koji se javljaju u zeolitima tokom zagrevanja sumirani su u radu Dmitrov *et al.* [126]. Tokom zagrevanja zeolita razlikuju se tri karakteristična regiona na termalnoj krivoj [109]. Prvi region počinje nešto iznad sobne temperature, ima maksimum na ~ 500 K a završava se na ~ 750 K. Ovaj region je endoternog karaktera i odražava evoluciju vode i drugih isparljivih supstanci u zeolitskim šupljinama. Između 900 i 1500 K javljaju se dva egzotermna pika koja su povezana sa rušenjem zeolitske strukture i rekristalizacijom u novu fazu. U slučaju endoternog regiona primećena je postepena evolucija vode. Na osnovu ispitivanja položaja katjona i molekula vode u Na-LTA zeolitu [127], zaključeno je da je prvi endotermni efekat na ~ 395 K povezan sa gubitkom deset molekula vode po jediničnoj ćeliji koji su vrlo slabo vezani. Drugi pik na ~ 438 K je povezan sa gubitkom osam molekula vode, koji su bili sorbovani na natrijumovim jonima u položajima I (Sl. 11). Od preostalih deset molekula, šest se oslobodi na temperaturama između 445 i 625 K. Četiri molekula vode unutar sodalitnih kaveza napuštaju strukturu na višim temperaturama. Proces dehidracije je praćen reorganizacijom natrijumovih van-mrežnih katjona koji ostaju koordinisani atomima kiseonika iz mreže. Daljim zagrevanjem, na višim temperaturama dolazi do ireverzibilnih topoloških promena početne zeolitske strukture usled raskidanja Si-O-Al veza. Iako termalna analiza daje važne informacije o velikom broju osobina zeolita, ona ne predstavlja reproducibilnu i standardnu metodu za merenje termalnih osobina jer veliki broj faktora, koji potiču od samog instrumenta kao i uslova eksperimentna, utiče na merne parametre. Direktno poređenje je često korisno, međutim teško je porediti rezultate dobijene od strane različitih autora.

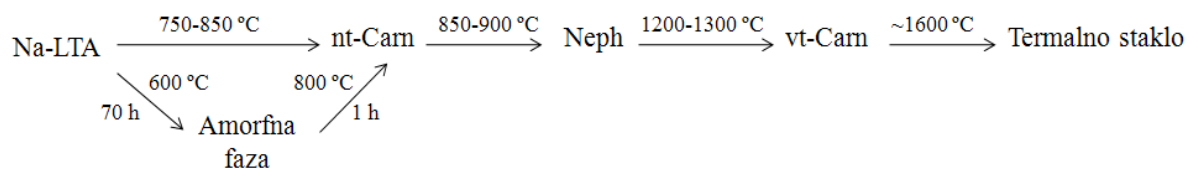
Poznato je da se termalnim tretmanom zeolit Na-LTA transformiše u popunjene derivate SiO_2 polimorfa. U temperaturnom intervalu 750-850 °C, LTA mreža se transformiše u strukturu nisko-temperaturnog karnegita (nt-Carn), koja se daljim termalnim tretmanom konvertuje u nefelinski tip polimorfa (Neph), na temperaturama iznad 850 °C [24, 36, 128, 129]. Nefelinski tip polimorfa je stabilan do temperature ~ 1300 °C, iznad koje se transformiše u visoko-temperaturni karnegit (vt-Carn) [24, 49]. Temperatura topljenja visoko-temperaturnog karnegita iznosi ~ 1600 °C [26].

Iako je proučavanje TIT praktično počelo sa sintezom Na-LTA zeolita, mehanizmi kolapsa LTA mreže i konverzije u visoko-temperaturne faze još uvek nisu razjašnjeni. Visokotemperaturni efekti i strukturne promene su detaljno proučavani od strane Berger-a [130] i Schmitz-a [131]. Raskidanje Si-O-Al veza često uzrokuje kolaps zeolitske strukture i formiranje amornog intermedijernog produkta, ali postoje i primeri veoma brze transformacije u novu kristalnu fazu uz nemogućnost detekcije gubitka uređenja na dugom dometu. Ovakve transformacije su u literaturi često označene kao direktne topotaktičke transformacije. Iako je očigledno da se direktna topotaktička konverzija odvija veoma brzo, njen mehanizam još uvek nije objašnjen sa stanovišta kristalizacije kinetike, nukleacije itd. Za razliku od katjonski (Ca^{2+} , Mg^{2+} i Ba^{2+} , Li^+) izmenjenih formi LTA zeolita, kod kojih kristalizaciji visoko-temperaturnog polimorfa uvek prethodi kolaps LTA strukture i formiranje amorfne faze [57, 59], u slučaju Na-LTA zeolita u literaturi postoje protivrečni podaci. Mehanizam transformacije zeolita Na-LTA u nisko-temperaturni karnegit je prezentovan dvema različitim šemama: kao direktna topotaktička transformacija čvrsto-čvrsto $\text{Na-LTA} \rightarrow \text{nt-Carn}$ [36, 60, 128, 132] i kao dvostepeni mehanizam $\text{Na-LTA} \rightarrow \text{Amorfna faza} \rightarrow \text{nt-Carn}$ [133-135]. Kao što je napred rečeno, pored Si/Al odnosa i topologije mreže, mehanizam fazne transformacije zeolita zavisi i od popunjenosti zeolitskih kaveza i kanala. Iako je poznato da su kavezi Na-LTA zeolita okarakterisani inkluzijom Na, Al i Si vrsta zaostalih nakon sinteze, koji se ne mogu ukloniti konvencionalnim postupkom ispiranja [71, 72, 95, 96, 99, 136], u literaturi ne postoje podaci o uticaju ovih vrsta na mehanizam termalne konverzije Na-LTA zeolita. Ispitivanja visoko-temperaturnih faznih transformacija Na-LTA zeolita sa različitim stepenom izmene Li^+ jonima su utvrdila da veći broj Li^+ jona po jediničnoj ćeliji ubrzava termalnu konverziju zeolita u amorfno stanje [57]. L. Ding i saradnici [137] su ispitivanjem termalne transformacije Na-LTA u prisustvu NaCl utvrdili da NaCl lako difunduje u zeolitske kaveze i kanale, na taj način smanjujući stabilnost Na-LTA zeolita što dovodi do direktne rekonstruktivne transformacije u nisko-temperaturni karnegit na nižim temperaturama, uz nemogućnost detekcije amorfne faze kao intermedijera.

Konverzije nisko-temperaturnog karnegita u nefelinski tip polimorfa, kao i nefelinskog tipa u visoko-temperaturni karnegit su rekonstruktivne transformacije. Usled velikog broja

nefelinskih polimorfa [32, 34-48], mehanizam transformacije nt-Carn \rightarrow Neph nije u potpunosti razjašnjen. R. Dimitrijević *et al.* [36] je prijavio transformaciju nisko-temperaturnog karnegita u osnovni heksagonalni nefelin, pri čemu su refleksije niskog intenziteta detektovane u difraktogramu nefelinske faze, pripisane fazi nisko-temperaturnog karnegita. Vulić *et al.* [138] je ponovnim ispitivanjem dobijenu nefelinsku fazu identifikovao kao smešu osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina.

Na osnovu objavljenih literaturnih podataka, strukturne promene koje se odigravaju tokom TIT Na-LTA zeolita se mogu predstaviti sledećom šemom:



2.3 Nekristalni materijali, struktura stakla

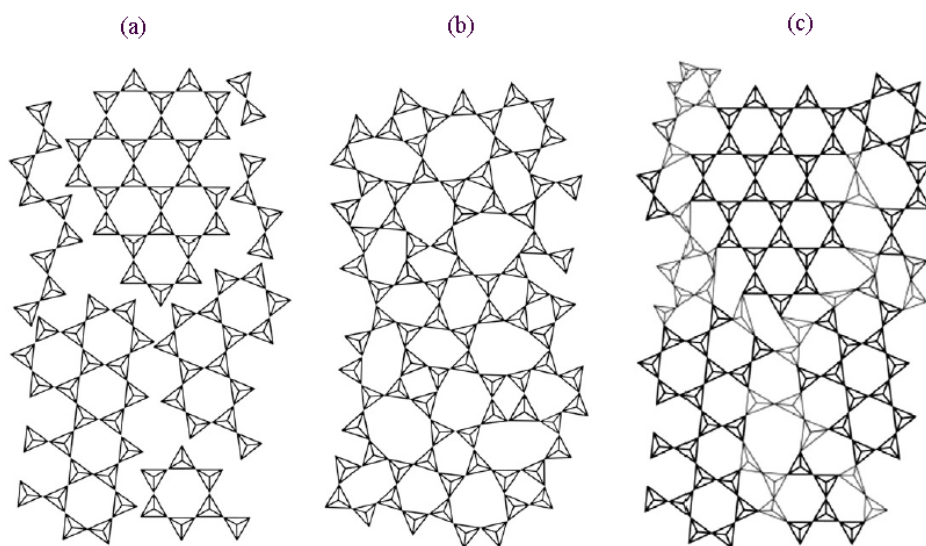
Nekristalni materijali [139-141] se definišu kao materijali sa topološkom neuređenošću koji ne poseduju translatornu periodičnost, tj. uređenost na većim rastojanjima. Za razliku od kristalnih materijala koji mogu postojati u nekoliko polimorfnih modifikacija, pri čemu je svaki polimorf diskretna struktura a broj polimorfa ograničen, nekristalni materijali pokazuju tzv. kontinualni polimorfizam, što je posledica same prirode strukture amorfni materijala. Usled postojanja strukturnih razlika između kristalnih i nekristalnih materijala javljaju se i njihove drugačije fizičko-hemijske karakteristike [140]. Sa stanovišta termodinamike, čvrsti amorfni materijali se od svojih kristalnih analoga razlikuju po većoj slobodnoj energiji i entropiji. Amorfni čvrsti materijali su metastabilne faze u kojima atomi ne zauzimaju položaje minimalne energije. Određivanje strukture amorfni materijala je od velikog značaja, kako za bolje razumevanje i predviđanje fizičko-hemijskih karakteristika amorfni materijala, tako i za utvrđivanje strukturnih doprinosa specifičnim kristalizacionim osobinama. Potpuno odrediti strukturu neke čvrste supstance znači kvantitativno definisati relativne položaje svih atoma koji ulaze u sastav datog materijala [142]. Usled postojanja translatorne simetrije, kristalna struktura je potpuno određena definisanjem elementarne ćelije koja se periodično ponavlja i položaja atoma unutar te ćelije. U slučaju amorfni materijala kod kojih ne postoji ovakav jednostavan strukturni formalizam, potrebno je definisati koordinate svih prisutni atoma, što je nemoguće za bilo koji realni materijal. Difrakcione metode su, kao i za kristalne materijale, najdirektniji način za određivanje strukture nekristalnih supstanci [142 - 145]. Informacije o strukturi koje se mogu dobiti primenom ovih metoda značajno se razlikuju za ove dve klase materijala. Postojanje periodične strukture kod kristalnih materijala omogućava potpuno određivanje strukture iz kvalitetni difrakcionih podataka. Iz difrakcionih eksperimenata na amorfni uzorcima dobijaju se jednodimnzionalne korelacione funkcije iz kojih se potom izvodi trodimenzionalna struktura, što uz činjenicu da amorfni materijali mogu imati niz alternativni struktura sa jednakom ukupnom energijom, za posledicu ima nemogućnost određivanja jedinstvene strukture datog materijala. Iz tih razloga se pristupa modeliranju i korišćenju drugih, komplementarni eksperimentalni tehnika.

U literaturi postoje dva glavna koncepta koji opisuju unutrašnju strukturu neorganskih i nemetalnih stakala: kristalni model i model kontinualne nasumične mreže. Obe teorije se tiču silikatnog stakla ($v\text{-SiO}_2$; v -vitriфикovan) koje predstavlja model oksidnog stakla. Kristalni model, predložen od strane Lebediev-a [146], pretpostavlja da je silikatno staklo sastavljeno iz ultrafinih mikrokristala međusobno nasumično povezanih. Mikrokristali zauzimaju $\sim 25\%$ od ukupne zapremine stakla, dok je ostatak neuređen tj. predstavlja amorfnu matricu. Lebediev model je kasnije potvrđen od strane Randal-a [147] koji je utvrdio postojanje kristalita, dimenzija 15-20 Å, koji strukturno odgovaraju visokotemperaturnom kristobalitu, dok su Valenkov i Porai-Koshitz [148] utvrdili da kristali u $v\text{-SiO}_2$ pokazuju viši stepen uređenja u unutrašnjosti nego na površini. Potpuno različit koncept je predložen od strane Zachariasen-a [149] koji je pretpostavio prisustvo kontinualne nasumične mreže sastavljene iz $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedara međusobno povezanih na statistički neuređen način. U ovom modelu svaki jon silicijuma je okružen sa četiri jona kiseonika koji dati tetraedar povezuju sa četiri susedna tetraedra. Na ovaj način se obrazuje kontinualna mreža koja ne sadrži slobodne veze. Ova teorija je podržana eksperimentima Warren-a [150, 151] koji je utvrdio prisustvo regularnih tetraedara nasumično raspoređenih u strukturi silikatnog stakla. Model kontinualne nasumične mreže ograničava strukturno uređenje u silikatnim staklima na prvu koordinacionu zonu, tj. na jedan tetraedar [152].

Razlika između ove dve, naizgled suprotne, teorije je u dimenzijama uređene oblasti, tj. 15-20 Å u kristalnom modelu i jednog tetraedra u slučaju modela kontinualne nasumične mreže. Kristalni model se takođe može opisati hipotezom heterogene strukture stakla dok se model kontinualne nasumične mreže može objasniti hipotezom homogene $v\text{-SiO}_2$ strukture [153]. U literaturi postoji diskusija koji SiO_2 polimorf najbolje opisuje strukturu silikatnog stakla: α -kristobalit, β -kristobalit, tridimit ili je $v\text{-SiO}_2$ struktura sastavljena iz različitih SiO_2 polimorfa [154 - 159].

Najkonzistentniji model strukture silikatnog stakla, zasnovan na detaljnim spektroskopskim ispitivanjima i rendgenskom difrakcionom analizom tzv. domenski model strukture stakla, predložen je od strane Görlich-a [153, 159]. Na osnovu ovog koncepta, $v\text{-SiO}_2$ predstavlja smešu domena tetragonalnog α -kristobalita i šupljina, na taj način formirajući mikroporozni materijal. Broj i dužine Si-O veza su nasumični. Naprezanje između domena olakšava

raskidanje Si-O mostova, što objašnjava širok interval topljenja stakla. Tokom kristalizacije v-SiO₂ domeni menjaju orijentaciju da bi se topološki prilagodili jedan drugom formirajući kristalni α -kristobalit. Na ovaj način se kristalizacija odvija bez procesa difuzije, a razlike između kristala α -kristobalita (uređena raspodela domena) i silikatnog stakla (statistička raspodela domena) se ogledaju u rasporedu domena a ne individualnih atoma. Model domenske strukture stakla predstavlja kompromis između Lebiediev-e kristalne teorije i Zachariasen-Warren-ove teorije kontinualne nasumične mreže. Na slici 14 je dat prikaz predloženih struktura SiO₂ stakla na osnovu tri diskutovana modela.



Slika 14. v-SiO₂ strukturni koncepti: (a) Lebiediev kristalni model, (b) Zachariasen-Warren-ov model kontinualne nasumične mreže i (c) Görlich-ov model domenske strukture.

Opšte je prihvaćeno da uređenje na kratkom i srednjem dometu u strukturama stakla odgovara uređenju u strukturama relevantnih kristalnih faza [152, 160, 161]. Mozgawa i saradnici su proučavajući vibracione spektre kristalnih SiO₂ i njihovih amorfni ekvivalenata [162 - 170], utvrdili da se razlike javljaju u oblasti vibracija pseudo-rešetke (800 – 500 cm⁻¹) i Si-O asimetrično istežućih modova (1250 – 900 cm⁻¹). Pretpostavlja se da je mreža amorfne faze sastavljena iz Si-O prstenova koji se međusobno razlikuju po broju članova i stepenu deformacije. Dok je u spektru kristalnog α -kristobalita, u oblasti

vibracija pseudo-rešetke, detektovana jedna traka koja potiče od vibracija deformisanih šestočlanih prstenova, u spektru njegovog amorfno analogu je pored ove trake detektovana i traka na nižim talasnim brojevima koja je pripisana vibracijama deformisanih osmočlanih prstenova [171]. Ovakvi prstenovi su najverovatnije locirani između oblasti lokalnog uređenja, tj. na granicama domena. U regionu asimetrično istežućih vibracija spektra amorfne faze, detektovana je traka koja potiče od raskinutih Si-O⁻ mostova za koje se takođe smatra da su locirane unutar ređe pakovanih oblasti tj. između domena. Takođe, poređenjem sa spektrom kristalne faze, u spektru amorfne faze primećen je porast integralnog intenziteta trake koja potiče od Si=O istežućih vibracija [172] ukazujući na značajno veću koncentraciju ovih veza u amorfnoj strukturi. Ovakve veze se tretiraju kao strukturni defekti, pa je njihova veća koncentracija u amorfnoj fazi očekivana. Prisustvo ovakvih strukturnih defekata se povezuje sa gušće pakovanim oblastima. Lokalne fluktuacije gustine, tj. ređe i gušće pakovane oblasti, predstavljaju specifičnost strukture stakla. Razumevanje strukture silikatnog stakla, koje predstavlja model, je polazna tačka za dalja ispitivanja složenijih stakala koja sadrže različite mrežne (Al³⁺) i van-mrežne (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, itd.) elemente. Prisustvo alkalnih jona u v-SiO₂ strukturi dovodi do depolimerizacije mreže tj. do raskidanja Si-O-Si mostova što rezultuje u povećanom broju Si-O⁻ nevezujućih terminalnih veza. Takođe, prisustvo Al³⁺ jona koji zajedno sa Si⁴⁺ jonima formiraju mrežu stakla, rezultuje u dodatnim trakama u spektru koje su povezane sa Al-O vibracijama, pa je interpretacija spektara ovakvih struktura složenija.

2.3.1. Poliamorfizam zeolitskih struktura

Amorfna stanja dobijena iz kristalne supstance na visokom pritisku, termičkim ili mehaničkim tretmanom, su u poslednje vreme privukla veliku pažnju u cilju dobijanja stakala sa poboljšanim osobinama tzv. „perfektnih” stakala [173]. Kada se stakla tradicionalno formiraju iz rastopa, usled spore kristalizacione dinamike, konfiguracija i slobodna zapremina tečnog stanja su zamrznute u nasumičnu strukturu sa visokom entropijom. Iako su mehaničke osobine stakla znatno poboljšane tokom poslednje decenije korišćenjem novih tehnologija (povećanjem homogenosti rastopa, uniformnijim

zagrevanjem i hlađenjem tokom formiranja i aneliranja stakla, eliminisanjem površinskih defekata, korišćenjem specijalnih prevlaka, itd.), jačina stakla je još uvek daleko od njegove teorijske granice. Nakon otkrića poliamorfizma u zeolitskim materijalima, amorfni zeoliti su postali predmet intenzivnog proučavanja. Poliamorfizam predstavlja pojavu više amorfnih faza istog hemijskog sastava ali različite gustine i entropije [174]. Poznato je da mnogi sistemi pokazuju faze istog hemijskog sastava ali različite prostorne uređenosti kao funkciju temperature ili pritiska. U ovom kontekstu, polimorfni fazni prelaz je definisan kao prelaz između periodično uređenih struktura, dok poliamorfni fazni prelaz predstavlja prelaz između prostorno neuređenih materijala.

Pošto su izgrađeni iz raznovrsnih sekundarnih izgrađivačkih jedinica, zeoliti su strukture male gustine koje se tope na relativno niskim temperaturama, dosta nižim od temperature topljenja kristala istog sastava ali konvencionalne gustine. Ukoliko se zagrevanje odvija sporo, nisko-frekventni vibracioni modovi uzrokuju destabilizaciju zeolitske mikroporozne strukture, pri čemu neki strukturni elementi mogu ostati uređeni, tj. amorfni materijal može zadržati kristalnu topologiju. U sintezi perfektnih stakala bitno je napraviti razliku između procesa amorfizacije i procesa topljenja. Prilikom konvencionalnog topljenja toplota se apsorbuje za razliku od amorfizacije kada se toplota oslobađa prilikom rušenja rešetke tj. ima egzoterman karakter. Postojanje poliamorfizma u procesima rušenja zeolitske strukture je dokazano eksperimentalno [175, 176] i kompjuterskim simulacijama [177]. Eksperimentalno, proces amorfizacije zeolita se može pratiti *in situ* metodama difrakcije X-zraka (XRD) [178, 179] metodama rasejanja X-zraka na malim uglovima (SAXS) [175], ramanskom spektroskopijom [176] i neelastičnim rasejanjem neutrona [180], dok se za ispitivanje strukturnih i dinamičkih procesa tokom rušenja zeolitske rešetke primenjuje matematičko modelovanje [181].

Ispitujući dinamiku amorfizacije kristalnih zeolita pod uticajem pritiska ili temperature, Greaves i saradnici [182] su uočili da se biranjem brzine promene pritiska ili temperature, može dobiti amorfnu fazu male gustine (LDA – low density amorphous) koja ima perfektnu strukturu sa potpunim Al-Si uređenjem i malom konfiguracionom entropijom [183]. Daljim zagrevanjem ili kompresijom ova faza se transformiše u neuređeniju amorfnu fazu visoke gustine (HDA – high density amorphous) koja predstavlja termalno staklo topološki

različito od bilo koje kristalne strukture. Dve fazne transformacije karakteristične za amorfizaciju zeolita su transformacija red-nered (zeolit \rightarrow LDA) i prelaz tečno-tečno (LDA \rightarrow HDA). S obzirom da LDA i HDA faze pripadaju različitim klasama amorfni materijala, priroda LDA \rightarrow HDA prelaza još uvek nije razjašnjena [184]. Opšti fizički koncept mikroskopskih procesa odgovornih za fazni prelaz amorfno-amorfno još uvek nije predložen. U kristalima se fazne transformacije odigravaju ili kroz nukleaciju i difuzioni rast nove faze (difuziona transformacija - spora transformacija) ili kroz koherentno razmeštanje atoma u kristalnoj rešetki (supstitutivna (Martenzitna) transformacija - brza transformacija). Ova dva mehanizma ne mogu objasniti transformaciju između amorfni faza.

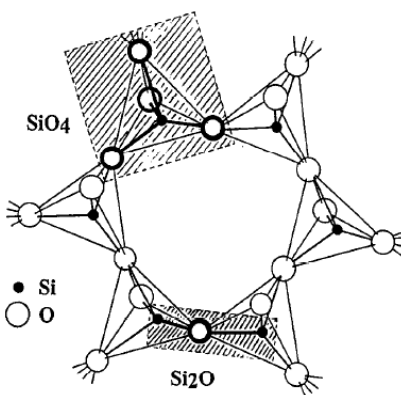
Dok su strukturne i fizičke osobine polaznog zeolita [82] i krajnjeg HDA stakla [173] dobro poznate, osobine intermedijerne LDA faze još uvek nisu potpuno ispitane. LDA faza je manje hemijski aktivna od konvencionalnog stakla istog sastava, a usled veće frakcije slobodne zapremine ima niži stepen lomljivosti [183], pa predstavlja mehanički i hemijski jače staklo od onog koje je danas dostupno. Pošto su zeoliti jeftini, ovo bi bio jeftin način sinteze perfektnih stakala koja bi sa svojim poboljšanim osobinama imala naročitu primenu u optici. Trenutna istraživanja su usmerena na određivanje uslova pod kojima se formira perfektno staklo. Takođe je naročito važno ispitati ulogu nečistoća unutar strukture zeolita u različitim stupnjevima amorfizacije i njihov uticaj na jačinu stakla.

Kristalna struktura zeolita se može srušiti u amorfnu supstancu topljenjem na visokim temperaturama iznad ~ 1000 °C, mehanohemijским tretmanom [185], kompresijom pod visokim pritiskom [186] i mikrotalasnim zagrevanjem [187, 188]. U slučaju termalnog tretmana, osim postupkom topljenja, amorfna faza se takođe može dobiti kao intermedijerni produkt na temperaturama daleko nižim od temperature topljenja zeolita [133]. Međutim, ovakav gubitak uređenja na dugom dometu bez topljenja i vitrifikacije nije detektovan kod svih tipova zeolita. Pojava intermedijerne amorfne materije tokom termalnog tretmana različitih katjonskih formi FAU, GIS i LTA zeolita je dosta izučavana [54, 56, 57, 59, 189]. Poznato je da mehanizam fazne transformacije zeolita pored Si/Al odnosa i topologije mreže, zavisi i od tipa van-mrežne vrste. Kada su u pitanju katjonski (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Ba^{2+}) izmenjene forme LTA zeolita, kristalizaciji visoko-temperatrnog polimorfa uvek

prethodi kolaps LTA strukture i formiranje amorfne faze, koja je stabilna u datom temperaturnom intervalu. Opravdano je pretpostaviti da ove intermedijerne amorfne faze mogu predstavljati perfektna stakla. Tako je u slučaju analize amorfne strukture dobijene kolapsom Ba-LTA forme [59], utvrđen visok stepen uređenja na srednjem dometu tj. postojanje šestočlanih prstenova. Kao što je navedeno u poglavlju 2.2.1.1, u slučaju rekonstruktivne transformacije natrijumske forme LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit, grupa autora [128, 133 - 135] je prijavila formiranje intermedijerne amorfne faze. U literaturi ne postoje podaci o uređenju na srednjem i kratkom dometu ovako sintetisane amorfne strukture.

2.4 Vibraciona spektroskopija mrežnih alumosilikata

Infracrvena (IR) i ramanska vibraciona spektroskopija spadaju u grupu metoda koje omogućavaju proučavanje uređenja na srednjim i kratkim rastojanjima. Ove spektroskopske tehnike su imale izuzetan značaj u ispitivanju struktura kristalnih tektosilikata i njihovih amorfni analogi. Usled složene strukture, interpretacija vibracionih spektara mrežnih silikata je komplikovana. Mrežni silikati se mogu posmatrati kao neorganski trodimenzionalni polimeri čija mreža sadrži elementarne monomerne jedinice iz kojih je izgrađena čitava struktura. U cilju lakše interpretacije vibracionih spektara mrežnih silikata potrebno je definisati monomerni deo strukture koji će predstavljati tzv. vibracionu jedinicu. U zavisnosti od tipa vibracione jedinice, u literaturi su predložena dva teorijska modela: model $[\text{SiO}_4]$ mreže [190] i model Si_2O mreže [191]. U slučaju modela $[\text{SiO}_4]$ mreže, za monomernu vibracionu jedinicu izabran je $[\text{SiO}_4]$ tetraedar. Svaki $[\text{SiO}_4]$ tetraedar je povezan sa još četiri tetraedara, formirajući mrežu u kojoj je svaki atom kiseonika zajednički za dva atoma silicijuma. Rezultujuća konstrukcija je mreža tetraedara sa različitom geometrijom za različite polimorfe. U slučaju modela Si_2O mreže, za vibracionu jedinicu uzet je pseudomolekul Si_2O . Ovaj pseudomolekul predstavlja nelinearnu troatomsku jedinicu Si-O-Si koja je rezultat povezivanja svakog $[\text{SiO}_4]$ tetraedra sa još četiri. Na slici 15 su, na primeru α -kristobalita, prikazane monomerne izgrađivačke jedinice $[\text{SiO}_4]$ i Si_2O , za dva strukturalna modela.



Slika 15. Dva tipa vibracionih jedinica prikazana na primeru strukture α -kristobalita: $[\text{SiO}_4]$ tetraedar i pseudomolekul Si_2O .

Oba teorijska modela su široko prihvaćena u interpretaciji vibracionih spektara mrežnih silikata [162, 192], a izbor modela zavisi od konkretnog ispitivanog sistema. Bitno je naglasiti da se dva predložena teorijska modela odnose samo na tzv. „unutrašnje“ vibracije, koje potiču od vibracija unutar monomerne izgrađivačke jedinice. Sve ostale trake koje se javljaju u vibracionim spektrima mrežnih silikata se definišu kao „spoljašnje“ i njihova asignacija ne zavisi od izbora modela. U mrežnim SiO₂ polimorfima razlikuju se dva tipa spoljašnjih vibracija: visoko-frekventne vibracije mreže tzv. vibracije pseudoćelije koje se javljaju u intervalu talasnih brojeva 550 - 750 cm⁻¹ i nisko-frekventne vibracije kristalne rešetke ispod 400 cm⁻¹. Spektralna oblast talasnih brojeva ispod 400 cm⁻¹ sadrži informacije o uređenju na dugom dometu tj. o kristalnoj strukturi, dok oblast između 550 i 750 cm⁻¹ ukazuje na postojanje uređenja većeg od primarne izgrađivačke jedinice, tj. prstenova.

Položaji tri „unutrašnje“ trake u spektrima različitih SiO₂ polimorfa (kvarc, tridimit, α - i β -kristobalit) su međusobno veoma bliski što se objašnjava približno istim vrednostima dužina Si-O veza (1.601 - 1.611 Å) i Si-O-Si uglova (143 - 150°). Međutim, s obzirom da mreža SiO₂ ima različitu geometriju u svakom polimorfu, trake koje potiču od spoljašnjih vibracija su različitog oblika i položaja. Takođe, ovaj tip traka dosta zavisi od promene pritiska i temperature, pa promene u spektralnim oblastima spoljašnjih vibracija daju važne informacije o faznim transformacijama SiO₂ polimorfa. Ispitivanje traka u oblasti vibracija pseudorešetke je naročito značajno za utvrđivanje u kojoj je meri uređenje veće od tetraedarskog prisutno u strukturama amorfnih faza [166, 171]. Prstenovi u mrežnim silikatima se posmatraju kao „jedinične ćelije“ koje sadrže odgovarajući broj [SiO₄]⁴⁻ tetraedara. Prilikom vezivanja u prsten, tetraedar menja simetriju od idealne T_d do C_{2v}. Ova promena simetrije omogućava razlikovanje traka koje potiču od vibracija prstenova, od traka koje predstavljaju unutrašnje vibracije tetraedara. U mrežnim silikatima su najčešće zastupljeni tročlani [Si₃O₉]⁶⁻, četvoročlani [Si₄O₁₂]⁸⁻ i šestočlani [Si₆O₁₈]¹²⁻ prstenovi. Analizom spektara ciklosilikata uočeno je da se sa povećanjem broja članova koji sačinjavaju prsten, trake u regionu vibracija pseudorešetke pomeraju ka manjim talasnim brojevima. Na taj način su utvrđeni spektralni regioni u kojima se javljaju trake karakteristične za tročlane (~ 700 - 720 cm⁻¹), četvoročlane (~ 650 cm⁻¹) i šestočlane (~ 600 - 630 cm⁻¹) prstenove. Osim broja članova iz kojih je prsten sastavljen, položaj trake

koja potiče od prstena zavisi od vrste mrežnog i van-mrežnog katjona kao i od same topologije mreže. Deformacija prstenova takođe ima veliki uticaj na izgled spektra u regionu pseudorešetke. Deformacija prstenova izaziva snižavanje simetrije usled čega dolazi do cepanja traka, pa je rezultat pojava velikog broja bliskih traka niskog intenziteta. Zamenom atoma silicijuma u mreži atomom aluminijuma menja se frekvencija vibracije T-O-T veze, što ima za posledicu pomeranje traka u spektrima. Frekvencija vibracije zavisi od konstante sile veze, koja se menja direktno proporcionalno sa elektronegativnošću jezgara koja vibriraju, a obrnuto proporcionalno sa rastojanjem između jezgara. Usled niže elektronegativnosti aluminijuma u odnosu na silicijum, Al-O veza je duža u odnosu na Si-O vezu, pa zamena silicijuma aluminijumom, smanjuje konstantu sile. Ovo ima za posledicu smanjenje frekvencije istežuće vibracije, uzrokujući pomeranje traka u spektru ka nižim vrednostima talasnih brojeva.

2.4.1 Infracrveni spektri tektosilikata

Infracrveni spektri kristalnih SiO₂ polimorfa i njihovih amorfni analogi su do sada veoma detaljno proučavani. Uočeno je da infracrveni spektri različitih SiO₂ polimorfa (koesit, α -tridimit, α -kristobalit, α -kvarc) kao i staklastih silikata, kao zajedničku karakteristiku imaju tri grupe frekvencija na aproksimativno istim položajima, u oblastima oko 1100, 800 i 500 cm⁻¹ [193] i istog odnosa intenziteta. Asignaciju ovih traka prvi je postavio Moenke [194]:

- asimetrično istežuće vibracije T-O-T veze ν_{as} 900 – 1200 cm⁻¹
- simetrično istežuće vibracije T-O-T veze ν_s 550 – 850 cm⁻¹
- savijajuće vibracije O-T-O veze δ 400 – 550 cm⁻¹

Izgled infracrvenog spektra zavisi od hemijskog sastava mreže i simetrije kristalne rešetke minerala [195, 196]. Minerali koji imaju teseralnu jediničnu ćeliju imaju infracrveni spektar sa oštrom glavnom apsorpcionom trakom i samo jednom ili najviše dve trake na oko 650 cm⁻¹, dok su za infracrvene spektre minerala sa nižom simetrijom karakteristični široka

glavna apsorpciona traka sa nekoliko maksimuma i složena serija traka u oblasti oko 650 cm^{-1} .

U slučaju alumosilikata, povećanje dužine T-O veze usled zamene atoma silicijuma atomom aluminijuma utiče na asimetrično istežuću vibraciju u oblasti $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$. Utvrđena je kvantitativna linearna veza između pomenute istežuće vibracije i atomske frakcije aluminijuma u tetraedarskim položajima za veliki broj minerala [199]. Kada su u pitanju alumosilikati, u literaturi postoje različita tumačenja T-O vibracija. Neki autori u svojim radovima tumače vibracije čiste katjon-anjon (Si-O) veze u alumosilikatnoj mreži, dok drugi razmatraju uticaj jona iz druge koordinacione sfere na Si-O vibraciju, pa uvode asignaciju Si-O-Al kombinovane frekvencije. U svojim radovima Flanigen [198] opisuje vibracije kao da potiču od TO_4 jedinica i ne pravi razliku između SiO_4 i AlO_4 traka. Ovo je u saglasnosti sa kristalografskom ekvivalentnošću Si i Al u položaju T, što se često sreće u XRD analizi, gde T-O dužina veze označava prosečan Si, Al sastav.

2.4.1.1 Infracrveni spektri zeolita

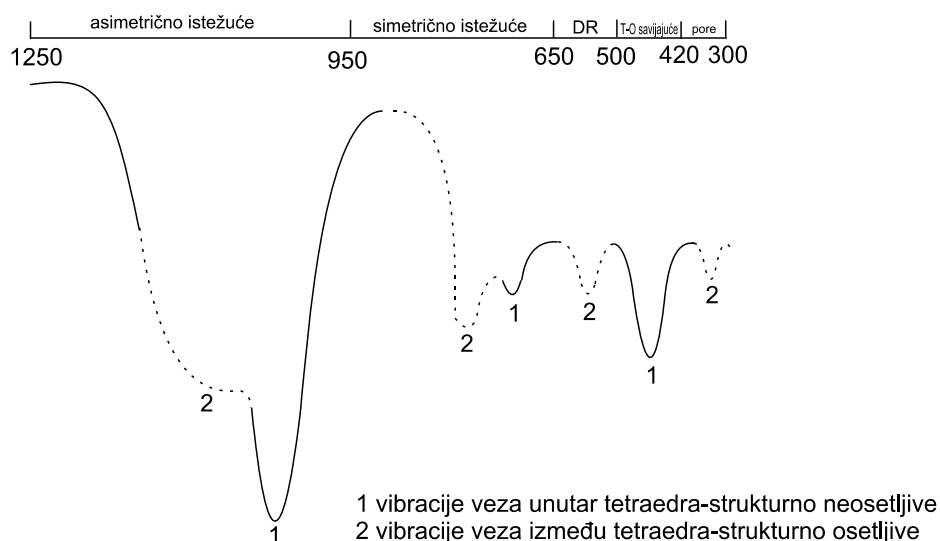
Vibracije zeolitske mreže daju trake u srednjoj (MIR - Middle Infrared) i dalekoj (FIR - Far Infrared) infracrvenoj oblasti. Srednja infracrvena spektroskopska oblast ($200 - 1300\text{ cm}^{-1}$) sadrži informacije o osnovnim vibracijama $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetraedara kao i prisustvu poliedarskih izgrađivačkih jedinica (SBU) u zeolitskoj mreži [110, 165, 198, 199], dok spektroskopija daleke infracrvene oblasti ($50 - 200\text{ cm}^{-1}$) daje informacije o uređenju na dugom dometu i translatornom kretanju van-mrežnih katjona. U srednjoj oblasti, unutar opsega talasnih brojeva $300 - 1250\text{ cm}^{-1}$, IR spektri zeolita se, na osnovu tipova vibracija, mogu podeliti u pet regiona:

- $1250 - 950\text{ cm}^{-1}$ asimetrično istežuće vibracije $\leftarrow\text{OT}\rightarrow\leftarrow\text{O}$
- $950 - 650\text{ cm}^{-1}$ simetrično istežuće $\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$
- $650 - 500\text{ cm}^{-1}$ vibracije dvostrukih prstenova (DR)
- $500 - 420\text{ cm}^{-1}$ T-O savijajuće vibracije
- $420 - 300\text{ cm}^{-1}$ vibracije otvora pora

Iako svaka vrsta zeolita ima karakterističan IR spektar, postoje sličnosti između spektara zeolita koji pripadaju istoj strukturnoj grupi. Vibracije u zeolitima su asignirane kao da potiču od TO_4 grupa, ili T-O veza i mogu se svrstati u dve klase:

- vibracije mrežnih TO_4 tetraedara (primarnih izgrađivačkih jedinica u mreži svih zeolita) koje su neosetljive na promene u topologiji mreže.
- vibracije veza između tetraedara (spoljašnjih veza) koje su osetljive na strukturu mreže, prisustvo SBU i izgrađivačkih blokova poliedara kao što su dvostruki prstenovi i veliki otvori pora.

Na slici 16 su, na primeru IR spektra zeolita u oblasti $300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$, označene trake koje potiču od unutrašnjih i spoljašnjih vibracija [82].



Slika 16. Strukturno osetljive i strukturno neosetljive trake (Ilustracija reprodukovana iz D.W. Breck (1974) [82])

Trake unutrašnjih vibracija prikazane su punom linijom (1), dok su trake koje potiču od vibracija spoljašnjih veza prikazane isprekidanom linijom (2). Prva klasa vibracija, asigniranih kao unutrašnje vibracije, zajednička je za sve zeolite i obuhvata dve najintenzivnije trake u spektru: najjaču traku u intervalu talasnih brojeva $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ i drugu traku srednjeg intenziteta, u oblasti $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$. U asimetrično ($1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$) i

simetrično ($950 - 650 \text{ cm}^{-1}$) istežućoj oblasti javljaju se trake koje potiču kako od unutrašnjih tako i od spoljašnjih vibracija. Tako se pored strukturno neosetljivih asimetrično istežućih vibracija unutrašnjih veza koje se manifestuju u obliku jasno definisane najintenzivnije trake u spektru, na strani viših talasnih brojeva javljaju i asimetrično istežuće vibracije spoljašnjih veza u obliku ramena. Takođe, unutar simetrično istežuće oblasti, vibracija se klasifikuje kao unutrašnja ukoliko se javi u ospegu talasnih brojeva $650 - 720 \text{ cm}^{-1}$, odnosno kao spoljašnja ako je u oblasti $750 - 820 \text{ cm}^{-1}$. Sve navedene istežuće trake su osjetljive na Si/Al sastav mreže i pomeraju se ka manjim frekvencijama pri zameni atoma silicijuma atomom aluminijuma.

Kao što je prikazano na slici 16, za unutrašnje i spoljašnje vibracije zeolita uvedena je sledeća asignacija [198]:

<i>Unutrašnje vibracije:</i>	-asimetrično istežuće	1250 - 1150 i 1050 – 950 cm^{-1}
	-simetrično istežuće	720 – 650 cm^{-1}
	-T-O savijajuće	400 – 420 cm^{-1}
<i>Spoljašnje vibracije:</i>	-asimetrično istežuće	1150 – 1050 cm^{-1}
	-simetrično istežuće	820 – 750 cm^{-1}
	-dvostruki prstenovi (D-R)	650 – 500 cm^{-1}
	-otvori pora	420 – 300 cm^{-1}

Frekvencije spoljašnjih veza, koje su osjetljive na topologiju i izgrađivačke jedinice u mreži zeolita, javljaju se u dve oblasti: 500 - 600 i 300 - 420 cm^{-1} . Traka u oblasti 300 - 420 cm^{-1} , potiče od izolovanih prstenova koji formiraju otvore pora u zeolitima. Ova traka je istaknuta u strukturama koje imaju teseralnu jediničnu ćeliju, dok sa smanjenjem simetrije opada uočljivost ove trake. Posebno interesantan aspekt MIR spektroskopije, koji ima naročit značaj kada su zeoliti u pitanju, je identifikacija tetraedarskih prstenova. U IR spektrima zeolita obično su prisutne trake koje odgovaraju 4-, 5- i 6- članim prstenovima [165]. Sve zeolitske mreže u kojima su prisutni dvostruki prstenovi koje izgrađuju poliedri, (D4R, D6R) imaju traku srednjeg intenziteta u oblasti 550 - 630 cm^{-1} . Položaj ove trake

zavisi od tipa strukture, a u nekim slučajevima se pomera sa Si/Al odnosom. Skorija izračunavanja normalnih modova su pokazala da se stroga klasifikacija vibracija na spoljašnje i unutrašnje ne može u potpunosti prihvatiti usled činjenice da između svih vibracija u zeolitima postoji jaka sprega. Vibracije otvora pora predstavljaju složeno kretanje otvora prstenova koji su sastavljeni iz različitog broja članova i ne mogu se razmatrati nezavisno od vibracija unutar tetraedara [200].

Stepen uređenja zeolitske strukture određuje se na osnovu oblika trake u oblasti $950 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Porast uređenja u pakovanju SiO_4 i AlO_4 tetraedara uočava se kao cepanje glavne trake na nekoliko komponenata. Uočeno je da se sa povećanjem sadržaja Al u zeolitima, traka koja potiče od Si(Al)-O istežuće vibracije ($950 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) a koja zavisi od Si/Al odnosa pomera ka manjim talasnim brojevima. Na taj način se na osnovu oblika ove trake mogu dobiti informacije o Si/Al odnosu u mreži i utvrditi nepravilnosti u uređenju kao i postojanje dislokacionih fenomena, na sličan način kao iz parametara dobijenih rendgenskom difrakcionom analizom.

U dalekoj infracrvenoj oblasti ($200 - 50 \text{ cm}^{-1}$) javljaju se vibracije van-mrežnih katjona. Talasni broj odgovarajuće IR trake zavisi kako od prirode katjona tako i od njegovog položaja. Položaji ovih traka u zeolitima X, Y i ZSM-5 koji su izmenjeni katjonima alkalnih metala se pomeraju ka nižim frekvencijama sa porastom mase alkalnog katjona tj. u nizu: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ [201, 202]. Van-mrežne aluminijumske vrste ($\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$) koje mogu nastati tokom procesa dehidroksilacije i dealuminacije zeolita [203] se mogu detektovati i kvantitativno odrediti IR spektroskopijom upotrebom odgovarajućih adsorbata [204, 205]. Takođe, adsorbovani ili okludovani templatni molekuli se takođe mogu detektovati IR spektroskopijom.

2.4.1.1.1 Infracrveni spektri Na-LTA zeolita i faza formiranih u procesu TIT

Pošto sadrži informacije o osnovnim vibracijama $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetraedara, srednja IR spektroskopska oblast ($200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) je osetljiva na strukturne promene u zeolitskoj mreži, pa se njome mogu ispitivati mehanizmi termalne konverzije zeolita: promene položaja van-mrežnog katjona tokom procesa dehidratacije i dehidroksilacije, kolaps

zeolitske strukture kao i kristalizacija i polimorfne transformacije visoko-temperaturnih faza. Evolucija prstenova tokom termalne konverzije Na-LTA zeolita u visokotemperaturne polimorfe ispitivana je od strane S. Marković [24]. Trake unutrašnjih vibracija karakteristične za Na-LTA zeolit se nalaze na 466, 664 i 1000 cm^{-1} , a pripisuju se savijajućim i istežućim vibracijama, respektivno [60, 132]. S obzirom da je u zeolitu Na-LTA odnos Si/Al = 1, očekuje se potpuno Si/Al uređenje što ima za posledicu simetričan oblik trake na $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. LTA mreža sadrži dvostruke četvoročlane prstenove (D4R) za koje je karakteristična pojava trake na $\sim 557 \text{ cm}^{-1}$, dok se traka karakteristična za vibraciju mrežne strukture javlja na 380 cm^{-1} . U dalekoj infracrvenoj oblasti, spektar Na-LTA zeolita sadrži tri trake na $\sim 216, 176 \text{ i } 110 \text{ cm}^{-1}$ karakteristične za translatorni mod Na^+ katjona u tri različita van-mrežna položaja [206].

Ispravnost asignacije specifičnih strukturno osetljivih traka koje potiču od vibracije spoljašnjih veza u IR spektrima zeolita potvrđena je spektralnim promenama uočenim tokom termalne dekompozicije kristalne rešetke zeolita [198]. Uočeno je da apsorbcija strukturno osetljivih traka opada proporcionalno sa smanjenjem kristaličnosti, dok trake koje potiču od vibracija veza unutar tetraedara imaju minimalne promene u širini i položaju. Na ovaj način je, na osnovu minimalnog pomeranja frekvencija traka koje potiču od vibracija veza unutar tetraedara tokom i nakon dekompozicije, kao i na osnovu odsustva bilo koje nove trake u spektrima amorfnih produkata, zaključeno da je sadržaj Si/Al u amorfnoj fazi isti kao u zeolitu i da nema formiranja oktaedarskog Al ili slojevitog tipa strukture. Upoređivanjem intenziteta trake pseudorešetke u oblasti $550 - 650 \text{ cm}^{-1}$, sa intenzitetom trake koja potiče od unutrašnjih savijajućih vibracija u oblasti $410 - 470 \text{ cm}^{-1}$, može se odrediti stepen amorfizacije u zeolitima. Trake u oblasti $550 - 650 \text{ cm}^{-1}$, su posledice postojanja međutetraedarskih veza, koje su tipične za uređene kristalne strukture, dok intenzitet trake u oblasti $410 - 470 \text{ cm}^{-1}$ ne zavisi od stepena kristaličnosti. U IR spektru amorfne strukture formirane kolapsom Na-LTA mreže, karakteristično je smanjenje intenziteta ili potpuno nestajanje traka koje potiču od spoljašnjih vibracija na ~ 380 (vibracija rešetke) i 557 cm^{-1} (vibracija prstenova). Ukoliko se pomenute trake još uvek mogu detektovati u spektru amorfizovanog zeolita, to znači da su sekundarne izgrađivačke jedinice kao i domeni kristalne zeolitske strukture zadržani u amorfnoj fazi što je slučaj sa

”perfektnim” staklima dobijenim kolapsom zeolitske strukture na temperaturama znatno nižim od temperature topljanja zeolita ~ 850 °C [128], amorfizacijom pod visokim pritiskom ili mehaničkim tretmanom [185, 207]. U slučaju amorfizacije topljenjem zeolita, struktura prstenova i kristalni domeni su u najvećoj meri uništeni, pa se u IR spektrima ovih faza ne detektuju trake koje ukazuju na uređenje veće od tetraedarskog. Za IR spektar amornog uzorka karakteristična je pojava veoma širokih traka na ~ 466 , 692 i 1100 cm^{-1} , koje potiču od vibracija unutar tetraedara a njihova širina i oblik se objašnjavaju širokom raspodelom dužina veza i uglova u amorfizovanom uzorku.

Tokom rekonstruktivnog faznog prelaza Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit, trake koje potiču od vibracija mreže (381 cm^{-1}) i vibracija dvostrukih četvoročlanih prstenova (557 cm^{-1}), a koje su veoma intenzivne u spektru Na-LTA zeolita, nestaju u spektru karnegita što je u skladu sa činjenicom da se radi o dve različite mrežne strukture. Prstenovi se u ovim strukturama razlikuju prema simetriji: D4R u Na-LTA zeolitu i S6R u nisko-temperaturnom karnegitu. Takođe, u oblasti unutrašnjih vibracija postoje značajne razlike. U spektru nisko-temperaturnog karnegita pojavljuju se nove trake i to u oblasti ljuljajućih (441 i 494 cm^{-1}) i savijajućih (652 i 695 cm^{-1}) vibracija, dok se trake asimetrično istežućih vibracija pomeraju ka manjim talasnim brojevima. Promena u položajima traka koje potiču od unutrašnjih i spoljašnjih vibracija tokom konverzije zeolita u nisko-temperaturni karnegit, ukazuje da se pri ovoj rekonstruktivnoj transformaciji menjaju kako struktura mreže i prstenova, tako i simetrija tetraedara.

Za razliku od transformacije zeolitske mreže u fazu nisko-temperaturnog karnegita pri kojoj se položaji traka koji potiču od unutrašnjih vibracija značajno menjaju, pri transformacijama nisko-temperaturnog karnegita u nefelin kao i nefelina u visoko-temperaturni karnegit, nema značajne promene u položajima traka u oblasti unutrašnjih vibracija, što znači da ove transformacije ne izazivaju značajnu distorziju tetredara. Utvrđeno je [24] da se položaji traka koje potiču od savijajućih i asimetrično istežućih vibracija u spektrima karnegita i nefelina ne razlikuju međusobno za više od 10 cm^{-1} , što je ukazivalo na približno isto srednje T-O rastojanje i T-O-T uglove u tetradrima. Između faza nisko-temperaturnog karnegita, nefelina i visoko-temperaturnog karnegita utvrđene su razlike u spoljašnjim vibracijama, u oblasti ispod 400 cm^{-1} , što je i očekivano s obzirom na

različito uređenje na dugom dometu u ova tri polimorfa. Ovi polimorfi se međusobno razlikuju prema simetriji šestočlanih prstenova koji ih izgrađuju. Pri transformaciji nisko-temperaturnog karnegita u nefelin broj traka u intervalu $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$ raste, što je posledica postojanja eliptičnih i ditrigonalnih prstenova u strukturi nefelina u odnosu na postojanje samo eliptičnih prstenova u strukturi karnegita. Utvrđeno je da se sa porastom temperature, struktura faze heksagonalnog nefelina uređuje, na šta ukazuje sužavanje traka i porast njihovog intenziteta. Sa druge strane, o IR spektrima trinefelinskih polimorfa još uvek nema podataka u literaturi.

Pri transformaciji nefelina u visoko-temperaturni karnegit broj traka u regionu pseudorešetke se smanjuje. Iz literature je poznato da uređeni visoko-simetrični prstenovi daju samo jednu traku u IR spektru, na osnovu čega je zaključeno da u strukturi visoko-temperaturnog karnegita šestočlani prstenovi imaju najvišu simetriju.

2.4.2 Ramanska spektroskopija mrežnih alumosilikata

Ramanska spektroskopija je dala veliki doprinos u ispitivanju uređenja prstenova u mrežnim alumosilikatima. Broj vibracionih modova za koje se očekuje da će biti aktivni u ramanskom i IR spektru se može odrediti faktorskom analizom ukoliko se parametri jedinične ćelije precizno znaju iz XRD ispitivanja [208]. Međutim, usled slučajnih degeneracija traka u spektru ili nemogućnosti razlikovanja traka malog intenziteta od šuma [209, 210], broj traka detektovan u ramanskom spektru je obično manji od broja traka dobijenih teorijskim izračunavanjima.

U ramanskim spektrima kristalnih mrežnih alumosilikata karakteristična su tri regiona talasnih brojeva: nisko-frekventna oblast (ispod 300 cm^{-1}), oblast strukture prstenova ($300 - 600 \text{ cm}^{-1}$) i visoko-frekventna oblast ($850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$). Utvrđeno je da su trake u intervalu talasnih brojeva od 300 do 650 cm^{-1} osetljive na ugao T-O-T veze, povezanost u mreži kao i veličinu prstenova prisutnih u mreži [211, 212]. Trake koje se javljaju u ovom intervalu talasnih brojeva pripisane su delokalizovanim vibracionim modovima koji uključuju savijanje T-O-T veza i simetrično istežanje T-O-T veza $\nu_s(\text{T-O-T})$ [209, 213 - 215]. Sharma

[209, 214] je odredio vezu između struktura TO_4 prstenova u tektosilikatima i frekvencije simetrično istežućih traka $\nu_s(T-O-T)$. Položaji traka koje potiču od prstenova zavise od nekoliko parametara: broja TO_4 tetraedara koji sačinjavaju prsten, Al/Si odnosa, vrste van-mrežnog katjona, stepena deformacije prstena i strukturnog uređenja. Utvrđeno je da je frekvencija dominantne $\nu_s(T-O-T)$ trake u ramanskom spektru kristalnog tektosilikata povezana sa dominantnom veličinom TO_4 prstena, i to da manji prstenovi daju trake na višim frekvencijama [216]. Tako se za tektosilikate čije strukture sadrže četvoročlane prstenove (koesit i feldspati) karakteristični $\nu_s(T-O-T)$ modovi javljaju na talasnim brojevima $> 500 \text{ cm}^{-1}$. Strukture koje sadrže 6-očlane prstenove (α - i β - kvarc, kristobalit, tridimit, γ - spodumen, α -karnegit i β -nefelin) imaju $\nu_s(T-O-T)$ modove u oblasti talasnih brojeva $381 - 480 \text{ cm}^{-1}$, dok se za strukture sastavljene iz 5 - članih prstenova (β -spodumen) ili naizmeničnog rasporeda 4- i 6 - članih prstenova (leucit), karakteristični $\nu_s(T-O-T)$ modovi javljaju u oblasti talasnih brojeva između 480 i 500 cm^{-1} [217].

Visoko-frekventni modovi ($850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) u ramanskim spektrima tektosilikata potiču od asimetrično-istežućih modova kiseonikovih atoma i tetraedarskih katjona [218, 219]. Oblik asimetrično istežućeg moda u spektrima mrežnih alumosilikata direktno je povezan sa Si:Al odnosom. U okviru sastava $SiO_2-NaAlSiO_4$, asimetrično istežujući mod se interpretira u smislu dve trake promenljive frekvencije [220, 221]. Ovo potiče od različitog karaktera T-O veza u SiO_4 i AlO_4 tetraedarima što izaziva cepanje visoko-frekventnih asimetričnih modova, a naročito je izraženo u alumosilikatima koji imaju $Si:Al > 1$. U alumosilikatima koji imaju Si:Al odnos 1:1, TO_4 jedinice imaju slično okruženje, što rezultuje u postojanju jednog dominantnog asimetrično-istežućeg moda uz postojanje ramena ili traka manjeg intenziteta na strani većih frekvencija. Utvrđeno je da alumosilikati sa istim Si/Al odnosom imaju sličan oblik asimetrično-istežućeg moda, npr. ortoklas i albit u kojima je Si/Al odnos 3:1 ili karnegit, nefelin i anortit sa Si/Al odnosom 1:1 [217].

Nisko-frekventni modovi u ramanskim spektrima alumosilikata u oblasti talasnih brojeva ispod 300 cm^{-1} , potiču od vibracija kristalne rešetke, translatornog kretanja van-mrežnog katjona i libracija TO_4 tetraedara. Najintenzivnija traka u ovoj oblasti spektra potiče od van-mrežnog katjona, dok je usled jake pozadinske fluorescencije detekcija ostalih traka u ovom delu spektra često otežana.

2.4.2.1 Ramanska spektroskopija Na-LTA zeolita

U ramanskom spektru zeolita Na-LTA javljaju se trake na sledećim talasnim brojevima: 280, 338, 410, 488, 700, 977, 1040 i 1100 cm^{-1} [222]. Najjača traka koja se javlja na talasnom broju 488 cm^{-1} pripisana je savijajućem modu četvoročlanih Si-O-Al prstenova [223]. Za trake na 338 i 410 cm^{-1} se smatra da potiču od savijajućeg moda šestočlanih Si-O-Al prstenova [212]. Visoko-frekventne trake na 977, 1040 i 1100 cm^{-1} potiču od asimetrično istežućih T-O modova. U ramanskom spektru zeolita Na-LTA, javlja se traka na 700 cm^{-1} koja nije primećena u ramanskim spektrima zeolita Na-FAU i Na-GIS [222]. Trake koje se javljaju u intervalu talasnih brojeva od 600 do 900 cm^{-1} se obično pripisuju simetrično istežućim T-O modovima. Sledstveno tome, traka na 700 cm^{-1} u ramanskom spektru zeolita Na-LTA je pripisana T-O istežućem modu, naročito doprinosu četvoročlanih prstenova u LTA strukturi. Takođe, u ramanskom spektru Na-LTA zeolita se javlja traka na 280 cm^{-1} koja nije detektovana u ramanskim spektrima Na-FAU i Na-GIS zeolita. Na osnovu utvrđenog pravila da veći prstenovi daju trake na nižim frekvencijama, traka na 280 cm^{-1} je pripisana savijajućem modu prstenova čiji je broj članova veći od četvoročlanih i šestočlanih, tj. osmočlanim prstenovima.

2.4.2.2 Ramanska spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza

U literaturi nema dovoljno podataka o ramanskim spektrima popunjenih derivatnih struktura kristobalita i tridimita. Matson [217] je dao ramanske spektre kristalnih faza sastava $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 i NaAlSiO_4 sintetisanih mešanjem odgovarajućih oksida. Usled postojanja isključivo šestočlanih prstenova u ramanskim spektrima karnegitskih i nefelinskih tipova jedinjenja, dominantne trake se javljaju u oblasti talasnih brojeva od 380 do 480 cm^{-1} [217]. Trake na 427 i 381 cm^{-1} koje potiču od simetrično istežućeg moda $\nu_s(\text{T-O-T})$ u spektrima kristalnih faza nefelina i karnegita, respektivno, javljaju se na nižim frekvencijama u odnosu na odgovarajuće trake u spektrima α - i β -kvarca (464 cm^{-1}) [224]. Položaji traka nefelina i karnegita više odgovaraju frekvencijama $\nu_s(\text{T-O-T})$ traka u spektrima α -tridimita (407 cm^{-1}) [225] i α -kristobalita (416 cm^{-1}) [224] čiji su nefelin i

karnegit, respektivno, popunjeni derivati [10]. U visoko-frekventnoj oblasti ramanskih spektara karnegita i nefelina, asimetrično istežući modovi daju široku asimetričnu traku centriranu na $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ i traku manjeg intenziteta na $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Nepostojanje traka u oblasti talasnih brojeva između 800 i 900 cm^{-1} , ukazuje na sprezanje asimetrično istežućih modova SiO_4 i AlO_4 tetraedara.

2.4.2.3 Ramanska spektroskopija amorfnih analoga kristalnih tektosilikata

Pored infracrvene spektroskopije, ramanska spektroskopija može da pruži dragocene informacije o mehanizmu procesa amorfizacije kristalnih tektosilikata, proučavanjem uređenja na srednjem dometu formiranih amorfnih faza. Opšte je prihvaćeno da Si i Al katjoni zadržavaju tetraedarsku koordinaciju u staklima dobijenim hlađenjem rastopa koji imaju tektosilikatni sastav [226 - 231], međutim još uvek nije utvrđeno u kojoj je meri očuvano uređenje na srednjem dometu tj. struktura prstenova. Ramanski spektri kristalnih tektosilikata i njihovih izohemijskih stakala pokazuju međusobnu sličnost, međutim iako potiču od sličnih tipova vibracionih modova, trake mogu varirati u frekvencijama, intenzitetima i obliku [216, 221]. Širenje traka u spektrima stakala u poređenju sa trakama u spektrima njihovih izohemijskih kristalnih faza, posledica je značajne neuređenosti mrežne strukture u staklu u odnosu na visoko-uređene strukture kristalnih materijala. Strukturna neuređenost u staklima doprinosi širenju spektralnih traka usled relativno širokog opsega vrednosti strukturalnih parametara kao što su: T-O-T uglovi i dužine T-O veza, koji određuju vibracione karakteristike [232 - 235]. Ukoliko je tokom amorfizacije tetraedarska struktura delimično narušena, u ramanskim spektrima se javljaju intenzivne trake u oblasti talasnih brojeva između 800 i 1200 cm^{-1} , koje odgovaraju nevezujućim kiseoničnim vezama [161, 218]. Postojanje šestostruko i petostruko koordinisanih aluminijuma ima veliki uticaj na izgled spektra, pri čemu se trake u oblasti talasnih brojeva ispod 800 cm^{-1} pomeraju ka višim frekvencijama [209]. Dominantna traka u spektrima stakala sa tetraedarskom mrežom se javlja u opsegu $450 - 520 \text{ cm}^{-1}$ i pripisana je delokalizovanim vibracionim modovima koji uključuju simetrično istezanje T-O-T veza $\nu_s(\text{T-O-T})$ [209, 213 - 215]. Utvrđeno je da su frekvencije $\nu_s(\text{T-O-T})$ modova u spektrima mrežnih tetraedarskih stakala takođe

indikatori postojanja prstenastih struktura u mrežama stakala [209, 214, 216]. Opšte slaganje spektara kristalnih tektosilikata i njihovih izohemijskih stakala potvrđuje sličnu strukturnu ulogu van-mrežnih katjona u ovim fazama.

U slučaju Na-LTA zeolita, najintenzivnija traka u ramanskom spektru na 490 cm^{-1} , pripisana četvoročlanim prstenovima, se takođe javlja i u ramanskim spektrima mehanički amorfizovanih uzoraka, samo manjeg intenziteta, ukazujući na zadržavanje četvoročlanih prstenova u amorfnom stanju [207]. Pored ove trake, javlja se i traka na 580 cm^{-1} koja je pripisana tročlanim alumosilikatnim prstenovima, što ukazuje na činjenicu da kolapsom LTA mreže mehaničkom amorfizacijom dolazi do delimične destrukcije prstenova pri čemu se formiraju tročlani prstenovi [207].

Matson [217] je proučavajući ramanske spektre anortitskih, ortoklasnih, karnegitskih i nefelinskih kristalnih faza sastava $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 i NaAlSiO_4 i njihovih amorfnih analoga utvrdio očuvanost struktura prstenova u izvesnoj meri u amorfnim fazama. Pokazano je da se simetrično istežuća $\nu_3(\text{T-O-T})$ traka u nefelinskom staklu javlja na znatno većoj frekvenciji (485 cm^{-1}) od odgovarajuće trake u spektru bilo kog kristalnog polimorfa, što može biti posledica visoko-delokalizovane prirode ovog moda usled raspodele veličine prstenova (uključujući 3-, 5-, 7-člane i veće) u neuređenoj strukturi nefelinskog stakla. Ipak, brza kristalizacija nefelinskog stakla u njegovu izohemijsku kristalnu fazu koja sadrži šestočlane prstenove [236] sugeriše na predominantnost šestočlanih prstenova u strukturi stakla, jer bi redistribucija strukture prstenova tokom kristalizacije zahtevala raskidanje T-O-T veza [234]. Smatra se da je stabilnost prstenova u staklima povezana sa van-mrežnim katjonima koji balansiraju naelektrisanje mreže. Npr. utvrđeno je da anortitsko staklo zadržava četvoročlane prstenove koji su karakteristični za anortitsku kristalnu fazu [217]. Divalentni Ca^{2+} katjon u anortitu, zahteva prisustvo dve AlO_4^{5-} jedinice, osim toga mala veličina Ca^{2+} katjona u poređenju sa alkalnim katjonom, kao i tendencija naizmeničnog ređanja SiO_4 i AlO_4 tetraedara (kao posledica Lowenstein-ovog pravila [51]) mogu doprineti stabilnosti četvoročlanih prstenova u anortitskom staklu. Veći katjoni, Na^+ i K^+ , kao i jednovalentno naelektrisanje i niži Si/Al odnos u ortoklasu nedvosmisleno doprinose većoj stabilnosti šestočlanih prstenova u ovim materijalima.

2.5 Ispitivanje lokalnog uređenja mrežnih alumosilikata

Zeolitski sistemi i popunjeni derivati SiO₂ polimorfa omogućavaju primenu NMR spektroskopskih tehnika usled činjenice da po svom hemijskom sastavu predstavljaju alumosilikate, odnosno sadrže izotope ²⁷Al i ²⁹Si koji poseduju magnetne momente. Pored toga, svoju primenu je našla i NMR spektroskopija drugih jezgara koja su direktno ili indirektno prisutna u ovim sistemima. To su pre svega ¹⁷O koji pored ²⁷Al i ²⁹Si predstavlja glavni konstituent mreže alumosilikata, ²³Na kao jedan od najčešćih van-mrežnih katjona u zeolitima i ¹H koji je bitan u relaksacionim NMR merenjima ponašanja vode u zeolitima.

NMR spektroskopija je osetljiva na lokalno atomsko okruženje pa predstavlja metodu komplementarnu rendgenskoj difrakcionoj analizi i vibracionoj spektroskopiji koje daju informacije o uređenju na dugom i srednjem dometu, respektivno. NMR metoda je kvantitativno distributivna, tj. raspodela lokalnog elektronskog okruženja proučavanog jezgra predstavlja sumu spektara individualnih okruženja, a ne prosek. Na taj način se, upotrebom NMR spektroskopije, mogu dobiti direktne strukturne informacije o lokalnoj Si-Al raspodeli, uređenju i domenskoj strukturi nezavisno od efekata usrednjavanja neuređenosti i pseudosimetrije. Bitno je istaći da je tek upotrebom NMR spektroskopije utvrđena priroda Si-Al uređenja i validnost Lowenstein-ovog [51] pravila u strukturama tektosilikatnih minerala, naročito zeolita i feldspata.

2.5.1 ²⁹Si i ²⁷Al NMR spektroskopija mrežnih alumosilikata

²⁹Si NMR spektroskopija mrežnih atoma silicijuma je veoma pogodna metoda za proučavanje strukture alumosilikata, pri čemu se na osnovu izmerene vrednosti ²⁹Si hemijskog pomerja dobijaju informacije o pravilnosti distribucije Si-Al u kristalnoj rešetci. ²⁹Si hemijski pomeraj (δ) je relativni pomeraj u rezonantnoj frekvenciji u odnosu na položaj frekvencije referentnog jedinjenja, obično tetrametilsilana. Hemijski pomeraj je veoma osetljiv na lokalno hemijsko okruženje atoma silicijuma. Pokazano je da vrednost hemijskog pomeraja ²⁹Si jezgra zavisi od nekoliko međusobno povezanih strukturnih promenljivih kao što su: prosečan ugao Si-O-(Al,Si) veze, srednja jačina veze oko katjona,

broj okolnih kiseonika vezanih za druge tetraedarske jedinice (tj. stepen polimerizacije anjonske strukture) kao i broj susednih AlO_4 tetraedara. Poslednja zavisnost je odigrala važnu ulogu u određivanju Si-Al uređenja i raspodele položaja u složenim zeolitskim strukturama [28].

Za obeležavanje strukturnih jedinica, koje se javljaju u ^{29}Si NMR spektrima, široko je prihvaćena Q^n notacija [237]. Q predstavlja silicijumski atom vezan za četiri kiseonikova atoma na taj način formirajući tetraedar. Indeks n označava broj drugih Q jedinica vezanih za SiO_4 tetraedar koji se posmatra. Tako, Q^0 označava monomerni ortosilikatni anjon SiO_4^{4-} , Q^1 krajnje grupe u lancu, Q^2 grupe u sredini lanca i prstena, Q^3 mesta grananja u silikatnom lancu ili cikličnoj strukturi, dok Q^4 jedinice predstavljaju mesta trodimenzionalnog ukrštanja silikatnih jedinica. Utvrđeno je da ^{29}Si NMR hemijski pomeraj tetraedarskog Si atoma u alumosilikatima opada od ~ -60 do -120 ppm pri strukturnoj promeni od Q^0 do Q^4 . NMR signal koji odgovara Q^0 nalazi se na -72 ppm, Q^1 se nalazi na -79 ppm, dok se na -82 ppm nalazi pik koji pripada $Q^2_{\text{cy-3}}$ strukturi, odnosno cikličnim trimernim strukturama. ^{29}Si NMR signal cikličnih trimernih struktura razgranatog tipa, u oznaci $Q^3_{\text{cy-3}}$, se nalazi na -89 ppm. Za strukture Q^2 tipa koje potiču od četvoročlanih odnosno višečlanih struktura, kao i iz sredine lanca, NMR signal se nalazi na -86 ppm, dok se Q^4 jedinice uobičajeno nalaze u oblasti od -110 do -120 ppm.

Za ispitivanje trodimenzionalne mreže alumosilikata koristi se standardna NMR nomenklatura: $Q^n(\text{mAl})$ se odnosi na tetraedarski (vezan za četiri kiseonika) Si atom okružen sa n susednih tetraedra, od kojih m tetraedara predstavlja AlO_4 grupe. U spektrima mrežnih alumosilikata uočava se pet jasno razdvojenih pikova, koji se mogu pridružiti Si atomima koji su u mrežnoj strukturi preko kiseoničnih mostova povezani sa drugim Si i Al atomima ($\text{Si}(\text{mAl})$, $m = 0 \dots 4$) [238]. U odsustvu Al-O-Al veze što sledi iz Lowensteinovog pravila [51], svaki Al atom se povezuje preko kiseonika sa n atoma Si i tako obrazuje tetraedarsku strukturu tipa $Q^n(\text{mAl})$. Svaka Si-O-Al veza $Q^n(\text{mAl})$ jedinice uključuje $1/n$ Al atoma, a cela jedinična struktura m/n Al atoma. Pošto je za svaki pojedinačni $Q^n(\text{mAl})$ intenzitet pika $I_{n,m}$ direktno proporcionalan broju odgovarajućih $Q^n(\text{mAl})$ grupa u uzorku, može se izračunati odnos Si/Al u datoj alumosilikatnoj strukturi. Takođe je utvrđena

zavisnost ^{29}Si hemijskog pomeraja od srednjeg Si-O-T ugla, prema kojoj porast Si-O-T ugla izaziva pomeraj ka negativnijim vrednosima δ [239].

Poluširina ^{29}Si NMR signala je takođe veoma bitna u ispitivanju uređenja alumosilikata [240]. Ključni parametar koji doprinosi širenju ^{29}Si NMR signala su kristalografski neekvivalentni položaji, koji mogu biti posledica Si-Al neuređenosti u dobro iskristalisanim materijalima ili rezultat strukturno neuređenih tj. amorfni materijala. Utvrđeno je da širina ^{29}Si NMR signala opada sa sužavanjem opsega raspodele Si-O-T uglova [241, 242]. Lippmaa [243] i Fyfe [240] su ispitivanjem ^{29}Si NMR spektara alumosilikata utvrdili jasnu rezoluciju hemijskih pomeraja za $\text{Si}(m\text{Al})$, $0 \leq m \leq 4$, za seriju alumosilikatnih struktura. Supstitucija atoma Si atomom Al u izostrukturalnoj seriji povećava hemijski pomeraj za ~ 5 - 6 ppm-a. Shodno tome, u slučaju Q^4 mrežnih Si atoma hemijski pomeraj $\text{Si}(4\text{Si})$ leži u opsegu od -100 do -110 ppm-a (-107.4 ppm u čistom kvarcu [243]), dok se u slučaju $\text{Si}(1\text{Al}3\text{Si})$ okruženja nalazi u opsegu od -95 do -105 ppm-a. Okruženje $\text{Si}(2\text{Al}2\text{Si})$ daje hemijske pomeraje u oblasti od -90 do -100 ppm, jedinice $\text{Si}(3\text{Al}1\text{Si})$ se detektuju u oblasti od -85 do -95 ppm, dok se u slučaju $\text{Si}(4\text{Al})$ jedinica, hemijski pomeraji nalaze u oblasti od -80 do -90 ppm. Dodatne perturbacije hemijskih pomeraja mogu biti posledica varijacija sastava najbližih susednih položaja kao i distorzije uglova i dužina veza. Kao posledica osetljivosti ^{29}Si hemijskog pomeraja na sastav, ^{29}Si NMR je postala prihvaćena metoda za određivanje Si/Al odnosa i povezanosti.

Za razliku od ^{29}Si , koji ima vrednost nuklearnog spina $I = 1/2$, jezgro ^{27}Al ima vrednost spina $I = 5/2$, što znači da poseduje nuklearni kvadrupolni moment. Postojanje kvadrupolne interakcije kod jezgra aluminijuma implicira dodatne poteškoće kako na eksperimentalnom tako i na teoretskom nivou, međutim sa druge strane, pruža dodatne informacije o distribuciji naelektrisanja oko aluminijumskog jezgra. Najznačajniji strukturni efekat izotropnog hemijskog pomaka ^{27}Al u alumosilikatima jeste koordinacioni broj atoma aluminijuma u AlO_n poliedrima. Za tetraedarski koordinisane AlO_4 strukturne jedinice, hemijski pomak se kreće u opsegu od $+50$ do $+80$ ppm (u odnosu na $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ u vodenom rastvoru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), dok oktaedarske AlO_6 grupe imaju pomake u opsegu od -10 do $+20$ ppm, a u literaturi su navedeni i hemijski pomaci koji odgovaraju petostruko koordinisanom aluminijumu koji daje pomake od $+30$ do $+40$ ppm [239]. Ovako jasno

razdvojeni hemijski pomaci omogućavaju da se na nedvosmislen način utvrdi koordinacija AlO_n poliedara koji su prisutni u alumosilikatnim materijalima. Kada su u pitanju intenziteti linija u ^{27}Al NMR spektrima, postoje poteškoće koje treba imati na umu prilikom njihovog tumačenja. Određeni ^{27}Al centri mogu imati vrlo jaku kvadrupolnu interakciju dajući vrlo široku liniju u spektrima, usled čega samo određen deo od ukupnog prisutnog aluminijuma može biti detektovan [239].

Iako u alumosilikatima postoji pet mogućih $\text{Si}(\text{nAl})$ okruženja za Q^4 Si, Lowenstein-ovo pravilo [51] ograničava moguće Q^4 Al strukture na jednu. Zbog toga su, za iste uzorke, ^{27}Al NMR spektri generalno mnogo jednostavniji od ^{29}Si NMR spektara, pošto samo tetraedarsko okruženje aluminijuma u vidu $\text{Al}(\text{OSi})_4$ egzistira u mrežnim alumosilikatnim strukturama [51]. Iako se hemijski pomaci tetraedarskog Al razlikuju za različite zeolitske strukture, ne postoji generalna korelacija između hemijskih pomaka i odnosa Si/Al ili njihovog rasporeda unutar strukture. Međutim, kao što je to moguće kod ^{29}Si NMR spektara, tako je i iz ^{27}Al NMR spektara moguće odrediti srednji ugao Al-O-Si veze. U pojedinim slučajevima može se zapaziti cepanje ^{27}Al NMR pikova što ukazuje na postojanje kristalgrafski neekvivalentnih Al atoma. Visoka osetljivost ^{27}Al NMR dozvoljava detekciju čak i vrlo malih sadržaja tetraedarskog aluminijuma u strukturama koje su bogate silicijumom, što nije moguće kod ^{29}Si NMR spektara. Jedna od značajnih informacija koja se može izvesti na osnovu intenziteta pikova iz ^{27}Al NMR spektara jeste kvantitativni odnos oktaedarski koordinisanog aluminijuma koji ne potiče iz mrežne strukture, i tetraedarski koordinisanog tj. mrežnog aluminijuma.

2.5.1.1 ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopija Na-LTA zeolita

U slučaju zeolita sa odnosom Si/Al = 1 postoji samo jedan ^{29}Si NMR signal koji odgovara $\text{Si}^4(4\text{Al})$ okruženju. Iz literature je poznato da ^{29}Si NMR spektar zeolita Na-LTA sadrži jedan oštar pik na -89.6 ppm. Sredinom 80-tih postojala su oprečna tumačenja porekla ove rezonancije s obzirom da se radi o sistemu sa odnosom Si/Al=1 u kojem bi svaki Si atom

trebalo da bude okružen sa četiri Al atoma i da njegov karakterističan NMR signal treba da se javi u oblasti oko -85 ppm. Grupa naučnika [244 - 247] je zastupala teoriju da ta rezonancija potiče od $\text{Si}^4(3\text{Al}1\text{Si})$ grupa tj. da je svaki atom Si okružen sa tri atoma Al i jednim atomom Si, odnosno da je svaki atom Al okružen sa tri atoma Si i jednim atomom Al, što je u suprotnosti sa pravilom Lowenstein-a [51] prema kojem aluminijum u tetraedarskoj koordinaciji ne može da gradi Al-O-Al vezu. Lippmaa i sradnici [247] su svoju pretpostavku obrazlagali činjenicom da u strukturi Na-LTA zeolita postoje četvoročlani prstenovi između kojih postoji veza Si-Si i Al-Al. Posle velikog broja proučenih sistema, ovaj signal se ipak pripisuje $\text{Si}^4(4\text{Al})$ jedinicama [248] a njegov pomeraj se tumači kao još jedan dokaz da osim od broja najbližih Al suseda, δ zavisi i od strukturnih faktora kao što su: ugao Si-O-T veze, dužina Si-O veze kao i tip katjona i uređenost u katjonskim položajima [239].

^{27}Al MAS NMR spektar zeolita Na-LTA pokazuje jaku rezonanciju na 59 ppm i veoma slabu na 4 ppm, koje odgovaraju četvoročlanim i šestočlanim prstenovima, respektivno, u LTA strukturi. Usled osetljivosti na koordinaciono stanje aluminijuma, ^{27}Al NMR spektroskopija može dati važne informacije o procesu amorfizacije zeolita i formiranim amorfnim fazama. U kristalnoj zeolitskoj strukturi svi Al atomi su u tetraedarskoj koordinaciji, međutim pri mehaničkom, termalnom ili tretmanom visokim pritiskom može doći do odvajanja Al atoma od zeolitske mreže pri čemu se formiraju AlO_5 i AlO_6 jedinice koje u ^{27}Al NMR spektru daju signal u oblasti od 20 do 40 ppm [249].

2.5.1.2 ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopija karnegita i nefelina

Proučavanje NMR spektara visoko-temperaturnih polimorfa dobijenih termalnom konverzijom zeolita doprinelo je boljem razumevanju rekonstruktivnih i displasivnih konverzionih procesa. U visoko-temperaturnom karnegitu postoji samo jedan položaj za Si i jedan za Al za koje su karakteristične $\text{Si}(4\text{Al})$ i $\text{Al}(4\text{Si})$ okoline, respektivno. ^{29}Si NMR spektar nisko-temperaturnog karnegita se sastoji iz jednog, često asimetričnog, pika na osnovu čega je zaključeno da svi silicijumski položaji moraju imati približno istu ($\pm 2\%$)

srednju vrednost T-O-T ugla kao i vrednost Si-Al rastojanja (± 0.005 nm), mada su moguće varijacije individualnih uglova i rastojanja od položaja do položaja. Asimetrija pika može biti posledica različitih Si položaja u kristalu, pri čemu se opsezi hemijskih pomeraja međusobno preklapaju, ili može biti posledica kontinualnog opsega uglova veza koji je uzrokovan nekim tipom displasivne neuređenosti. Uprkos nižoj simetriji nisko-temperaturnog karnegita, signal koji se javlja na -82 ppm u ^{29}Si NMR spektru je pripisan Si(4Al) okruženju. U literaturi se u pojedinim ^{29}Si NMR spektrima nisko-temperaturnih formi karnegita, često zapaža signal niskog intenziteta na ~ -89 ppm. Na osnovu analogije sa Na-zeolitima, da supstitucija atoma Al atomom Si pomera signal za ~ 6 ppm ka nižim vrednostima polja sa svakom sukcesivnom supstitucijom, signal na ~ -89 ppm je pripisan prisustvu Si(1Si3Al) okruženja, što ukazuje na postojanje Si-Al neuređenosti u datim strukturama. ^{27}Al NMR spektar nisko-temperaturnog karnegita se sastoji iz jednog uzanog pika na ~ 58 ppm ukazujući na tetraedarsku simetriju. Ukoliko postoji oktaedarski koordinisan Al, javiće se pik na ~ 12.9 ppm. Bitno je napomenuti da savršeno uređena nisko-temperaturna forma karnegita ne bi trebalo da ima Si(1Si3Al) veze kao ni AlO_6 koordinaciju, međutim ispitivanja su pokazala da, u zavisnosti od sinteze, diskutovane faze mogu da sadrže male količine oba. Tokom procesa TIT Na-LTA zeolita u visokotemperaturne polimorfe stroga alternacija Si i Al u mreži bi trebalo da bude očuvana, pa se za nisko-temperaturni karnegit dobijen termalnom konverzijom Na-LTA zeolita očekuje potpuno Si-Al uređenje. Međutim, kao što je rečeno u poglavlju 2.1.2.1, još uvek postoji velika konfuzija u pogledu strukture nisko-temperaturnog karnegita kao i velikog broja sintetisanih jedinjenja strukturno srodnih karnegitu [14-24]. Npr. Thompson [250] je žarenjem smeše kaolinita i NaCl sintetisao jedinjenje srodno nisko-temperaturnoj formi karnegita 350°C ispod termodinamičkog polja stabilnosti karnegita. Ispitivanjem uređenosti u ovom karnegitu-srodnom jedinjenju utvrđeno je Si-Al uređenje između čistog Si(3Si1Al) i čistog Si(4Al). Stebbins [28] je sa saradnicima sintetisao karnegit kristalizacijom stakla sastava NaAlSiO_4 , pri čemu u ^{29}Si NMR spektru ovog jedinjenja nisu detektovani signali koji bi ukazivali na prisustvo Si($m < 4\text{Al}$) jedinica, na osnovu čega je zaključeno da ovo jedinjenje karakteriše uređenost u meri većoj od 99 %.

NMR spektroskopija je odigrala ključnu ulogu u određivanju stepena uređenja u strukturama nefelinskih minerala. Poznato je da mnogi minerali iz nefelinske grupe podležu displasivnim prelazima obrazujući strukture različitih simetrija i komplikacijama kao što su višestruko bližnjenje i postojanje domena. Ispitivanjem ^{29}Si NMR spektara nefelinske grupe minerala, Stebbins [28] je pokazao da je u prirodnim i sintetičkim fazama nefelinkalsilit sistema, Lowenstein-ovo pravilo održano [51], rezultujući u skoro potpunom Si-Al uređenju što je bilo u suprotnosti sa prethodno objavljenim rezultatima rendgenske difrakcije koja su ukazivala na neuređenost na dugom dometu. Utvrđeno je da je neuređenost koja se detektuje rendgenskom difrakcijom prisutna samo na dugom dometu i predstavlja rezultat usrednjavanja domena sa potpunim uređenjem na kratkom dometu. Između takvih domena mogući su različiti tipovi granica koje se, ukoliko su dovoljno rasprostranjene i uzrokuju značajnu distorziju mreže, mogu direktno detektovati. Upotrebom ^{29}Si NMR spektroskopije mogu se odrediti detalji kao što su promene u Al-Si raspodeli i uglovima veza na granicama domena.

U okviru NaAlSiO_4 nefelinske grupe minerala javljaju se različiti tipovi nefelinskih struktura [47, 48]. U slučaju osnovnog heksagonalnog NaAlSiO_4 nefelina, dva kristalografski jedinstvena položaja Si (T_G i T_S) [32], u ^{29}Si MAS NMR spektru daju dva jasno razdvojena Si(4Al) pika na ~ -88 i -83 ppm sa odnosom površina $\sim 1:3$, respektivno. ^{27}Al NMR spektar osnovnog heksagonalnog nefelina takođe pokazuje dva jasno razdvojena pika na ~ 60 i 65 ppm sa odnosom površina $\sim 1:3$ koji odgovaraju Al(4Si) jedinicama u dva kristalografski različita položaja. Nepostojanje intenziteta na strani viših frekvencija u ^{27}Al NMR spektru heksagonalnog nefelina potvrđuje Lowenstein-ovo pravilo tj. nepostojanje Al-O-Al veza [51]. Takođe dva različita alkalna položaja Na^+ katjona u strukturi heksagonalnog nefelina se mogu detektovati ^{23}Na NMR spektroskopijom koja daje dva jasno razdvojena pika na ~ -10 i -20 ppm [29]. Osnovni heksagonalni nefelin je displasivnim transformacijama povezan sa različitim tipovima trinefelinskih polimorfa. Bitno je istaći da u dosadašnjoj literaturi ne postoje podaci o ispitivanju trinefelinskih tipova struktura NMR spektroskopijom.

3. Cilj rada

Cilj ovog rada je da se ispita i utvrdi uticaj stehiometrijskog sastava na promene u uređenju na kratkom, srednjem i dugom dometu tokom termalne konverzije Na-LTA zeolita u visoko-temperaturne polimorfe, što do sada nije bio predmet istraživanja. Imajući u vidu značaj sistema Na/Si/Al za mineraloška istraživanja i nauku o materijalima, istraživanja obuhvaćena ovom tezom će dati doprinos u razumevanju problema vezanih za fazne transformacije u ovom sistemu koje su predmet višedecenijskog interesa u nauci.

U radu će biti ispitan uticaj polaznog sastava alumosilikatnog gela i vremena kristalizacije na odstupanje stehiometrije sintetisanih zeolita Na-LTA od teorijske vrednosti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$. Takođe, ispitaće se uticaj polaznog sastava alumosilikatnog gela na veličinu i morfologiju Na-LTA kristala.

U okviru termalno indukovanih transformacija biće ispitan uticaj inkluzionih Na, Al i Si vrsta na evoluciju vode u Na-LTA zeolitima kao i na mehanizam i kinetiku visoko-temperaturnih rekonstruktivnih transformacija u karnegitske i nefelinske tipove struktura. Poznato je da u literaturi postoji konfuzija u pogledu mehanizma transformacije Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit, koji se obično predstavlja dvema šemama: direktnom topotaktičkom transformacijom ili dvostepenim mehanizmom posredstvom formiranja amorfne faze. U radu će se ispitati pod kojim uslovima dolazi do direktne transformacije Na-LTA u nisko-temperaturni karnegit a pod kojim do kolapsa LTA mreže u stabilnu amorfnu fazu. Formiranje stabilne amorfne faze na temperaturama znatno nižim od temperature topljenja Na-LTA zeolita je od interesa za proizvodnju „perfektnih” stakala. Takođe, struktura nisko-temperaturnog karnegita za sada nije rešena i može se očekivati da će sinteza ovih faza u prisustvu inkluzija dati faze različite stehiometrije i strukture, što je veoma aktuelna problematika u ovoj oblasti.

Na višim temperaturama biće ispitane rekonstruktivne transformacije nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfne tipove. Problem mehanizma nastanka nefelina, usled pojave njegovih različitih polimorfa je veoma aktuelan. Utvrdiće se uslovi formiranja osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina, kao i transformacija

monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin. Takođe, ispitaće se uslovi pod kojima dolazi do formiranja različitih intermedijernih faza, tokom procesa transformacija.

Biće ispitano uređenje na srednjem i kratkom dometu amorfnih i kristalnih visokotemperaturnih faza dobijenih termalno indukovanim transformacijama Na-LTA zeolita sa različitim sadržajem Na, Al i Si inkluzija. Na taj način biće utvrđeno da li dobijene visokotemperaturne faze predstavljaju nove tipove popunjenih derivata SiO_2 ili superstrukture već poznatih faza.

Na osnovu dobijenih rezultata o promeni kristalne strukture, lokalnog uređenja, kao i evoluciji tetraedarskih prstenova tokom procesa termalno indukovane transformacije Na-LTA u visokotemperaturne NaAlSiO_4 polimorfe, biće moguće izvesti zaključke o mehanizmima ovih transformacija što će doprineti pouzdanijem predviđanju toka faznih transformacija i jasnijem definisanju uslova nastanka pojedinih kristalnih faza.

4. Eksperimentalni deo

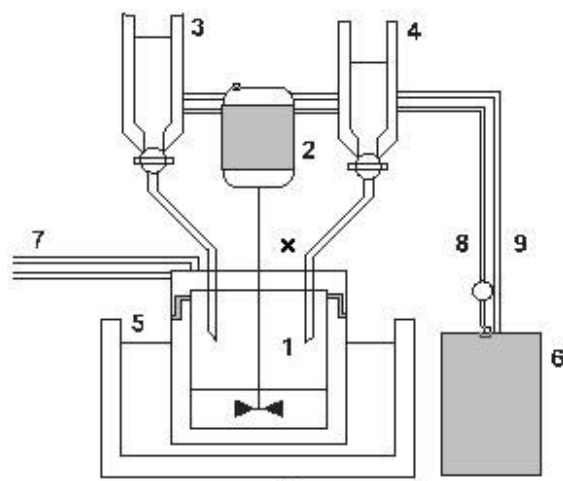
4.1 Sinteza Na-LTA zeolita

Kao polazni uzorci korišćeni su natrijumski oblici sintetičkih zeolita tipa LTA, odnos Si/Al = 1; formula jedinične ćelije $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Na-LTA zeoliti su sintetisani hidrotermalnim postupkom, iz gel sistema različitih oksidnih molskih odnosa. Zadati oksidni molski odnosi gelova iznosili su: $a\text{Na}_2\text{O} : b\text{Al}_2\text{O}_3 : c\text{SiO}_2 : d\text{H}_2\text{O}$; gde je $a = 3.25 - 4.15$, $b = 1.00 - 1.33$, $c = 2.00 - 2.10$ i $d = 95 - 133$. Kao polazni reaktanti korišćeni su natrijum hidroksid (Aldrich), amorfni hidratizani aluminijum hidroksid (Aldrich) i rastvor natrijum silikata (10 % Na_2O , 24 % SiO_2 , $\rho = 1.350 \text{ g/cm}^3$, Galenika).

U laboratoriji, sinteza zeolita Na-LTA izvršena je u aparaturi koja se sastoji iz reaktora, dva vodena kupatila, dve kapalice za polazne supstance (aluminat i vodeno staklo) i mešalice. Reaktor je metalna posuda uronjena u prvo vodeno kupatilo, koje se zagreva na temperaturu od 90 °C. Poklopac reaktora, zahvaljujući protoku hladne vode, predstavlja ujedno hladnjak kojim se održava konstantna temperatura. Kroz zidove kapalica, propušta se topla voda iz drugog vodenog kupatila. Na taj način se i polazne sirovine i reakciona smeša održavaju na željenoj temperaturi. Na početku procesa u reaktor je unesena polazna količina vode. Reaktor je zatim zatvoren, uključena je mešalica i iz kapaljki puštene aluminatna (NaAlO_2) i silikatna (Na_2SiO_3) komponenta. Reakcioni gelovi, formirani u vremenskom intervalu 15 - 30 minuta, su ostavljeni da kristališu 2 - 4 sata uz uključenu mešalicu i optimalnu temperaturu oko 90 °C. Nakon kristalizacije, uzorci su od matičnih rastvora odvojeni filtracijom pomoću nuča stepena poroziteta 4. Nakon odvajanja, čvrste faze su detaljno isprane zagrejanom dejonizovanom vodom, re-dispergovanjem u ultrazvučnom kupatilu ($\text{H}_2\text{O} : \text{uzorak} = 30 : 1$) i filtracijom. Postupak je ponavljan do pH filtrata = 11. Isprani uzorci su osušeni u sušnici na 105 °C.

Shema aparature za laboratorijsku sintezu zeolita data je na slici 17.



1. reaktor
2. mešalica
3. kapalica za aluminat
4. kapalica za vodeno staklo
5. vodeno kupatilo za grejanje reakcione smeše
6. vodeno kupatilo za grejanje polaznih supstanci
7. dovod i odvod hladne vode
8. dovod tople vode za grejanje polaznih supstanci
9. odvod tople vode za grejanje polaznih supstanci

Slika 17. Shema aparature za laboratorijsku sintezu zeolita

U tabeli 3 su dati reakcioni uslovi laboratorijski sintetisanih Na-LTA uzoraka: hemijski sastavi početnih smeša i odgovarajuća vremena kristalizacije. Sintetisano je jedanaest uzoraka, variranjem sastava polazne smeše i vremena kristalizacije, dok su temperature formiranja i kristalizacije gela bile konstantne, 90 °C.

Tabela 3. Reakcioni uslovi laboratorijski pripremljenih Na-LTA_n uzoraka zeolita (n = 1 - 11).
Hemijski sastavi početnih smeša i odgovarajuća vremena kristalizacije.

Oznaka uzorka	Reakcioni uslovi				
	Sastavi početnih smeša				Vreme
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	min
Na-LTA ₁	3.25	1.33	2.0	133	270
Na-LTA ₂	3.75	1.33	2.0	133	150
Na-LTA ₃	3.75	1.33	2.0	133	270
Na-LTA ₄	4.00	1.33	2.0	133	270
Na-LTA ₅	4.10	1.11	2.0	133	150
Na-LTA ₆	4.10	1.11	2.0	122	270
Na-LTA ₇	4.15	1.08	2.0	105	270
Na-LTA ₈	4.10	1.05	2.0	95	270
Na-LTA ₉	4.10	1.05	2.0	105	270
Na-LTA ₁₀	3.90	1.00	2.0	100	270
Na-LTA ₁₁	4.00	1.00	2.10	100	270

Pored uzoraka koji su sintetisani u našoj laboratoriji Na-LTA_n (n = 1 - 11), u radu su korišćeni i komercijalni uzorci različitih proizvođača.

Korišćene oznake komercijalnih uzoraka: Na-LTA_{AB} - proizvođač Albemarle

Na-LTA_{FL} - proizvođač Fluka

Na-LTA_{UC} - proizvođač Union Carbide

Komercijalni Na-LTA uzorci kao i Na-LTA uzorci sintetisani u našoj laboratoriji su dodatno dispergovani u dejonizovanoj vodi (1g Na-LTA : 100 ml H₂O) i zagrevani na 100 °C u refluks kondenzatoru 1 čas. Nakon refluksovanja, suspenzije su filtrirane. Ovaj postupak je ponovljen tri puta. Uzorci su osušeni u sušnici na 105 °C. Nakon refluksionog tretmana, filtrati su analizirani na ukupne količine Na₂O, Al₂O₃ i SiO₂ uklonjene iz Na-LTA zeolita.

4.2 Termički tretman

Na-LTA uzorci zeolita (komercijalni i laboratorijski-sintetisani) su termički tretirani u električnoj peći Carbolite CTF 15/75, u programiranom režimu temperatura/vreme, u intervalu temperatura od sobne do 1100 °C pri brzini grejanja 10°/min. Nakon dostizanja željene temperature, uzorci su žareni na konstantnoj temperaturi u vremenskom intervalu od 30 minuta do 1 čas ($\pm 2^\circ\text{C}$). Karakterizacija sintetisanih visoko-temperaturnih NaAlSiO₄ faza vršena je nakon hlađenja uzoraka do sobne temperature.

4.3 Metode karakterizacije

Analiza hemijskog sastava uzoraka Na-LTA zeolita i faza formiranih njihovim termičkim tretmanom izvršena je kombinacijom klasičnih metoda „mokre hemije”, atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) i energetske disperzivne spektrometrije (EDS). Koncentracije Na, Al i Si u Na-LTA uzorcima određene su nakon rastvaranja zeolita u vodenom rastvoru HF i HClO₄. Koncentracija Na je određena upotrebom atomskog apsorpcionog spektrometra Perkin Elmer 390. Koncentracija Al određena je kompleksometrijski, titracijom sa EDTA, dok je koncentracija Si određena klasičnom gravimetrijskom metodom. Razlike u hemijskom sastavu Na-LTA uzoraka pre i posle tretmana refluksovanja, utvrđene su metodom energetske disperzivne X spektrometrije (EDS), upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa Jeol JSM 6460LV, u sprezi sa energetske disperzivnom spektrometrijom EDS-Noran System Six 200). EDS analiza svakog ispitivanog Na-LTA uzorka izvedena je u istom opsegu dužine od 30 μm .

Koncentracije Na i Al u matičnim rastvorima kao i u filtratima, dobijenim nakon tretmana refluksovanja, određene su istim postupcima kao u slučaju Na-LTA zeolita nakon rastvaranja, dok je koncentracija Si određena spektrofotometrijski amonijum-molibdatnom metodom na talasnoj dužini $\lambda = 635 \text{ nm}$, upotrebom Perkin Elmer 390 UV-VIS spektrofotometra.

Metodom rendgenske difraktometrije praha (X-Ray Powder Diffraction - XRPD) ispitane su strukture polaznih Na-LTA zeolita i NaAlSiO₄ faza dobijenih njihovim termičkim tretmanom. Merenja su vršena na automatskom rendgenskom difraktometru za prah Philips PW-1710 na sobnoj temperaturi. Korišćeno je Cu K α zračenje ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), grafitni monohromator i helijumski proporcionalni brojač kao detektor. Napon između katode i anode u cevi iznosio je $U = 40 \text{ kV}$ a jačina struje $I = 30 \text{ mA}$. Kretanje goniometra bilo je definisano na vrednosti ugla 2θ od 4.00 do 70.00° sa korakom 0.02° i vremenom zadržavanja od 0.5 i 2.5 s na svakom koraku. Kalibracija instrumenta je izvršena silicijumskim prahom. Sva *ex-situ* merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

U cilju dobijanja kontinualne slike termalno indukovanih transformacija Na-LTA uzoraka, korišćena je visoko-temperaturna komora Anton Paar HTK $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Sva *in situ* merenja su vršena u vakuumu, u intervalu temperatura od sobne do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorak je nanošen na Pt-nosač, pri čemu su refleksije Pt-nosača kosrišćene kao unutrašnji standard.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska i termogravimetrijska (DSC/TG/DTG) analiza urađena je simultano na DSC-TGA instrumentu SDT Q-600 (TA Instruments New Castle, Delaware, USA). Uzorci zeolita, mase približno 10 mg , su zagrevani u aluminijumskom nosaču u atmosferi azota brzine protoka $0.1 \text{ dm}^3/\text{min}$. Brzina grejanja iznosila je $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Infracrveni spektri (IR) polaznih Na-LTA zeolita i NaAlSiO₄ faza formiranih njihovim termičkim tretmanom, snimljeni su u središnjoj spektralnoj oblasti (Middle Infrared - MIR), u opsegu talasnih brojeva $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, s obzirom da je ova oblast osetljiva na topologiju mreže. IR spektri su snimljeni na spektrofotometru FTIR MIDAC 4000 (MIDAC Corporation, Irvine California, USA), upotrebom KBr tehnike. Rezolucija spektara je bila 4 cm^{-1} . Za kalibraciju instrumenta korišćen je polistirenski film MIDAC Co., debljine 0.04 mm .

Ramanski spektri polaznih Na-LTA zeolita i NaAlSiO₄ faza formiranih njihovim termičkim tretmanom, snimljeni su na instrumentu Thermo Scientific DXR Raman microscope (Waltham, USA), opremljenim optičkim mikroskopom i CCD detektorom. Uzorci su

ekscitovani upotrebom čvrste laserske diode $\lambda = 532$ nm. Laserski snop je fokusiran na uzorak i postavljen na X-Y postolje pri čemu je korišćeno uvećanje x50 (~ 1.1 μm veličina laserskog snopa). Rasuto zračenje je analizirano pomoću spektrografa sa optičkom rešetkom 900 linija/mm. Snaga lasera je iznosila 10.0 mW. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi u intervalu talasnih brojeva 0 - 2000 cm^{-1} , pri spektralnoj rezoluciji od 5 cm^{-1} .

Lokalno okruženje Si^{4+} i Al^{4+} u Na-LTA zeolitima i NaAlSiO_4 fazama nastalim njihovim termičkim tretmanom ispitivano je metodom nuklearne magnetne rezonancije uz rotaciju pod „magičnim” uglom (MAS NMR). Sva NMR spektroskopska ispitivanja vršena su na NMR spektrometru MSL 400, (9.395T) Bruker (Germany), koji je unapređen Apollo konzolom (Tecmag, USA). Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi upotrebom probe WB-7BL (7 mm) i brzini rotacije od 5 kHz. ^{29}Si MAS NMR spektri su snimljeni na spektralnoj frekvenciji 79.49 MHz korišćenjem jednopulsne ekscitacije u trajanju od 4 μs , brzinom ponavljanja od 20 s i brojem ponavljanja 4096. Hemijski pomak pika ^{29}Si , određen je relativno u odnosu na položaj pika za uzorak tetrametilsilana (TMS), kalibracija je izvršena prema Na-LTA zeolitu kao sekundarnom standardu (-89.6 ppm u odnosu na TMS). Dekonvolucija dobijenih spektara vršena je korišćenjem DMFIT aplikacije [251]. ^{27}Al NMR spektri su snimani na spektralnoj frekvenciji 104.262 MHz, korišćenjem jednopulsne sekvence, sa pulsom u trajanju 2 μs , sa 128 ponavljanja i brzinom ponavljanja od 1 s. Hemijski pomak linija je određivan u odnosu na vodeni rastvor AlCl_3 kao eksterni standard.

Za karakterizaciju morfologije uzoraka Na-LTA zeolita i NaAlSiO_4 faza nastalih termičkim tretmanom primenjena je skenirajuća elektronska mikroskopija. Korišćen je elektronski mikroskop JEOL-JSM-6460LV (Japan), sa energijom elektrona u intervalu od 10 do 50 keV. Uzorci su naparavani zlatom pomoću uređaja BAL-TEC SCD 005, strujom od 30 mA, sa udaljenosti od 50 mm tokom 180 s. Upotrebljena je rezolucija instrumenta od 3 - 4 nm, dok je uvećanje iznosilo 300.000 puta.

5. Rezultati i diskusija

5.1 Hemijski sastav Na-LTA zeolita

U cilju ispitivanja uticaja inkluzionih Na, Al i Si van-mrežnih vrsta na proces TIT Na-LTA zeolita u popunjene derivate SiO_2 polimorfa, u našoj laboratoriji sintetisani su Na-LTA uzorci različitog $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ odnosa. Poznato je da Na-LTA zeolit može biti sintetisan u širokom opsegu koncentracija polaznih komponenti, pri čemu vrednosti oksidnih odnosa $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, mogu varirati u opsezima 35 - 200, 0.5 - 2.5 i 0.8 - 3.0, respektivno, dok temperatura može varirati u opsegu od 20 - 175 °C [82, 91-94, 100]. Variranjem sastava polazne alumosilikatne smeše, dok su temperature formiranja i kristalizacije gela bile konstantne (90 °C), u našoj laboratoriji sintetisano je jedanaest uzoraka zeolita Na-LTA_n ($n = 1 - 11$). Polazni sastavi smeša su birani tako da daju Na-LTA zeolite sa različitim $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosima: manjim, većim i jednakim teorijskoj vrednosti koja iznosi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$. U Tabeli 4 su dati hemijski sastavi polaznih alumosilikatnih gelova i odgovarajućih matičnih rastvora, analiziranih nakon filtracije zeolita, kao i hemijski sastavi sintetisanih Na-LTA_n uzoraka. U početnim alumosilikatnim gelovima molnski odnosi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, su varirali u opsegu 1.50 - 2.10 i 1.62 - 2.08, respektivno. Uzorci Na-LTA_1 - Na-LTA_9 sintetisani su iz početnih gelova čiji su molnski odnosi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.50 - 1.90) bili manji od teorijskog stehiometrijskog odnosa za zeolit Na-LTA, u sintezi Na-LTA_{10} ovaj odnos je bio jednak teorijskom (2.00), dok je za uzorak Na-LTA_{11} odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bio veći od teorijske vrednosti (2.10).

Vremena formiranja i kristalizacije gela su za većinu uzoraka iznosila 270 minuta. Dva uzorka, Na-LTA_2 i Na-LTA_5 , su sintetisana sa kraćim vremenom, 150 minuta. U svim sintezama, jedini kristalizacioni proizvod je bio čist Na-LTA zeolit, bez primesa drugih faza kao što su npr. sodalit, zeolit P ili Na-FAU zeolit. Ovo je potvrđeno XRPD ispitivanjem svakog sintetisanog uzorka zeolita; svi rendgenski difraktogrami polaznih uzoraka Na-LTA zeolita dati su u Prilogu ove teze.

Tabela 4. Reakcioni uslovi laboratorijski pripremljenih Na-LTA_n (n = 1 - 11) uzoraka zeolita: hemijski sastavi i vremena kristalizacije alumosilikatnih gelova; hemijski sastavi sintetisanih Na-LTA zeolita i odgovarajućih matičnih rastvora.

Oznaka uzorka	Reakcioni uslovi					Hemijski sastav matičnih rastvora			Hemijski sastav sintetisanih uzoraka		
	Hemijski sastav polaznih alumosilikatnih gelova				Vreme	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	min	g·L ⁻¹					
Na-LTA ₁	3.25	1.33	2.0	133	270	69.2	14.8	0.3	1.03	1.04	2.0
Na-LTA ₂	3.75	1.33	2.0	133	150	83.7	13.3	0.3	1.05	1.07	2.0
Na-LTA ₃	3.75	1.33	2.0	133	270	83.0	13.8	0.2	1.05	1.06	2.0
Na-LTA ₄	4.00	1.33	2.0	133	270	91.4	14.2	0.2	1.05	1.05	2.0
Na-LTA ₅	4.10	1.11	2.0	133	150	94.6	3.0	0.4	1.06	1.05	2.0
Na-LTA ₆	4.10	1.11	2.0	122	270	102.5	3.9	0.4	1.06	1.04	2.0
Na-LTA ₇	4.15	1.08	2.0	105	270	121.0	2.5	0.5	1.06	1.03	2.0
Na-LTA ₈	4.10	1.05	2.0	95	270	133.0	1.5	0.5	1.05	1.02	2.0
Na-LTA ₉	4.10	1.05	2.0	105	270	123.0	0.2	0.5	1.05	1.01	2.0
Na-LTA ₁₀	3.90	1.00	2.0	100	270	128.0	0.2	0.6	1.05	1.00	2.0
Na-LTA ₁₁	4.00	1.00	2.1	100	270	126.0	0.1	1.5	1.05	1.00	2.05

Analiza hemijskog sastava matičnih rastvora (Tabela 4) pokazala je značajan višak Na₂O koji je varirao od 69.2 do 133 g·L⁻¹. Smanjivanjem sadržaja Al₂O₃ u početnim alumosilikatnim gelovima, koncentracija Al₂O₃ u matičnim rastvorima je opadala od 14.8 do 0.1 g·L⁻¹, dok je koncentracija SiO₂ varirala od 0.2 do 1.5 g·L⁻¹.

Iako je postupak ispiranja ponovljen nekoliko puta, hemijska analiza sintetisanih Na-LTA uzoraka zeolita pokazala je odstupanje stehiometrije od teorijske vrednosti Na₂O : Al₂O₃ : 2SiO₂. Svi sintetisani uzorci pokazali su višak Na₂O, koji je varirao od 0.03 do 0.06. Višak Al₂O₃ varirao je zavisno od početnog sastava alumosilikatnog gela i vremena kristalizacije a iznosio je od 0.07 do 0.01 za uzorke sintetisane u višku Al₂O₃ (Na-LTA₁ - Na-LTA₉). Produžavanjem vremena kristalizacije gela, višak Al atoma je smanjen

(od 0.07 za uzorak Na-LTA₂, do 0.06 za uzorak Na-LTA₃; kao i uzorci Na-LTA₅ i Na-LTA₆, od 0.05 do 0.04, respektivno). U slučaju uzoraka Na-LTA₁₀, višak Al₂O₃ nije detektovan. Uzorak Na-LTA₁₁ sintetisan u višku Si, pokazao je višak SiO₂ od 0.05.

Hemijskom analizom je pokazano da su, u zavisnosti od reakcionih uslova sinteze (sastava polaznog alumosilkatnog gela i vremena kristalizacije), sintetisani Na-LTA zeoliti sadržavali različit višak natrijum aluminatnih i natrijum silikatnih vrsta koje nisu uklonjene konvencionalnim postupkom ispiranja. Ovim istraživanjima još jednom je potvrđeno da su sintetisani Na-LTA zeoliti okarakterisani inkluzijom neidentifikovanih gore pomenutih vrsta, što je ranije predloženo od strane mnogih autora [71, 95-99, 136]. Na-LTA zeolit nije čist u kristalografskom smislu i sadrži različite količine gore pomenutih inkluzionih vrsta. Moderne kristalografske tehnike dozvoljavaju da se ovakva informacija izvuče iz difrakcionih podataka, npr. van-mrežne vrste imaju izražen uticaj na intenzitete refleksija koje se javljaju na malim uglovima, ali postoje i određena ograničenja. Glavni problem je u činjenici da van-mrežne vrste ne prate visoku simetriju mreže, pa se za njih kaže da su „neuređene”. Diskutovane vrste su dobro dispergovane i najverovatnije smeštene unutar α i β kaveza. Međutim postoji i verovatnoća njihovog položaja duž određenog preferentnog kristalografskog pravca kao npr. duž granice bližnjenja.

U cilju ispitivanja mogućeg uticaja inkluzionih Na, Al i Si vrsta zaostalih unutar zeolitskih kaveza, na mehanizam termalnih transformacija Na-LTA zeolita, svi ispitivani uzorci, komercijalni i laboratorijski-sintetisani, su dodatno tretirani postupkom refluksovanja opisanom u eksperimentalnom delu (Poglavlje 4.1). Ponavljanjem tretmana refluksovanja, višak zaostalih vrsta u zeolitima je opadao. Hemijska analiza filtrata i EDS analiza uzoraka zeolita, pre i nakon refluksionog tretmana, date su u Tabeli 5. Rezultati su prikazani na nekoliko karakterističnih uzoraka.

Količine Na₂O, Al₂O₃ i SiO₂ vrsta, uklonjene iz komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih uzoraka pod refluksionim uslovima, su bile značajne: 24 – 43 mg·g⁻¹. Vrednosti SiO₂ koncentracija u filtratima svih ispitivanih uzoraka nakon refluksionog tretmana su bile približno iste, varirajući od 34 do 35 mg·g⁻¹, osim za uzorak sintetisan u višku Si (Na-LTA₁₁), za koji je koncentracija SiO₂ u filtratu iznosila 43 mg·g⁻¹. XRPD analizom je utvrđeno da je nakon postupka refluksovanja stepen kristaličnosti svih Na-LTA uzoraka bio

u potpunosti očuvan, na osnovu čega je pretpostavljeno da količine Na_2O , Al_2O_3 i SiO_2 nađene u filtratu, potiču od inkluzionih vrsta unutar zeolitskih kaveza i kanala.

Tabela 5. EDS analiza Na-LTA uzoraka, pre i posle refleksionog tretmana, i analiza filtrata posle refleksionog tretmana.

Oznaka uzorka	EDS analiza uzoraka zeolita				Hemijski sastav filtrata posle refleksionog tretmana uzoraka zeolita		
	Pre refleksionog tretmana		Posle refleksionog tretmana		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
	Na/Al	Al/Si	Na/Al	Al/Si			
					$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		
Na-LTA _{AB}	1.30	1.12	0.82	1.06	29	36	35
Na-LTA _{FL}	1.12	1.02	0.99	1.00	25	27	34
Na-LTA _{UC}	1.10	0.98	1.02	0.98	25	34	35
Na-LTA ₃	1.36	1.06	1.04	0.97	24	34	35
Na-LTA ₈	1.24	0.98	1.01	0.99	27	28	34
Na-LTA ₁₁	1.06	0.96	0.92	0.97	30	29	43

EDS analizom je pokazano da je refleksionim tretmanom Na/Al odnos u svim ispitivanim uzorcima opao. Razlika u Na/Al odnosu pre i posle refleksionog tretmana zeolita iznosi od 0.48 do 0.08. Al/Si odnos, u slučaju uzoraka sa početnim sastavom bliskim idealnoj Na-LTA stehiometriji (Na-LTA_{UC}, Na-LTA_{FL} i Na-LTA₈), je ostao skoro nepromenjen, dok su uzorci koji su sadržavali višak aluminijuma (Na-LTA_{AB} i Na-LTA₃) pokazali značajan pad Al/Si odnosa. Odnos Al/Si u uzorku koji je sintetisan u višku Si (Na-LTA₁₁), je nakon refleksionog tretmana porastao za 0.1. Zaključeno je da je refleksioni tretman uklonio vrste zaostale u zeolitskim kavezima i kanalima. Kao rezultat refleksionog tretmana, hemijski sastav Na-LTA_n zeolita koji su početno sintetisani sa viškom Na, Al i Si, se približio idealnoj Na-LTA stehiometriji: $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$. U nastavku teksta, uzorci podvrgnuti procesu refleksovanja biće označeni kao *r*-Na-LTA_n.

5.2 Morfološka analiza Na-LTA zeolita

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom utvrđena je veličina i morfologija Na-LTA kristala komercijalnih i sintetisanih u našoj laboratoriji. Na veličinu i morfologiju Na-LTA kristala utiče veliki broj faktora kao što su: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnos u polaznoj reakcionoj smeši [252 - 255], poreklo reagenasa [256, 257], temperatura kristalizacije [255, 258], sadržaj vode [255], način i intenzitet mešanja alumosilikatne smeše [255], starenje reakcione smeše pre hidrotermalnog tretmana [90, 259, 260], alkalnost reakcione smeše [254, 256, 257].

Na slici 18 prikazane su skenirajuće elektronske mikrografije nekoliko karakterističnih uzoraka Na-LTA kristala sintetisanih iz alumosilikatnih gelova različitog sastava. Ispitivan je uticaj variranja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa u polaznoj reakcionoj smeši na morfologiju kristalnih zrna Na-LTA zeolita. Slike 18 (a - h) pokazuju promenu morfologije kristala sa smanjenjem sadržaja Al u polaznoj reakcionoj smeši od 1.33 do 1.05. Slike 18 (k, l) prikazuju mikrografije Na-LTA kristala sintetisanih iz reakcione smeše čiji Si/Al odnos odgovara teorijskoj vrednosti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, dok slike 18 (m, n) prikazuju izgled Na-LTA kristala sintetisanog u višku Si, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.1$. Svi uzorci (Na-LTA₁ - Na-LTA₁₁) su sintetisani u uslovima visoke alkalnosti ($\text{Na}_2\text{O} = 4.15 - 3.25$) što se znatno odrazilo na veličinu kristalnih zrna ($0.5 - 3 \mu\text{m}$). Poznato je da alkalnost ima najveći uticaj na veličinu kristala. Veća koncentracija Na^+ jona, koji ima ulogu templata, indukuje formiranje nukleusa u gel matriksu što dovodi do smanjenja veličine kristala usled povećanja broja nukleusa [261, 262]. Takođe je poznato da se variranjem sadržaja Al u početnom alumosilikatnom gelu mogu modifikovati oblik i veličina Na-LTA kristala [252]. Bassaldella *et al.* [254] je ispitivao uticaj $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa na morfologiju Na-LTA kristala: za $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.69$ dobijeni su perfektni teseralni kristali sa oštrim ivicama i rogljevima; za $1.48 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.99$ dobijeni su zarubljeni kristali; dok je za vrednosti $2.18 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2.41$ dobijena smeša obe morfologije. Iako još uvek ne postoji direktno objašnjenje uticaja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa na formiranje i razvoj (001) kristalnih ravni zeolita LTA, Kosanović *et al.* [263] je utvrdio da se smanjivanjem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa smanjuje brzina rasta duž $\langle 011 \rangle$ pravca i razvoj (001) kristalnih ravni što rezultuje u formiranju LTA kristala sa zarubljenim ivicama i rogljevima. Ovo zapažanje objašnjeno je

činjenicom da interakcija površinskih SiO_4 tetraedara sa aluminatnim jonima iz tečne faze uzrokuje distorziju površinskih SiO_4 tetraedara na taj način ometajući brzinu rasta u tačkama distorzije, tj. ivicama i rogljevima izloženih tečnoj fazi. Pri niskom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosu i relativno visokoj alkalnosti, mogu se dobiti Na-LTA kristali skoro potpuno sferičnog oblika.

U daljem tekstu diskutovan je uticaj $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa u polaznoj reakcionoj smeši, na morfologiju kristalnih zrna laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita. Uzorak Na-LTA₃, sintetisan sa značajnim viškom Al u polaznoj reakcionoj smeši (1.33) pokazao je teseralne kristale sa zarubljenim ivicama i rogljevima, (Sl. 18 (a, b)), što je u skladu sa literaturnim podacima [252, 254] da višak Al u polaznoj reakcionoj smeši rezultuje u formiranju zarubljenih teseralnih LTA kristala. Osim zarubljenih kristala sa glatkim površinama, na mikrofografijama se uočavaju aglomerati čestica igličaste forme (Sl. 18 (b)). Dimenzije Na-LTA₃ kristalnih zrna se kreću u opsegu 1 - 2 μm .

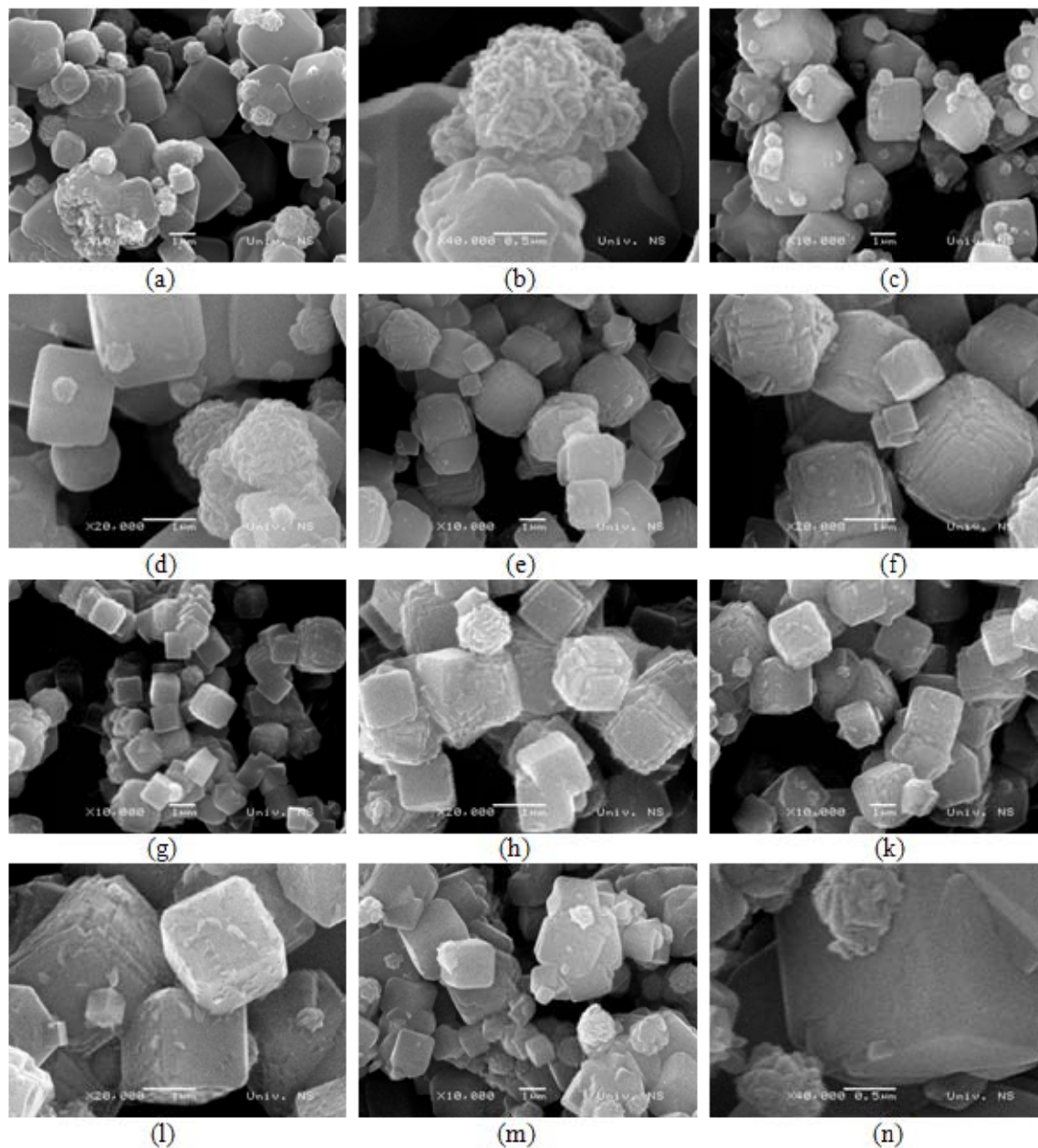
Smanjivanjem sadržaja Al (1.11) u polaznom alumosilikatnom gelu (uzorak Na-LTA₅) smanjuje se stepen zarubljenosti i pravilnost teseralnih kristala raste (Sl. 18 (c, d)). Mikrofografije ovog uzorka pokazuju smešu pravilnih teseralnih i zarubljenijih Na-LTA kristala. Na pojedinim kristalnim zrnima može se uočiti slojevita struktura. Prisustvo aglomerata kristalita igličaste forme se zapaža i u ovom uzorku (Sl. 18 (d)). Dimenzije kristalnih zrna uzorka Na-LTA₅ se kreću u opsegu od 1 μm za pravilne teseralne kristale do 2.5 μm za zarubljene kristale.

Sa daljim smanjenjem sadržaja Al (1.08) u polaznom alumosilikatnom gelu (uzorak Na-LTA₇), gubi se glatka površina pljosni a kristal dobija izraženu slojevitost strukturu (Sl. 18 (e, f)). Usled visoke alkalnosti polaznog alumosilikatnog gela (4.15), dimenzije kristalnih zrna se kreću u opsegu 1 do 2 μm .

Uzorak Na-LTA₈, sintetisan u neznatnom višku Al (0.05), pokazao je pravilne teseralne kristale sa oštrim ivicama i rogljevima (Sl. 18 (g, h)). Kristali imaju slojevite strukture. Dimenzije kristalnih zrna se kreću u opsegu od 1 do 1.5 μm .

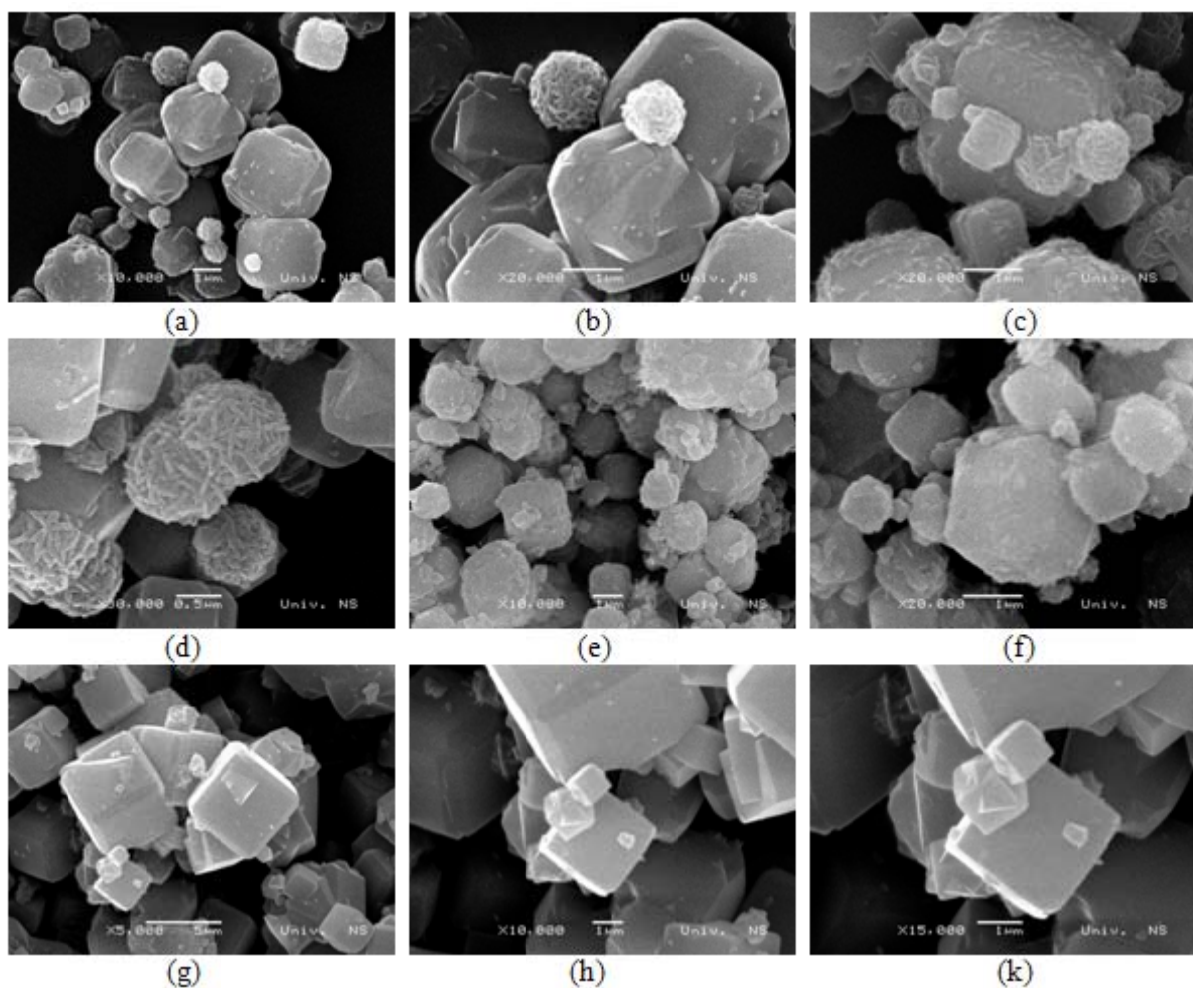
Za uzorak Na-LTA₁₀, sintetisan iz alumosilikatnog gela sa Si/Al odnosom koji odgovara teorijskoj vrednosti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, karakteristični su pravilni teseralni kristali sa oštrim ivicama i rogljevima (Sl. 18 (k, l)). Slojevita struktura je manje izražena, ali se zapaža

prisustvo sitnih čestica na pljosnima kristalnih zrna (Sl. 18 (l)). Dimenzije kristalnih zrna se kreću u opsegu 1 do 1.5 μm .



Slika 18. Skenirajuće elektronske mikrografije laboratorijski-sintetisanih Na-LTA uzoraka: (a) i (b) uzorak Na-LTA₃; (c) i (d) uzorak Na-LTA₅; (e) i (f) uzorak Na-LTA₇; (g) i (h) uzorak Na-LTA₈; (k) i (l) uzorak Na-LTA₁₀; (m) i (n) uzorak Na-LTA₁₁.

Skenirajuće elektronske mikrofografije uzorka Na-LTA₁₁, sintetisanog iz alumosilikatnog gela koji je sadržavao višak Si (2.1), pokazale su međusobno srasle teseralne kristale različitih dimenzija u opsegu od 0.5 do 2 μm, uz prisustvo aglomerata čestica igličaste strukture (Sl. 18 (m, n)).

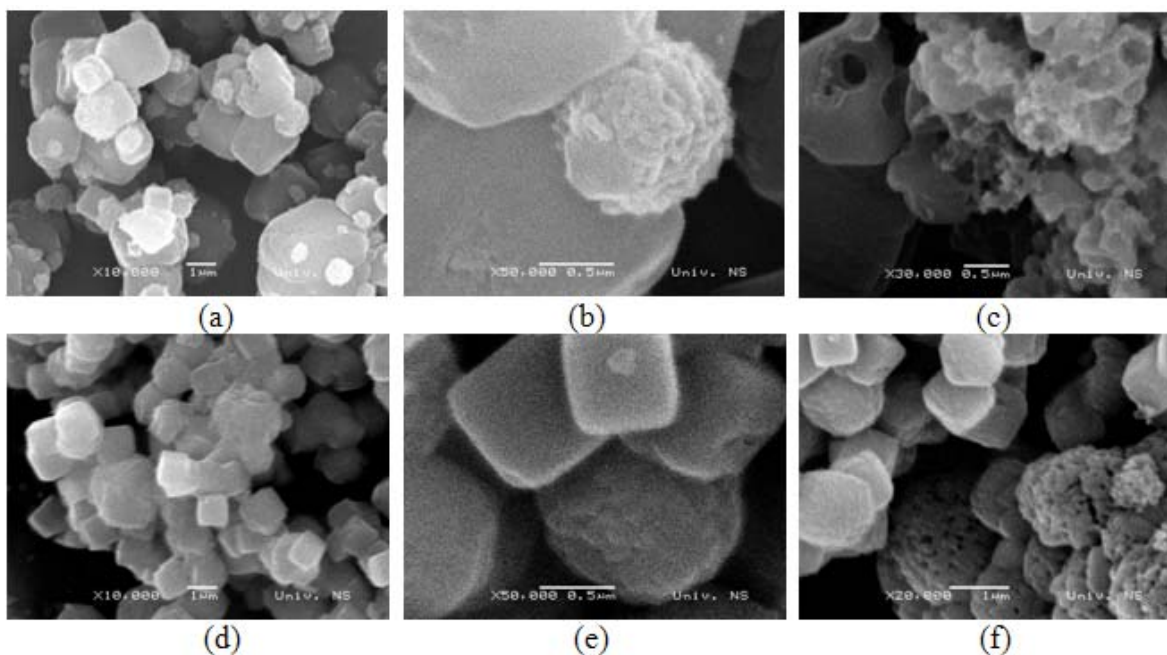


Slika 19. Skenirajuće elektronske mikrofografije komercijalnih uzoraka Na-LTA zeolita: (a-d) uzorak Na-LTA_{AB}; (e) i (f) uzorak Na-LTA_{FL}; (g-k) uzorak Na-LTA_{UC}.

Kristalne morfologije komercijalnih Na-LTA uzoraka date su na slici 19. Skenirajuće elektronske mikrofografije komercijalnog uzorka Na-LTA_{AB} (Sl. 19 (a - d)) pokazuju zarubljenu teseralnu morfologiju međusobno sraslih kristalnih zrna. Pljosni kristalnih zrna

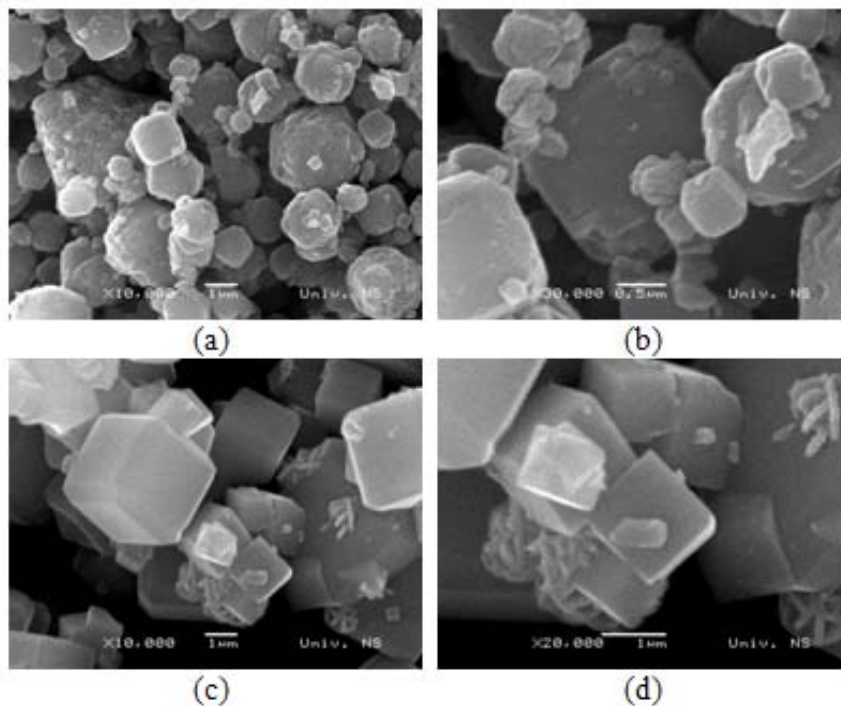
su glatke ali uz prisustvo sitnih čestica (Sl. 19 (c)). Takođe je izraženo i prisustvo igličastih aglomerata (Sl. 19 (d)). Dimenzije kristala su u opsegu od 0.5 do 3 μm . Kristalna zrna komercijalnog uzorka Na-LTA_{FL} pokazuju izrazito nepravilnu morfologiju uz široku raspodelu dimenzija od 0.5 do 5 μm (Sl. 19 (e, f)). Za komercijalni zeolit Na-LTA_{UC}, (Sl. 19 (g - k)) karakteristični su međusobno srasli, izrazito pravilni teseralni kristali sa glatkim površinama i blago zarubljenim ivicama. Dimenzije kristalnih zrna se kreću u opsegu 0.5 do 7 μm .

Refluksioni tretman Na-LTA zeolita nije izazvao velike promene u morfologiji kristala. Na slikama 20 i 21 prikazane su skenirajuće elektronske mikrografije dva uzorka sintetisana u našoj laboratoriji, *r*-Na-LTA₃ i *r*-Na-LTA₈, i dva komercijalna uzorka, *r*-Na-LTA_{FL} i *r*-Na-LTA_{UC}. Kristalna zrna uzoraka *r*-Na-LTA₃ (Sl. 20 (a - c)) i *r*-Na-LTA₈ (Sl. 20 (d - f)) zadržala su teseralnu formu. Pri većoj rezoluciji mikrografija, detektuje se blago zaobljavanje ivica kristala (Sl. 20 (b, e)). Aglomerati igličaste strukture se u uzorku Na-LTA₃ detektuju i posle refluksionog tretmana (Sl. 20 (b)). Na pojedinim mestima detektuje se delimično rastvaranje oba refluksovana uzorka zeolita (Sl. 20 (c, f)).



Slika 20. Skenirajuće elektronske mikrografije laboratorijski-sintetisanih Na-LTA uzoraka, nakon refluksionog tretmana: (a - c) uzorak *r*-Na-LTA₃; (d - f) uzorak *r*-Na-LTA₈.

U slučaju komercijalnih uzoraka Na-LTA zeolita, takođe se ne detektuju značajne promene u morfologiji kristalnih zrna nakon refluksionog tretmana. Očuvanost morfologije je prikazana na primeru dva uzorka Na-LTA_{FL} i Na-LTA_{UC}, na slici 21 (a - d).



Slika 21. Skenirajuće elektronske mikrografije komercijalnih Na-LTA uzoraka nakon refluksionog tretmana: (a) i (b) uzorak r -Na-LTA_{FL}; (c) i (d) uzorak r -Na-LTA_{UC}.

5.3 Termalno indukovane transformacije (TIT) Na-LTA zeolita

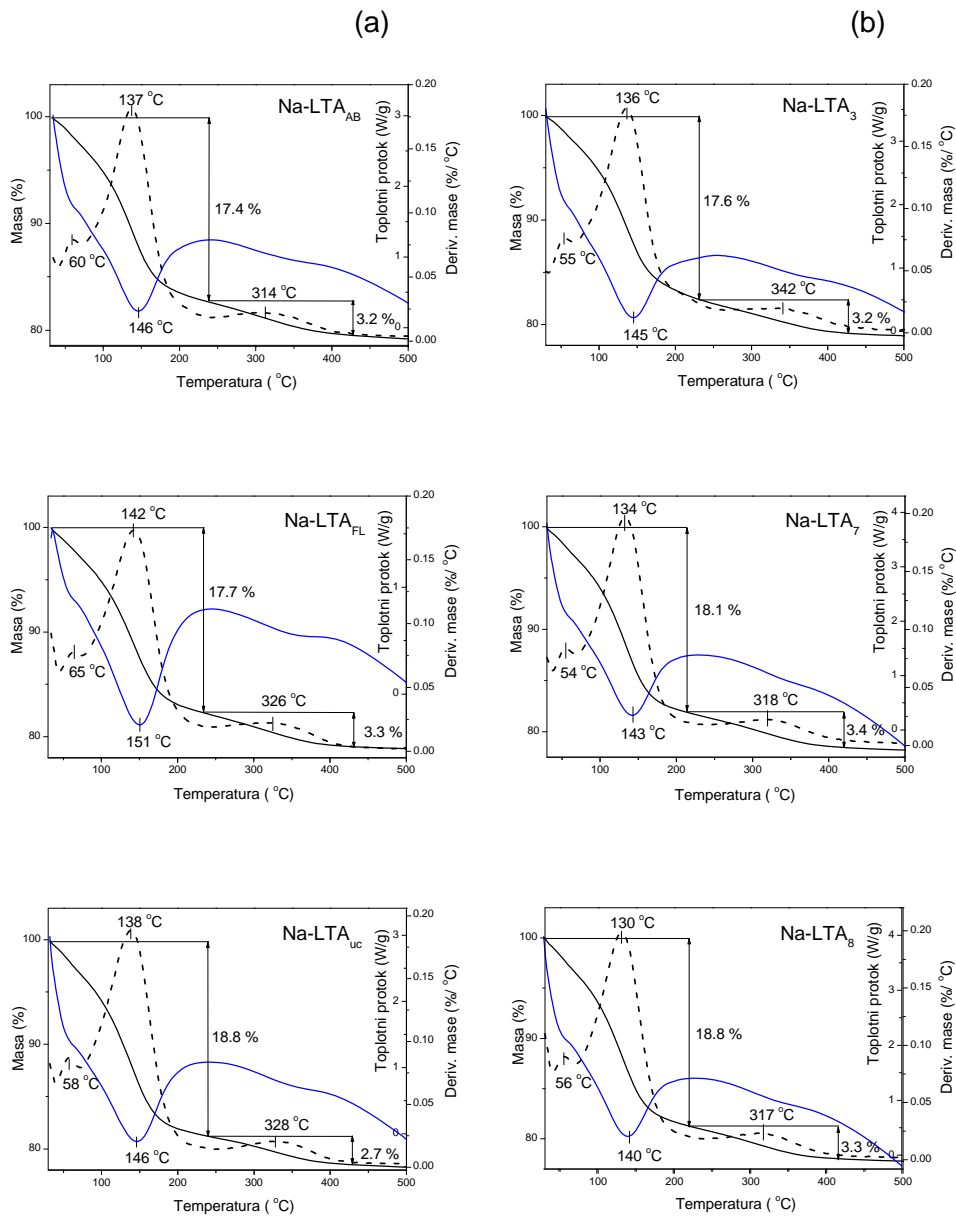
Razumevanje procesa TIT zeolita je od važnosti kako sa fundamentalnog stanovišta, tako i sa stanovišta njihove primene. Informacije o procesima koji se dešavaju u ispitivanim komercijalnim i laboratorijski-sintetisanim Na-LTA uzorcima tokom zagrevanja, dobijene su kombinacijom tehnika termalne analize (DSC/TG/DTG), rendgenske difraktometrije praha kao i metodama vibracione i NMR spektroskopije. Procenjivanjem temperatura dehidratacije i amorfizacije/rekristalizacije, na osnovu endotermnih i egzotermnih pikova sa DSC krive, mogu se odrediti količina i priroda hemijskih vrsta koje se gube tokom procesa zagrevanja. Međutim usled ograničenih informacija o strukturnim promenama i mehanizmima koje daju termalne tehnike, u cilju dobijanja kompletnije slike, promene u uređenju na dugom, srednjem i kratkom dometu do kojih dolazi tokom procesa TIT, su detaljnije ispitivane metodama rendgenske difraktometrije praha, IR i NMR spektroskopije.

5.3.1 Dehidratacija Na-LTA zeolita

DSC/TG/DTG dijagrami evolucije vode u komercijalnim i laboratorijski-sintetisanim Na-LTA zeolitima dati su na slici 22 (a, b). DSC krive svih ispitivanih uzoraka se sastoje iz karakterističnih regiona endoternog karaktera, koji odgovaraju postepenom gubitku vode tokom zagrevanja. TG/DTG krive komercijalnih uzoraka (Sl. 22 (a)) pokazale su procentualno različite gubitke mase. Uzorak Na-LTA_{AB} je pokazao ukupan gubitak mase od 20.7 %, Na-LTA_{FL} je pokazao gubitak mase od 21 %, dok je gubitak mase za uzorak Na-LTA_{UC} bio najveći i iznosio je 21.5 %. Ove razlike ukazuju na različit sadržaj vode u uzorcima komercijalnih zeolita.

Na slici 22 (b) prikazani su DSC/TG/DTG dijagrami nekih od laboratorijski-sintetisanih uzoraka (Na-LTA₃, Na-LTA₇ i Na-LTA₈) sa različitim sadržajem Al₂O₃. Primećuje se trend porasta procentualnog udela H₂O sa smanjivanjem sadržaja Al₂O₃ u uzorcima (Al₂O₃ = 1.06; 1.03; 1.02, i njima odgovarajući procentualni udeli H₂O: 20.8 %; 21.5 %; 22.1 %, za uzorke Na-LTA₃, Na-LTA₇ i Na-LTA₈, respektivno). Bitno je naglasiti da su

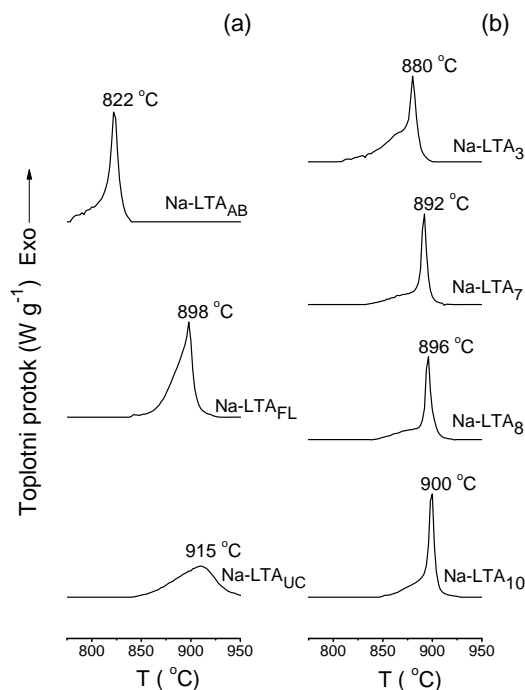
diskutovani Na-LTA uzorci sadržavali približno isti višak Na_2O (0.05 - 0.06). Razlika u procentualnom sadržaju vode u ispitivanim komercijalnim i laboratorijski-sintetisanim Na-LTA uzorcima je posledica različite popunjenosti rešetke inkluzionim vrstama.



Slika 22. DSC/TG/DTG dijagrami evolucije vode u ispitivanim Na-LTA zeolitima (a) komercijalni uzorci i (b) neki od laboratorijski - sintetisanih uzoraka sa različitim sadržajem Al_2O_3 . plava linija - DSC kriva; puna crna linija - TG kriva; isprekidana crna linija - DTG kriva

5.3.2 Rekonstruktivna TIT Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit

Proces dehidratacije je praćen reorganizacijom van-mrežnih vrsta koje daljim zagrevanjem zeolita izazivaju ireverzibilne topološke promene početne LTA strukture usled raskidanja Si-O-Al veza. DSC dijagrami rekonstruktivnih transformacija komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit (nt-Carn) prikazani su na slici 23 (a, b). Može se uočiti da se DSC krive komercijalnih uzoraka (Sl. 23 (a)) međusobno veoma razlikuju. Termalna kriva uzorka Na-LTA_{AB} pokazala je veoma oštar pik egzotermnog karaktera na 822 °C koji odgovara brznoj transformaciji u fazu nisko-temperaturnog karnegita. U slučaju Na-LTA_{FL}, na termalnoj krivoj detektovan je nešto širi egzotermni pik na 898 °C, dok je termalna kriva Na-LTA_{UC} pokazala veoma širok pik, sa maksimumom na 915 °C, koji ukazuje na veoma spor proces transformacije. Dobijeni rezultati ukazuju da su kinetike i mehanizmi transformacija ispitivanih komercijalnih Na-LTA uzoraka različiti.



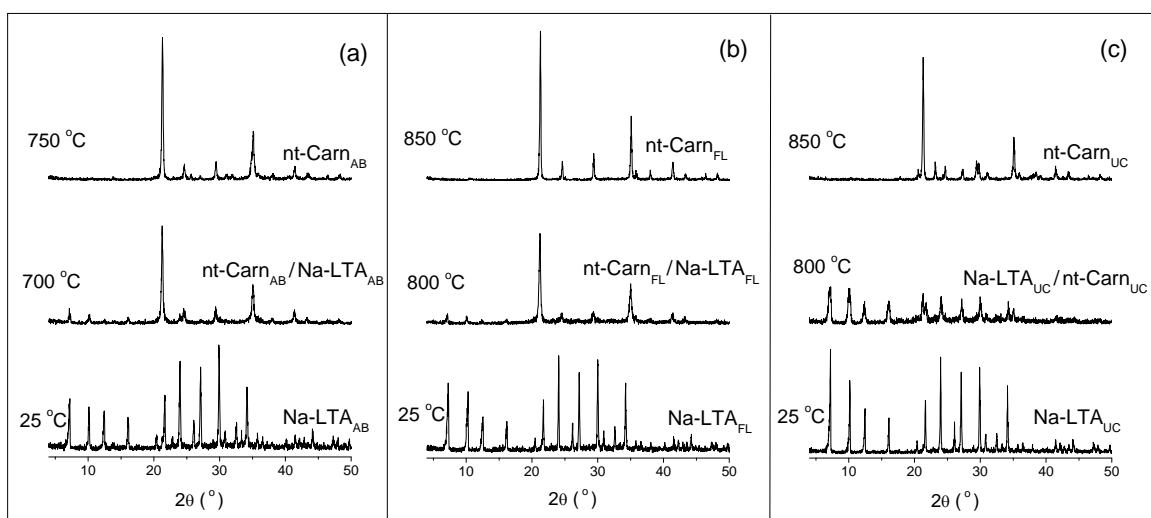
Slika 23. DSC krive rekonstruktivnih transformacija ispitivanih Na-LTA zeolita u nisko-temperaturne karnegite: (a) komercijalni uzorci; (b) neki od laboratorijski-sintetisanih uzoraka sa različitim sadržajem Al₂O₃.

U slučaju laboratorijski-sintetisanih Na-LTA uzoraka, utvrđeno je da je termalna stabilnost zavisna od $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ odnosa u ovim uzorcima. Ovo je pokazano DSC rezultatima datim na slici 23 (b). Maksimumi pikova koji odgovaraju kristalizaciji nisko-temperaturnog karnegita, pomeraju se ka višim temperaturama sa smanjenjem Al_2O_3 sadržaja u uzorcima zeolita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.06; 1.03; 1.02; 1.00$ i njima odgovarajuće temperature: $T_m = 880\text{ }^\circ\text{C}; 892\text{ }^\circ\text{C}; 896\text{ }^\circ\text{C}; 900\text{ }^\circ\text{C}$, za uzorke Na-LTA₃, Na-LTA₇, Na-LTA₈ i Na-LTA₁₀, respektivno). Višak Na_2O u ovim uzorcima je približno jednak i kreće se u intervalu 0.05 - 0.06.

Mehanizam TIT komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit ispitivan je rendgenskom difraktometrijom praha. Rendgenski difraktogrami komercijalnih Na-LTA uzoraka i faza formiranih na karakterističnim temperaturama, prikazani na slici 24 (a - c), pokazuju tok termalnih transformacija komercijalnih uzoraka Na-LTA zeolita u intervalu temperatura od sobne do $850\text{ }^\circ\text{C}$. Kao što je očekivano, Na-LTA zeoliti su transformisani u faze nisko-temperaturnog karnegita [36, 60, 132]. U svim ispitivanim sistemima, tokom zagrevanja u intervalu temperatura $600 - 850\text{ }^\circ\text{C}$, detektovane su samo kristalne faze: Na-LTA zeolit (na temperaturama nižim od $600\text{ }^\circ\text{C}$), smeša Na-LTA zeolita i nisko-temperaturnog karnegita (u temperaturnom intervalu $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$) ili čist nisko-temperaturni karnegit (na temperaturama višim od $800\text{ }^\circ\text{C}$). Komercijalni uzorak Na-LTA_{AB} pokazao je najveću brzinu transformacije u nisko-temperaturni karnegit. Nakon zagrevanja na $700\text{ }^\circ\text{C}$, formirana faza predstavlja smešu (nt-Carn_{AB}/Na-LTA_{AB}) u kojoj je znatan deo zeolita transformisan u nisko-temperaturni karnegit (Sl. 24 (a)). Daljim zagrevanjem na $750\text{ }^\circ\text{C}$ dobijena je čista faza nisko-temperaturnog karnegita nt-Carn_{AB}. U slučaju uzorka Na-LTA_{FL}, rekonstruktivna transformacija se odigrava na višim temperaturama. Nakon zagrevanja na $800\text{ }^\circ\text{C}$, prisustvo LTA mreže se još uvek detektuje (Sl. 24 (b)). Uzorak Na-LTA_{UC} je pokazao najveću stabilnost. Proces transformacije zeolita u nisko-temperaturni karnegit počinje na temperaturi $800\text{ }^\circ\text{C}$, na kojoj se detektuje početak rasta nisko-temperaturne karnegitske faze. Ova smeša je na slici 24 (c) označena kao Na-LTA_{UC} / nt-Carn_{UC}, što ukazuje na veći

sadržaj zeolitske faze u odnosu na fazu nisko-temperaturnog karnegita u smeši. Proces rekonstruktivne transformacije u nt-Carn_{UC}, završen je na 850 °C.

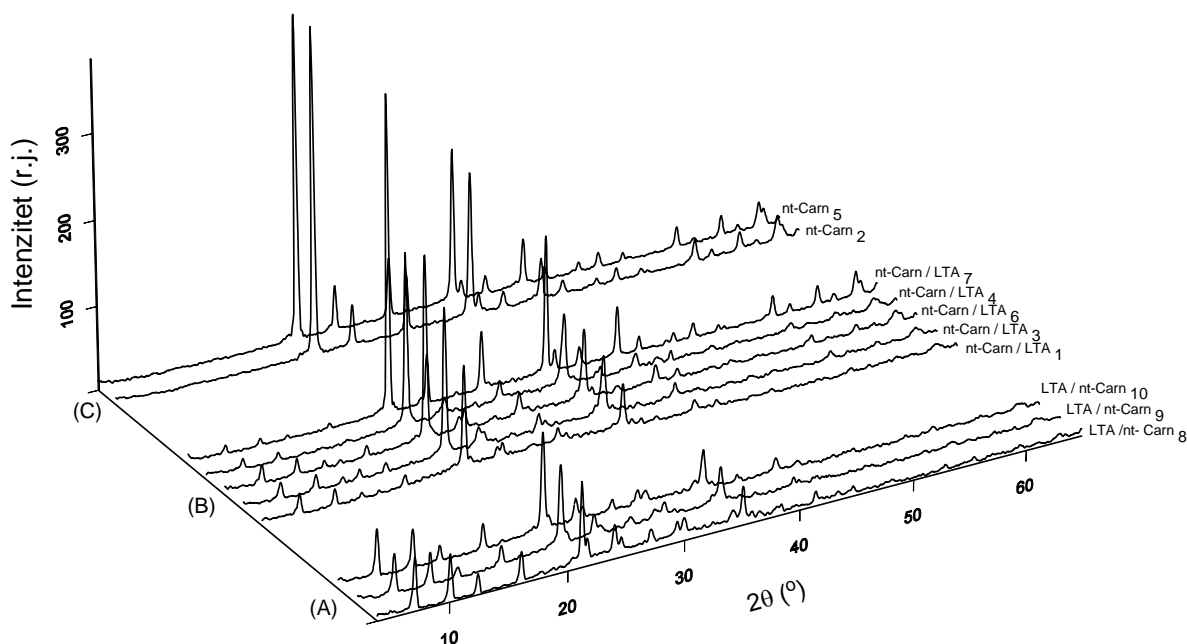
Termalna konverzija zeolita Na-LTA_{AB} u nt-Carn_{AB} je brži proces od termalnih konverzija zeolita Na-LTA_{FL} i Na-LTA_{UC} u nt-Carn_{FL} i nt-Carn_{UC}, respektivno. Ovde je veoma važno naglasiti da kolaps LTA mreže praćen formiranjem amorfne faze nije detektovan tokom rekonstruktivne transformacije nijednog ispitivanog komercijalnog uzorka Na-LTA zeolita, ni nakon variranja uslova zagrevanja temperatura/vreme u širokom intervalu. Takođe, sa XRPD dijagrama (Sl. 24 (a - c)), uočavaju se i strukturne razlike između formiranih nisko-temperaturnih karnegitskih faza.



Slika 24. XRPD dijagrami komercijalnih Na-LTA uzorka zeolita i faza formiranih u procesu TIT u faze nisko-temperaturnog karnegita: (a) Na-LTA_{AB}, (b) Na-LTA_{FL} i (c) Na-LTA_{UC}.

U slučaju TIT laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita u nisko-temperaturne karnegite, formiranje amorfne faze takođe nije detektovano ni u jednom ispitivanom uzorku, tokom celog temperaturnog tretmana, u opsegu temperatura 600 – 850 °C. Detektovane su samo kristalne faze: Na-LTA zeolit, smeša Na-LTA zeolita i nisko-temperaturnog karnegita kao i čist nisko-temperaturni karnegit. Rendgenski difraktogrami faza formiranih nakon termalnog tretmana, na 800 °C 1h, su prikazani na slici 25. Evidentan je uticaj stehiometrije

na brzinu transformacije. Na osnovu brzine transformacije, laboratorijski-sintetisani Na-LTA uzorci se mogu klasifikovati u tri grupe. Najveća brzina transformacije detektovana je u slučaju uzoraka Na-LTA₂ i Na-LTA₅. Nakon termalnog tretmana na 800 °C, detektovane su faze čistog nisko-temperaturnog karnegita, nt-Carn₂ i nt-Carn₅ (Sl. 25 (C)). Hemijski sastavi uzoraka Na-LTA₂ i Na-LTA₅ su: 1.05 : 1.07 : 2.0 i 1.06 : 1.05 : 2.0, respektivno. U oba slučaja višak Na₂O (0.5 i 0.6) i Al₂O₃ (0.07 i 0.05) je značajan. Takođe u oba slučaja, vreme kristalizacije (Tabela 3), u poređenju sa ostalim sintetisanim Na-LTA_n uzorcima, je bilo znatno kraće (150 min).



Slika 25. XRPD dijagrami faza dobijenih u procesu TIT laboratorijski-sintetisanih Na-LTA_n zeolita nakon zagrevanja na 800 °C, 1h. (A) smeša sa približno jednakim udelima Na-LTA/nt-Carn faza; (B) smeša sa visokim/niskim kvantitativnim odnosom faza nt-Carn/Na-LTA, respektivno; (C) čiste nt-Carn faze.

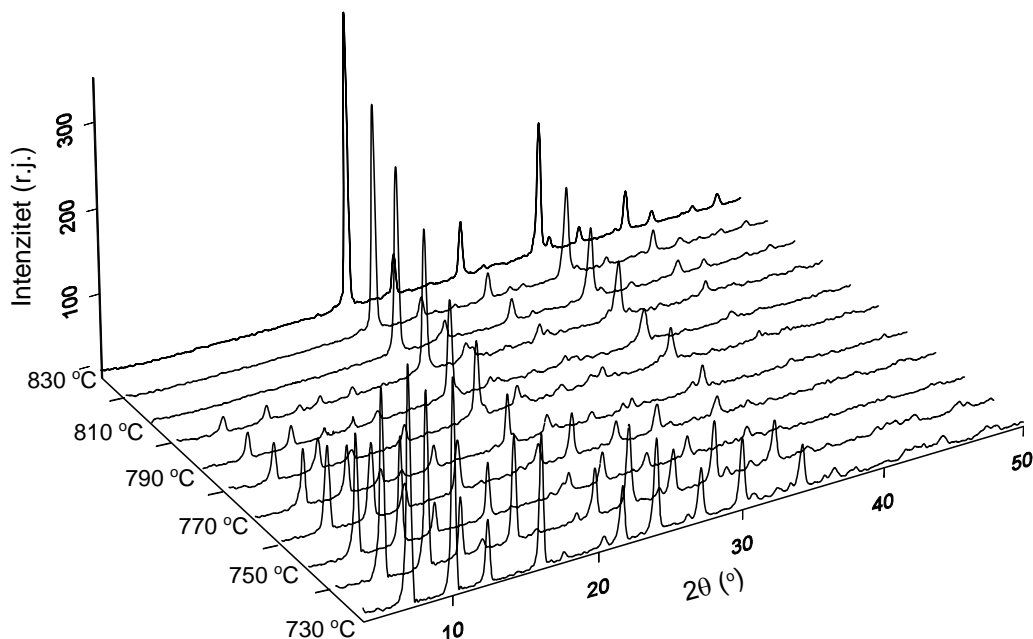
Najmanju brzinu transformacije pokazali su uzorci Na-LTA₈, Na-LTA₉ i Na-LTA₁₀, (Sl. 25 (A)). Nakon termalnog tretmana na 800 °C 1h, uzorci su pokazali značajnu količinu zeolitske faze koja je delimično transformisana u faze nisko-temperaturnog karnegita.

Diskutovani uzorci predstavljaju smeše sa aproksimativno jednakim količinama faza Na-LTA zeolita i nisko-temperaturnog karnegita. Termalne stabilnosti ovih uzoraka su mnogo veće u poređenju sa ostalim laboratorijski-sintetisanim Na-LTA_n uzorcima prikazanim na slici 25. Višak Na₂O, prisutan u diskutovanim uzorcima, iznosio je 0.05, dok je sadržaj Al₂O₃ varirao između 1.02 i 1.00, što je veoma blisko idealnoj Na-LTA stehiometriji, SiO₂/Al₂O₃ = 2. Ostali laboratorijski-sintetisani Na-LTA_n uzorci (Na-LTA₁, Na-LTA₃, Na-LTA₄, Na-LTA₆ i Na-LTA₇) su pokazali nižu, (Sl. 25 (B)) i najnižu (Na-LTA₂ i Na-LTA₅), (Sl. 25 (C)), termalnu stabilnost. Ovakva razlika u stabilnostima početnih Na-LTA zeolita je primećena i na komercijalnim uzorcima (Sl. 24). Daljim termalnim tretmanom, svi laboratorijski sintetisani Na-LTA_n uzorci transformisani su u čistu fazu nisko-temperaturnog karnegita, do temperature 850 °C.

Ovde je bitno istaći da, kao i u slučaju komercijalnih uzoraka, kolaps LTA mreže u amorfnu strukturu nije detektovan ni u jednom ispitivanom sistemu tokom celog termalnog tretmana u intervalu temperatura od 600 do 850 °C. Kao dokaz nemogućnosti detekcije amorfne faze prikazani su XRPD dijagrami snimljeni na svakih 10 °C u opsegu temperatura od 730 do 830 °C, tokom termalnog tretmana uzorka zeolita Na-LTA₃ u fazu nisko-temperaturnog karnegita nt-Car₃ (Sl. 26). Unutar temperaturnog regiona u kojem se odigrava fazni prelaz, detektuje se koegzistencija obe faze: Na-LTA₃ i odgovarajuće nt-Car₃ faze. Sa povećanjem temperature, količina zeolitske faze opada dok količina nisko-temperaturne karnegitske faze raste, do trenutka formiranja čiste nt-Car₃ faze na 830 °C.

Diskutovan proces konverzije je veoma brz i izgleda kao topotaktička transformacija. Usled strukturnih razloga, konverzija Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit mora biti rekonstruktivna transformacija, što je posledica različitih kristalnih struktura ove dve faze [13, 33]. Naime, na kritičnoj temperaturi ($T_c = 700 - 800$ °C) ova jedinjenja se mogu smatrati NaAlSiO₄ polimorfima koji imaju različite TO₄ (T = Si, Al) mrežne topologije. Zajednička karakteristika njihovih mrežnih struktura je prisustvo jednostrukih šestočlanih prstenova (S6R) [69] TO₄ izgrađivačkih jedinica koje su međusobno povezane na različite topološke načine. Dvostruki četvoročlani prstenovi (D4R) kao sekundarne izgrađivačke jedinice (SBU) u dehidratisanom Na-LTA zeolitu (teseralnom NaAlSiO₄ polimorfu) moraju

biti raskinute i konvertovane u strukturne jedinice nisko-temperaturnog karnegita. U trenutku raskidanja Si-O-Al mostova, Na-LTA polimorf gubi uređenje na dugom dometu (tj. kristalnu strukturu) i postaje amorfan za X-zrake.

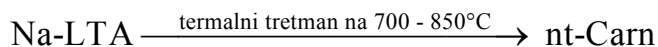


Slika 26. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT zeolita (uzorak Na-LTA₃) u intervalu temperatura 730 – 830 °C. Proces konverzije Na-LTA → nt-Carn je kontinualan; nije detektovano formiranje amorfne faze.

U primenjenim eksperimentalnim uslovima, formiranje amorfne faze nije moglo biti detektovano. Međutim, u slučaju drugačijih uslova termalnog tretmana uzoraka, (temperatura / vreme / brzina zagrevanja) ili preciznije XRPD tehnike, formiranje amorfne faze bi sigurno bilo potvrđeno. Nemogućnost detekcije amorfne faze ukazuje na njenu izraženu nestabilnost.

Diskutovan mehanizam konverzije može biti detektovan metodom IR spektroskopije. Drugim rečima, raskidanje Si-O-Al mostova u D4R tetraedarskim SBU može biti detektovano posredstvom promena u karakterističnom vibracionom modu [198] na talasnom broju $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, što će biti diskutovano kasnije u nastavku teksta. Bez obzira na

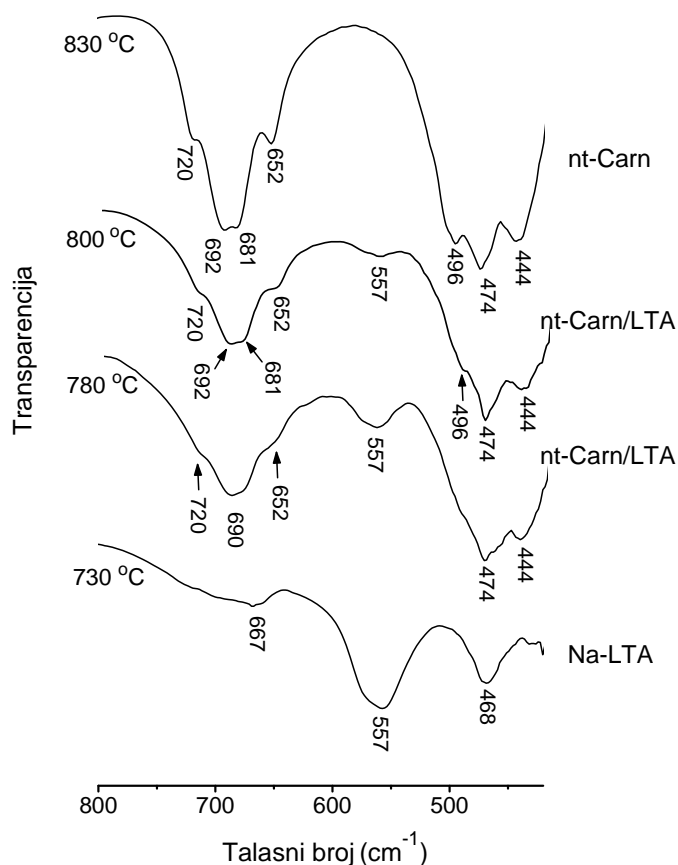
ove argumente, razmatran mehanizam konverzije može biti predstavljen kao direktna Na-LTA \rightarrow nt-Carn transformacija:



Kao što je napred pomenuto, jednostruki šestočlani prstenovi (S6R) su zajedničke izgrađivačke jedinice za strukture Na-LTA zeolita i nisko-temperaturnog karnegita. Tokom transformacije, S6R jedinice ostaju očuvane ali se povezanost između tetraedarskih jedinica menja, pri čemu dolazi do raskidanja i ponovnog formiranja veza. AlO_4 i SiO_4 tetraedri su, u strukturi zeolita, povezani preko atoma kiseonika koje međusobno dele. Poznato je da je Al-O veza slabija od Si-O veze, pa je opravdano očekivati uticaj viška Al u zeolitskim kavezima na brzinu transformacije. Promena položaja van-mrežnih vrsta u odnosu na njihove prvobitne pozicije, usled termalne aktivacije, podstiče fazni prelaz. Prisustvo van-mrežnih vrsta, zaostalih unutar zeolitskih kaveza i kanala, modifikuje jačinu veze i uzrokuje njenu destabilizaciju što može izazvati brzo raskidanje i formiranje novih veza. U seriji ispitivanih zeolita, brzina transformacije Na-LTA \rightarrow nt-Carn raste sa povećanjem sadržaja Al. Može se zaključiti da je termalna konverzija Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit podstaknuta visokim sadržajem Na i Al vrsta unutar kaveza. Na taj način, inkluzione van-mrežne vrste utiču na mehanizam konverzije kao nukleacioni agens ili katalizator, čineći nemogućom detekciju amorfne faze koja je neizbežan intermedijerni produkt transformacije.

Više informacija o reorganizaciji $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetraedara u različite SBU koja prati diskutovanu konverziju Na-LTA \rightarrow nt-Carn dobijeno je ispitivanjem vibracija $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetraedara u srednjoj IR spektroskopskoj oblasti ($400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$). Na slici 27 dati su IR spektri faza dobijenih u procesu termalne transformacije uzorka zeolita Na-LTA₃ u nisko-temperaturni karnegit nt-Carn₃. Na temperaturi 730°C struktura zeolita je još uvek stabilna (Sl. 26) a odgovarajući IR spektar pokazuje trake karakteristične za Na-LTA zeolit: unutrašnje ljuljajuće i savijajuće vibracije na 468 i 667 cm^{-1} , respektivno i spoljašnju vibraciju na 557 cm^{-1} koja se odnosi na vibriranje dvostrukih četvoročlanih prstenova (D4R) koji predstavljaju sekundarne izgrađivačke jedinice u Na-LTA strukturi (Sl. 27).

Početak transformacije u nisko-temperaturni karnegit koji je utvrđen XRPD merenjem na 780 °C (Sl. 26) detektuje se na odgovarajućem IR spektru pojavom više traka u oblastima talasnih brojeva 400 - 500 i 650 - 720 cm^{-1} , koje odgovaraju karakterističnim unutrašnjim vibracijama strukture nisko-temperaturnog karnegita. Takođe, u diskutovanom IR spektru detektuje se smanjenje intenziteta trake na 557 cm^{-1} koja potiče od vibracija D4R, a koja je dominantna u IR spektru Na-LTA strukture. Opadanje intenziteta ove trake je indicacija raskidanja veza unutar D4R jedinica i reorganizacije $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ tetraedara u jednostruke šestočlane prstenove (S6R) koje predstavljaju jedine izgrađivačke jedinice faze nisko-temperaturnog karnegita. Termalnim tretmanom na temperaturi 800 °C, detektuje se dalje smanjenje intenziteta ove trake, dok trake karakteristične za strukturu nisko-temperaturnog karnegita postaju uže i bolje definisane.



Slika 27. IR spektri faza formiranih u procesu TIT Na-LTA₃ zeolita u nt-Carn₃, u temperaturnom intervalu 730 - 830 °C.

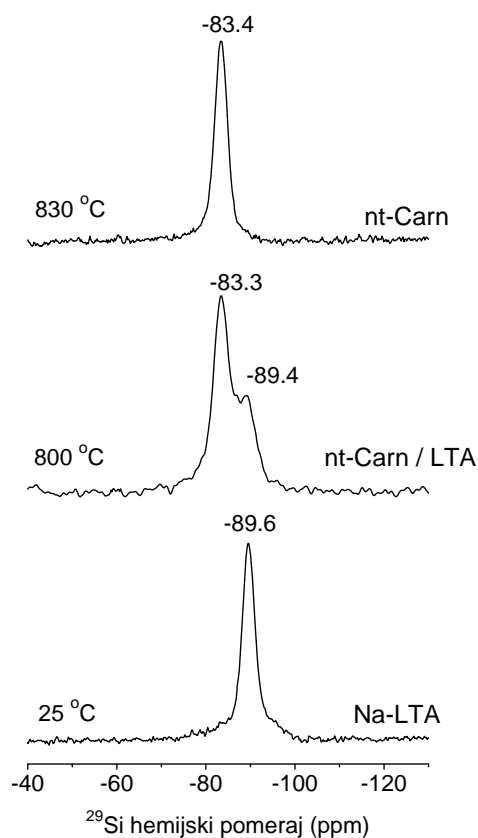
IR spektri uzoraka dobijenih termalnim tretmanom na 780 i 800 °C, pokazuju karakteristične trake obe strukture, što je u saglasnosti sa odgovarajućim XRPD dijagramom prikazanim na slici 26, kojima je takođe utvrđena koegzistencija struktura Na-LTA i nt-Carn u diskutovanom temperaturnom intervalu. U spektru faze čistog nisko-temperaturnog karnegita, formiranog na 830 °C, detektuju se dobro definisane trake srednjeg intenziteta na 444, 474 i 469 cm^{-1} , kao i trake na 652, 681, 692 i 720 cm^{-1} koje odgovaraju ljuljajućim i savijajućim vibracijama T-O-T mostova, respektivno.

Promena u položajima traka koje potiču od unutrašnjih i spoljašnjih vibracija tokom konverzije Na-LTA \rightarrow nt-Carn, ukazuje da se pri ovoj rekonstruktivnoj transformaciji menjaju kako struktura mreže i prstenova, tako i simetrija tetraedara. Vibracija D4R karakteristična za LTA mrežu se na temperaturi 830 °C više ne detektuje, što je u saglasnosti sa odgovarajućim XRPD dijagramom datim na slici 26, koji pokazuje kristalnu strukturu čiste nisko-temperaturne karnegitske faze. Diskutovani mehanizam transformacije uključuje brz proces raskidanja i formiranja novih veza, usled čega intermedijerna amorfna faza ne može biti detektovana.

Informacije o promeni lokalnog uređenja tokom diskutovane rekonstruktivne konverzije Na-LTA \rightarrow nt-Carn dobijene su metodom NMR spektroskopije. S obzirom da Na-LTA zeolit ima Si/Al odnos 1:1, prema pravilu Lowenstein-a [51] očekuje se da je njegova mreža potpuno uređena tj. da se SiO_4 i AlO_4 tetraedri pravilno smenjuju [264]. U svim ^{29}Si MAS NMR spektrima ispitivanih komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita uočen je samo jedan pik, što je analogno podacima iz literature [264]. Postojale su kontroverze pri tumačenju porekla ovog pika u ^{29}Si NMR spektrima Na-LTA zeolita s obzirom da se on pojavljuje u oblasti koja odgovara Q^4 (3Al) jedinicama što bi u ovom slučaju predstavljalo kršenje Lowenstein-ovog pravila. Ovaj pik se ipak pripisuje Q^4 (4Al) jedinicama a njegov pomeraj se tumači kao dokaz da δ , osim od broja najbližih Al suseda zavisi i od strukturnih faktora kao što su: Si-O-Al ugao veze, Si-O dužina veze, tip katjona i uređenost u katjonskom položaju. Prema tome, ispitivani Na-LTA zeoliti imaju potpuno uređenu strukturu u odnosu na Q^4 (4Al) jedinice.

^{29}Si MAS NMR spektri uzorka zeolita Na-LTA₃ i faza formiranih tokom termalne transformacije u nisko-temperaturni karnegit nt-Carn₃, dati su na slici 28. ^{29}Si MAS NMR

spektar faze polaznog Na-LTA₃ zeolita pokazuje jedan pik na -89.6 ppm-a koji odgovara Na-LTA strukturi. Nakon termalnog tretmana na 800 °C detektuju se dva pika na položajima: -89.4 i -83.3 ppm, koji odgovaraju fazama Na-LTA₃ i nt-Carn₃, respektivno. Postojanje oba pika potvrđuje koegzistenciju obe faze na 800 °C, što je u saglasnosti sa rezultatima XRPD (Sl. 26) i IR spektroskopije (Sl. 27). Sa daljim porastom temperature, na 830 °C zeolit je potpuno transformisan u čist nisko-temperaturni karnegit nt-Carn₃, a ²⁹Si MAS NMR spektar pokazuje samo jedan pik na -83.4 ppm, karakterističan za fazu nisko-temperaturnog karnegita. Tokom transformacije Na-LTA zeolita u fazu nisko-temperaturnog karnegita promena Si/Al okruženja nije detektovana.



Slika 28. ²⁹Si MAS NMR spektri faza formiranih u procesu TIT Na-LTA₃ zeolita u nt-Carn₃.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom dobijene su informacije o kristalnoj morfologiji faza nisko-temperaturnih karnegita dobijenih termalnim tretmanom Na-LTA

zeolita. Nasuprot strukturnim promjenama koje su detektovane tehnikama XRPD, IR i ^{29}Si MAS NMR spektroskopije (Sl. 24 - 28), nisko-temperaturne karnegitske faze su zadržale karakteristične kristalne morfologije polaznih Na-LTA faza iz kojih su nastale. Ovaj fenomen je u literaturi poznat pod nazivom pseudomorfizam. Pseudomorfna fazna transformacija je transformacija u fazu različite kristalne strukture, pri čemu novonastala faza zadržava spoljašnju formu tj. kristalnu morfologiju primarne faze [265]. Pseudomorfizam potiče od reči *pseudo* – lažan i *morphous* - oblik, što ukazuje na to da kristalna morfologija nove faze nije svojstvena njenoj kristalografskoj grupi.

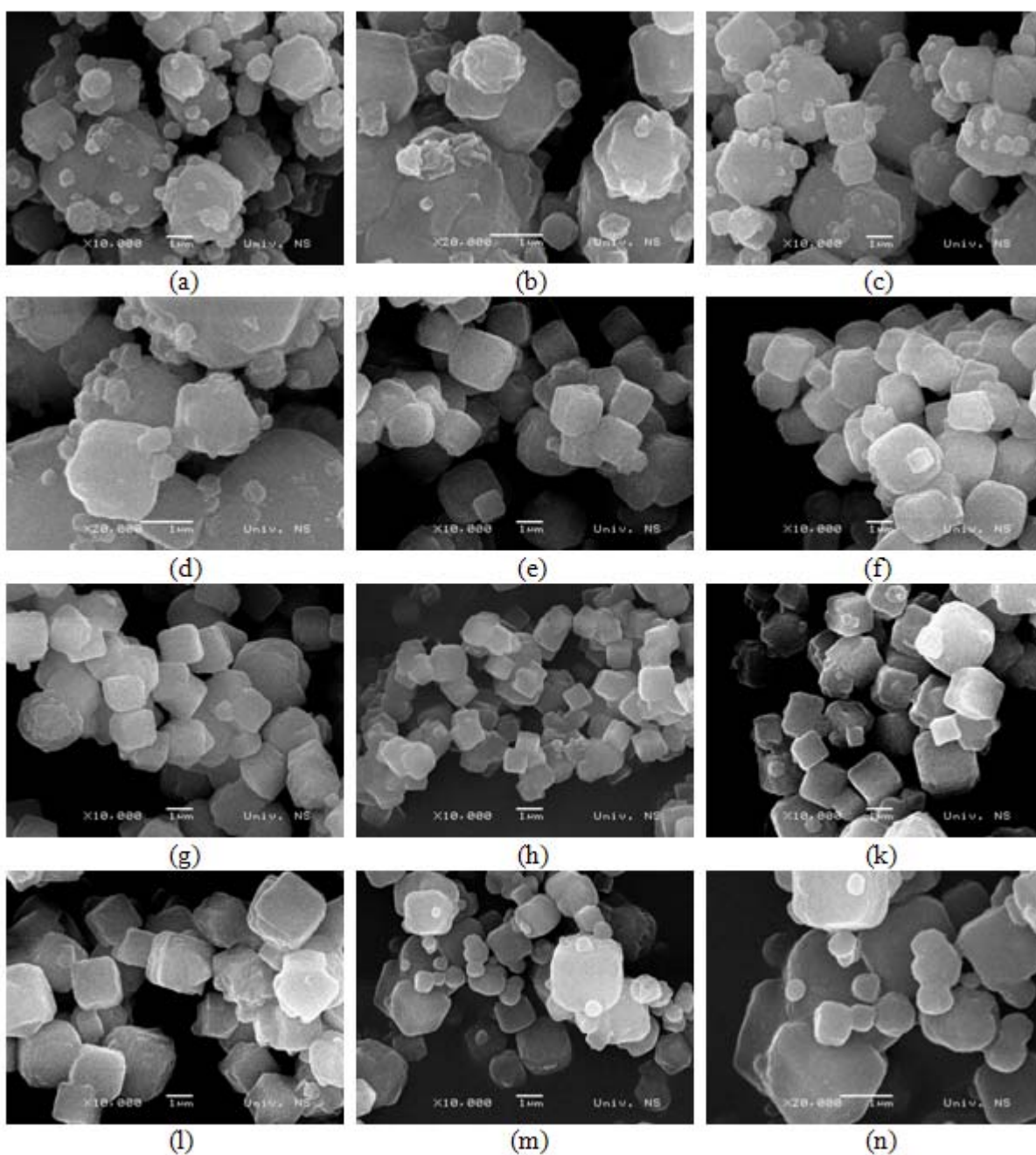
Na slici 29 su prikazane skenirajuće elektronske mikrografije faza nisko-temperaturnih karnegita dobijenih termalnim tretmanom komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita. U svim uzorcima očuvana je teseralna kristalna forma karakteristična za Na-LTA zeolit. Na pojedinim fazama nisko-temperaturnog karnegita zapaža se međusobno stapanje kristalnih zrna. Faze nisko-temperaturnih karnegita nt-Carn₃ (Sl. 29 (a, b)) i nt-Carn₅ (Sl. 29 (c, d)), dobijene termalnim tretmanom Na-LTA₃ i Na-LTA₅ zeolita sintetisanih u višku Al₂O₃ od 1.33 i 1.11 respektivno, zadržale su zarubljenu teseralnu kristalnu morfologiju karakterističnu za odgovarajuće primarne zeolitske faze iz kojih su nastale. Zapaža se i prisustvo aglomerata igličaste strukture.

Faza nt-Carn₇ (Sl. 29 (e, f)) dobijena iz Na-LTA₇ zeolita sintetisanog u višku Al₂O₃ od 1.08, zadržala je pravilnu teseralnu strukturu dok je karakteristična slojevita struktura kristalnih zrna, izražena u polaznom zeolitu, izgubljena tokom žarenja.

Nisko-temperaturna karnegitska faza nt-Carn₈ (Sl. 29 (g, h)) nastala žarenjem zeolita sintetisanog u neznatnom višku Al₂O₃ (1.05), takođe je zadržala pravilnu teseralnu kristalnu formu. U ovom uzorku detektuje se i međusobno stapanje kristalnih zrna.

Faza nt-Carn₁₀ (Sl. 29 (k, l)) dobijena termalnim tretmanom zeolita idealne Na-LTA stehiometrije SiO₂/Al₂O₃ = 2, zadržala je pravilne teseralne kristale oštih ivica pri čemu je i slojevita struktura kristalnih zrna očuvana u izvesnoj meri.

Nisko-temperaturna karnegitska faza nt-Carn_{AB} (Sl. 29 (m, n)) dobijena iz komercijalnog Na-LTA_{AB} zeolita takođe je zadržala teseralnu kristalnu formu, dok se u slučaju aglomerata igličaste strukture, detektuje zaobljavanje.



Slika 29. Skenirajuće elektronske mikrografije nisko-temperaturnih karnegitskih faza dobijenih TIT Na-LTA zeolita: (a, b) nt-Carn₃; (c, d) nt-Carn₅; (e, f) nt-Carn₇; (g, h) nt-Carn₈; (k, l) nt-Carn₁₀; (m, n) nt-Carn_{AB}.

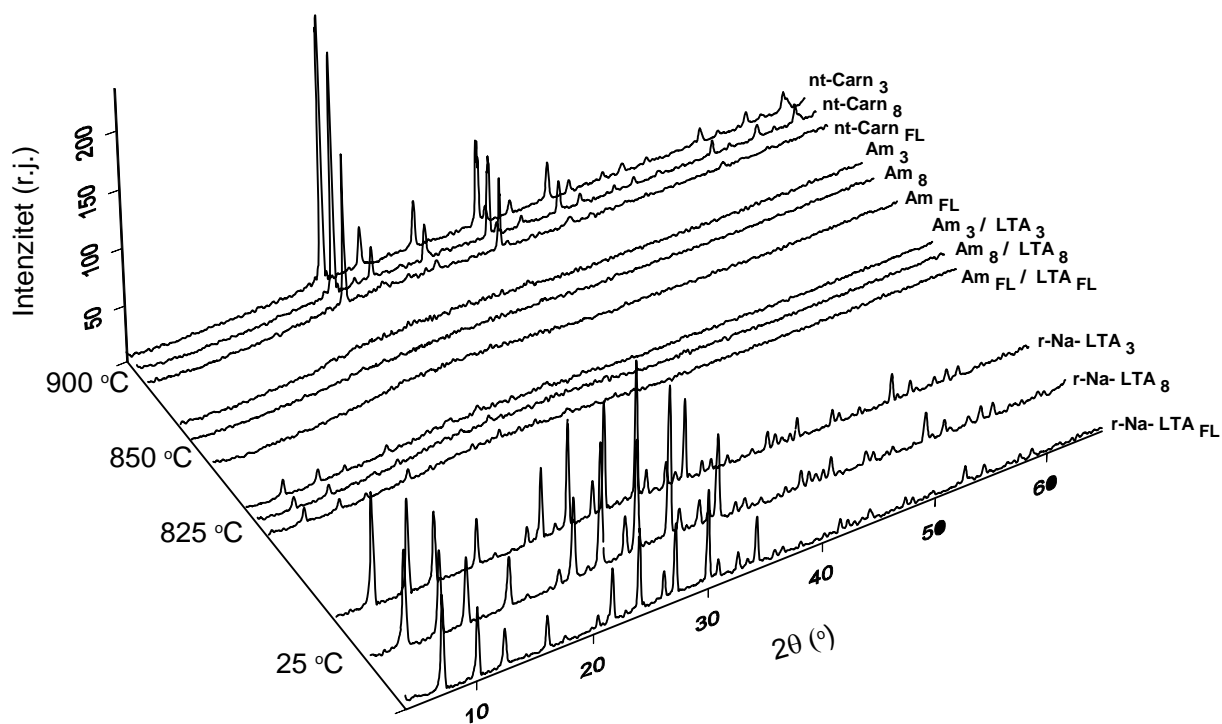
5.3.3 TIT Na-LTA zeolita u amorfnu fazu

Hemijska analiza svih ispitivanih uzoraka Na-LTA_n (n = 1 – n) zeolita je pokazala da njihov sastav ne odgovara idealnoj Na-LTA stehiometriji i da se, i nakon pažljivog ispiranja uzoraka, pojavljuje izvesna količina vrsta koje se zadržavaju u zeolitskim kavezima. Prethodno izloženi rezultati pokazuju da se transformacija u nisko-temperaturni karnegit odigravala tako da nije detektovana amorfna faza. Sa druge strane, zbog same prirode transformacije koja mora biti rekonstruktivna, neminovno je formiranje amorfne faze. Može se očekivati da inkluzione vrste imaju uticaj na proces transformacije.

U cilju ispitivanja uticaja inkluzionih vrsta, na mehanizam termalnih transformacija Na-LTA zeolita, svi ispitivani uzorci, komercijalni i laboratorijski-sintetisani, su dodatno tretirani postupkom refluksovanja opisanom u eksperimentalnom delu. Hemijskom analizom filtrata i EDS analizom uzoraka zeolita, podvrgnutih refleksionom tretmanu, utvrđeno je da su inkluzione vrste uklonjene postupkom refluksovanja, (Tabela 5, Poglavlje 5.1).

Refluksovani uzorci su termalno tretirani pod istim uslovima kao i prethodno diskutovani polazni Na-LTA uzorci. XRPD dijagrami jednog komercijalnog (*r*-Na-LTA_{FL}) i dva laboratorijski-sintetisana uzorka (*r*-Na-LTA₃ i *r*-Na-LTA₈) zeolita i faza formiranih nakon zagrevanja na karakterističnim temperaturama su upoređeni na slici 30.

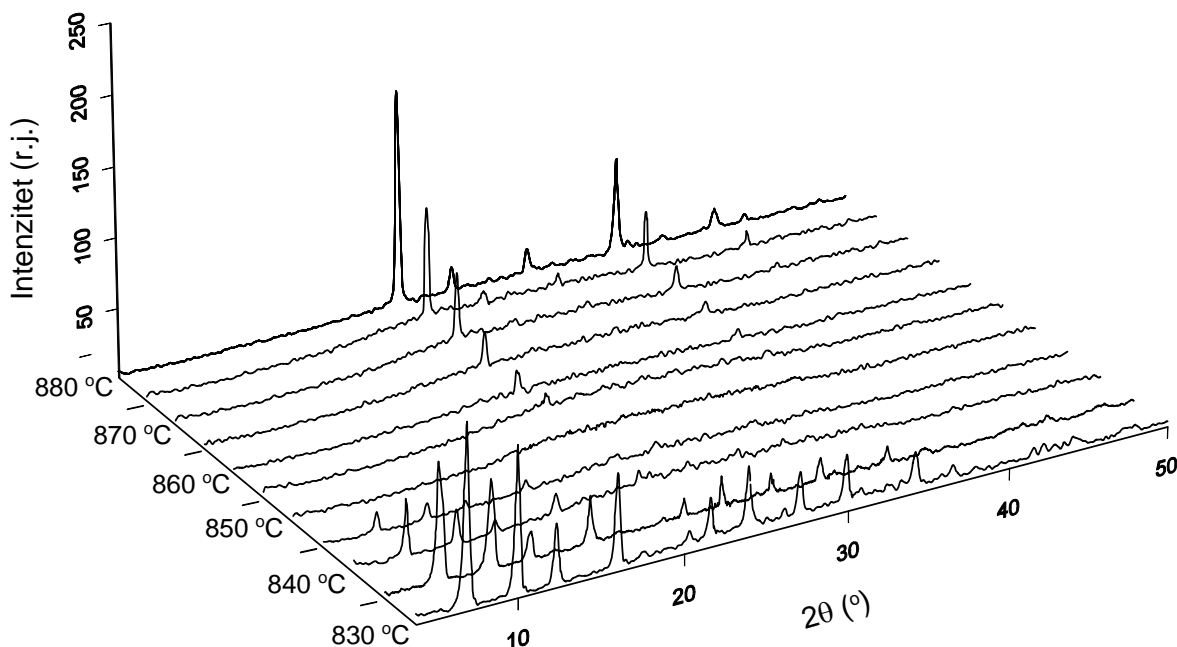
XRPD analizom utvrđeno je da tretman refluksovanja nije uzrokovao dodatnu amorfizaciju ili neke strukturne promene u početnim Na-LTA zeolitima, slika 30 (25 °C). Sa povećanjem temperature, količina Na-LTA zeolita je opadala do potpunog kolapsa na 850 °C. Strukturni kolaps zeolita praćen je formiranjem amorfne faze. Ovako formirana amorfna NaAlSiO₄ faza ostala je stabilna u uskom temperaturnom intervalu, između 850 i 900 °C. Sa daljim zagrevanjem, na 900 °C, faza nisko-temperaturnog karnegita počinje da kristališe, postepeno, iz pomenute amorfne NaAlSiO₄ supstance. Proces kristalizacije je završen na gore pomenutoj temperaturi, u vremenskom intervalu od 60 min. Rušenje Na-LTA mreže u amorfnu strukturu je detektovano od strane Kosanović *et al.* [134, 135], međutim čista amorfna faza nije mogla biti detektovana usled brze kristalizacije nisko-temperaturnog karnegita.



Slika 30. XRPD dijagrami tri karakteristična uzorka refluks-tretiranih zeolita ($r\text{-Na-LTA}_{\text{FL}}$, $r\text{-Na-LTA}_3$ i $r\text{-Na-LTA}_8$) i faza formiranih u procesu njihove termalne transformacije, u temperaturnom intervalu 25 – 900 °C.

Evidentno je da su svi uzorci Na-LTA zeolita, podvrgnuti refluksionom tretmanu, pokazali identično termalno ponašanje. Takođe, bitno je naglasiti da su refluks-tretirani uzorci Na-LTA zeolita pokazali znatno veću termalnu stabilnost (> 800 °C) u odnosu na polazne, u slučaju kojih je već na 800 °C detektovana transformacija u faze nisko-temperaturnih karnegita (Sl. 24 - 26). Ovim je potvrđeno da inkluzione vrste ubrzavaju proces rekonstruktivne transformacije $\text{Na-LTA} \rightarrow \text{nt-Carn}$.

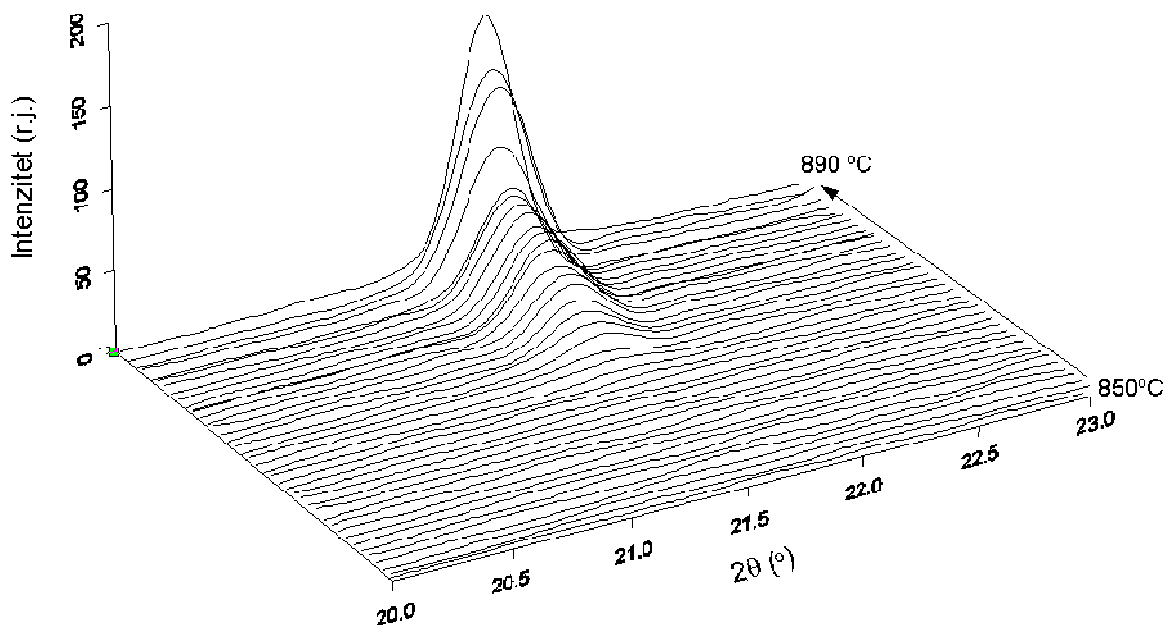
Procesi rušenja zeolitske strukture, formiranje amornog stanja i rast nisko-temperaturne karnegitske faze fokusirani su na slici 31. XRPD dijagrami snimljeni na svakih 10 °C u intervalu temperatura od 830 do 880 °C, pokazuju tok fazne transformacije refluksovanog zeolita $r\text{-Na-LTA}_3$ u fazu nisko-temperaturnog karnegita nt-Carn_3 .



Slika 31. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT refluks-tretiranog zeolita (uzorak *r*-Na-LTA₃). Difraktogrami jasno pokazuju da se proces konverzije odvija posredstvom formiranja stabilne amorfne faze na 850 °C.

Na slici 32 prikazana je kristalizacija nisko-temperaturnog karnegita iz amorfne faze, u temperaturnom intervalu 850 - 890 °C, na primeru karakteristične refleksije ($2\theta = 21.31^\circ$, $d = 4.17\text{Å}$; JCPDS kartica br. 33-1203), snimana *in situ* rendgenskom difrakcionom tehnikom. Rendgenski difraktogrami jasno pokazuju stabilnost amorfne NaAlSiO₄ strukture u konačnom temperaturnom intervalu. Bitno je istaći da se, u do sada objavljenim radovima o Na-LTA → nt-Carn konverziji, uvek pretpostavljalo formiranje amorfne faze, pri čemu čista amorfna struktura, tj. potpuni gubitak uređenja na dugom dometu, nije detektovan. Kristalizacija nisko-temperaturnog karnegita iz amorfne strukture ukazuje na zadržavanje relikata kristalne strukture u amorfnoj fazi, najverovatnije izgrađivačkih jedinica koje su zajedničke za strukture Na-LTA i nt-Carn o čemu će biti reči u daljem tekstu, a koje mogu biti detektovane ispitivanjem uređenja na srednjem dometu. Sintaza stabilne amorfne strukture, kolapsom LTA mreže, na temperaturi dosta nižoj od temperature topljenja

zeolita, može biti od velikog značaja za sintezu amorfnih struktura male gustine tzv. „perfektnih” stakala.

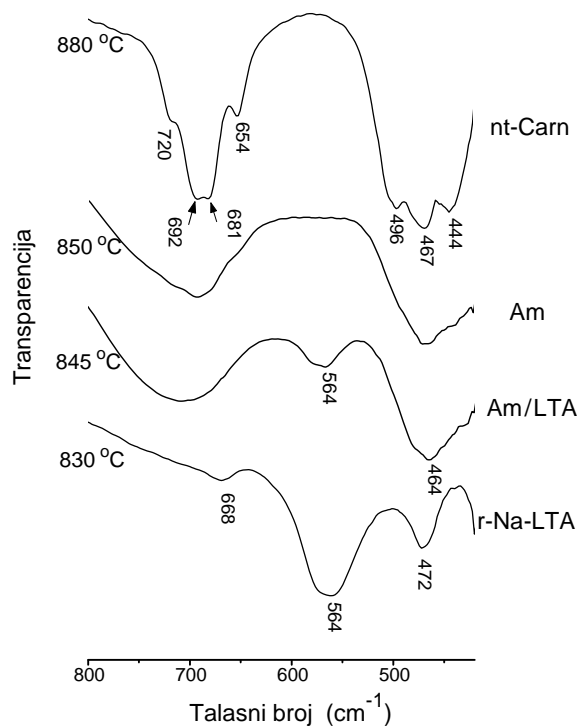


Slika 32. *In situ* XRPD analiza kristalizacije nisko-temperaturnog karnegita iz amorfne faze, na primeru karakteristične refleksije ($2\theta = 21.31^\circ$, $d = 4.17\text{\AA}$; JCPDS kartica br. 33-1203)

Mehanizam kolapsa zeolitske strukture praćen formiranjem stabilne amorfne faze detektovan je IR spektroskopijom. Na slici 33 prikazani su IR spektri faza dobijenih u procesu TIT refluksovanog zeolita *r*-Na-LTA₃.

Intenzitet trake dominantne u spektru Na-LTA strukture na 564 cm^{-1} , koja potiče od vibracija dvostrukh četvoročlanih prstenova (D4R), opada tokom termalnog tretmana. U amorfnoj fazi, formiranoj na $850\text{ }^\circ\text{C}$, dvostruki četvoročlani prstenovi su uništeni. U oblastima talasnih brojeva $400 - 500$ i $600 - 720\text{ cm}^{-1}$, formiraju se veoma široke IR trake koje su karakteristične za amorfno stanje. Širenje traka u spektrima amorfne faze je posledica široke raspodele vrednosti strukturnih parametara kao što su Si-O-Al uglovi i Si(Al)-O dužine veza. Položaji i intenziteti ovih širokih traka zavise od Si/Al odnosa, Al koordinacije kao i od prirode i sadržaja van-mrežnih vrsta. Detektovani talasni brojevi su u

saglasnosti sa prethodno publikovanim rezultatima za alumosilikatna stakla [59, 139, 193, 217, 246].



Slika 33. IR spektri faza dobijenih u procesu TIT refluks-tretiranog zeolita *r*-Na-LTA₃ u nt-Carn₃, u temperaturnom intervalu 830 – 880 °C.

Traka na ~ 700 cm⁻¹ pripisana je Al-O valentnom modu [193], dok se široka traka na ~ 450 cm⁻¹ pripisuje Si-O-Al vibracijama koje predstavljaju simetrično kretanje kiseonika koje preseca Si-O-Al ugao. Vibracija ove trake se povezuje sa šestočlanim prstenovima tetraedara. U IR spektrima polimerizovanih alumosilikata, traka koja potiče od pomenutog vibracionog moda je indikator prisustva prstenova [139]. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim ispitivanjem Na-LTA zeolita elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HREM) [246], kojom je utvrđeno zadržavanje fragmenata sodalitnih i super kaveza tokom kolapsa zeolitske mreže. Šestočlani prstenovi su takođe detektovani u strukturi barijum silikatnih stakala [59]. Sa daljim porastom temperature, iz amorfne faze počinje da kristališe faza nisko-temperaturnog karnegita. IR spektar uzorka tretiranog na

880 °C pokazuje trake koje odgovaraju karakterističnim ljuljajućim 444, 467 i 469 cm^{-1} i savijajućim 654, 681, 692 i 720 cm^{-1} vibracijama faze nisko-temperaturnog karnegita.

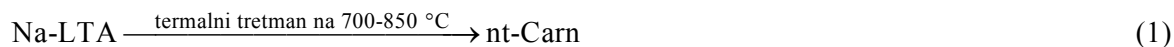
Prisustvo uređenih šestočlanih prstenova u amorfnoj strukturi se može objasniti zahtevima za Na^+ koordinacijom. Nakon raskidanja Si-O-Al mostova unutar D4R jedinica, veze u sodalitim kavezima su raskinute na takav način da omogućavaju očuvanje dela šestočlanih prstenova u blizini Na^+ položaja u cilju da se zadovolje Na^+ koordinacioni zahtevi. Na taj način, uprkos gubitku uređenja na dugom dometu, neke jedinstvene forme i homogenost polazne zeolitske strukture su u velikoj meri nasleđene u amorfnoj fazi. Dalji termalni tretman uzrokuje migraciju preostalih Na^+ katjona i preuređivanje tetraedarske mreže u slojevitou strukturu nisko-temperaturnog karnegita.

5.3.3.1 Uticaj Na i Al inkluzija na mehanizam TIT Na-LTA → nt-Carn i strukturne razlike nt-Carn faza

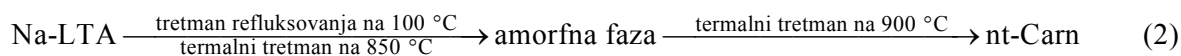
U poglavljima 5.3.2 i 5.3.3 pokazano je da male razlike u Na-LTA stehiometriji imaju veliki uticaj na mehanizam Na-LTA → nt-Carn konverzije. Detektovane su promene kako u stabilnosti Na-LTA zeolita i mehanizmu Na-LTA → nt-Carn konverzije tako i u uređenju polaznih Na-LTA zeolita i formiranih faza nisko-temperaturnog karnegita. Na-LTA uzorci koji su sadržavali višak Na i Al u odnosu na idealnu stehiometriju pokazali su nižu termalnu stabilnost u odnosu na refluksom tretirane zeolite kod kojih je postignuta idealna stehiometrija. Poređenjem IR spektara zeolita Na-LTA₃, pre i posle refluksionog tretmana (Sl. 27 i 33, respektivno), detektovana je razlika u položaju trake koja odgovara spoljašnjim vibracijama dvostrukih četvoročlanih prstenova D4R. Pomeraj sa 557 na 564 cm^{-1} , nakon refluksionog tretmana je indikacija da su Na i Al vrste, detektovane hemijskom analizom, smeštene unutar α i β kaveza. Pomenute vrste u kavezima indukuju raskidanje postojećih veza i brzo preuređivanje LTA tetraedarske mreže u strukturu nisko-temperaturnog karnegita čineći nemogućom detekciju amorfne faze. U slučaju refluks-tretiranog uzorka, kod kojeg je postignuta idealna stehiometrija, detektovan je kolaps LTA mreže uz formiranje stabilne amorfne faze koja u izvesnoj meri zadržava uređenje prstenova, a iz

koje daljim zagrevanjem, prostepeno kristališe faza nisko-temperaturnog karnegita. Na taj način, imajući na umu dobijene rezultate i razmatranja, dva diskutovana mehanizma konverzije se mogu predstaviti različitim shemama:

U prisustvu Na i Al inkluzija:



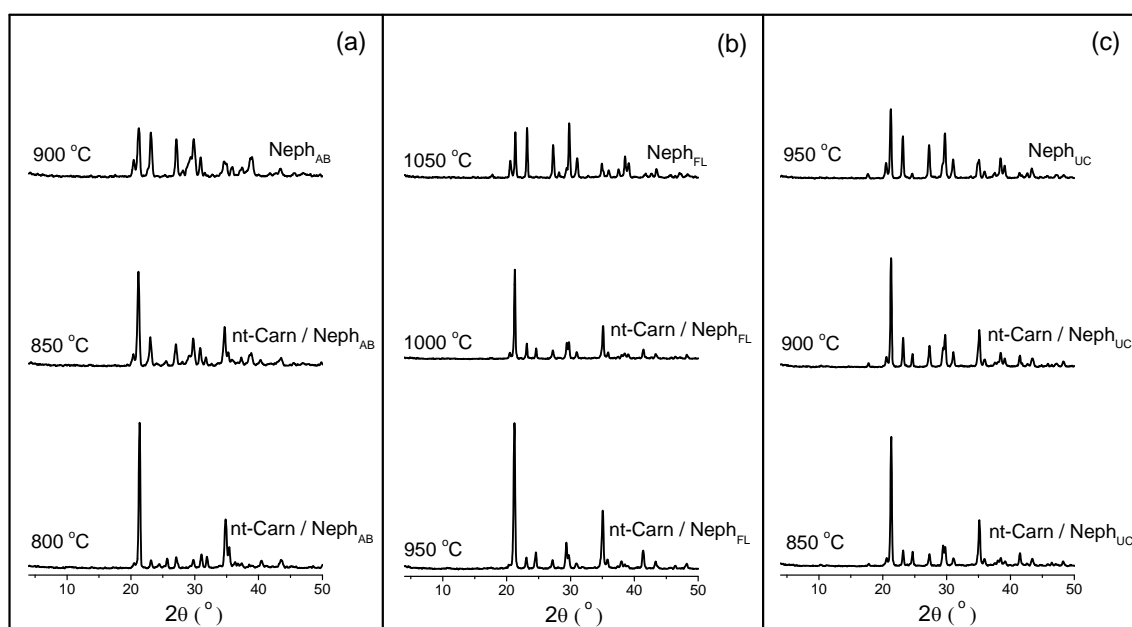
U slučaju idealne Na-LTA stehiometrije:



Takođe, IR spektroskopijom detektovane su i razlike u uređenju nisko-temperaturnih karnegitskih faza, dobijenih iz Na-LTA pre i posle refluksionog tretmana. U literaturi je prisutan veliki broj radova koji se odnosi na sintezu i strukturalna ispitivanja nisko-temperaturnog karnegita [13 - 25], međutim usled nemogućnosti sinteze monokristala, tačna kristalna struktura ovog NaAlSiO₄ polimorfa još uvek nije određena. Difraktogrami praha nisko-temperaturnih formi karnegita, sintetisani od strane različitih autora nemaju dobro poređenje, pa se u JCPDS bazi podataka, osim visoko-temperaturne forme karnegita teseralne simetrije, nalazi nekoliko NaAlSiO₄ faza različite simetrije koje se u literaturi interpretiraju kao deformisane strukture „slične karnegitu”. Detaljnim ispitivanjem uređenja na dugom dometu u ovakvim fazama se obično detektuju cepanja refleksija i pomeranja ka višim i nižim vrednostima ugla 2θ. Razlike u uređenju na srednjem dometu između nisko-temperaturnih karnegita sintetisanih iz Na-LTA uzoraka pre i posle refluksionog tretmana (Sl. 27 i 33) detektovane IR spektroskopijom, ukazuju da je neslaganje literaturnih podataka i nemogućnost određivanja tačne strukture posledica uticaja odstupanja stehiometrija ovih faza u odnosu na teorijsku. Sinteza nisko-temperaturnog karnegita iz Na-LTA zeolita kod kojeg je refluksovanjem postignuta idealna stehiometrija, može biti polazna osnova za razrešenje ovog problema.

5.3.4 Rekonstruktivna TIT nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfe

Rendgenskom difrakcionom analizom ispitivana je stabilnost nisko-temperaturnih karnegitskih faza formiranih termalnim tretmanom komercijalnih i laboratorijski-sintetisanih Na-LTA zeolita, kao i brzina transformacije u nefelinske (Neph) strukturne tipove.

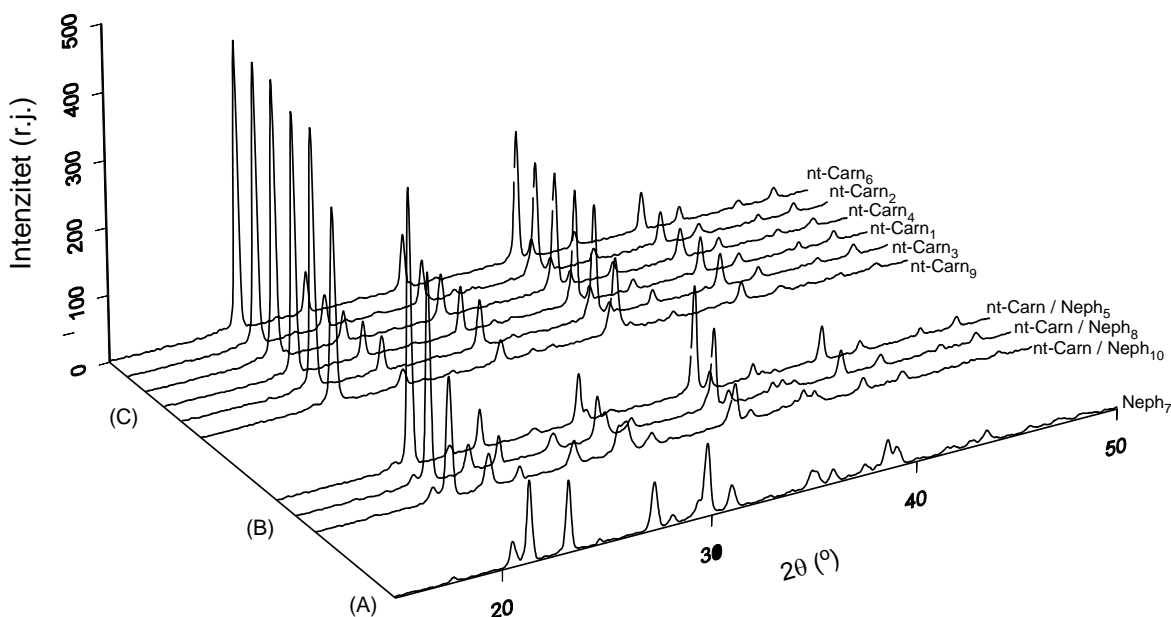


Slika 34. XRPD dijagrami faza formiranih u procesima TIT nisko-temperaturnih karnegita u nefelinske tipove faza: (a) nt-Carn_{AB}, (b) nt-Carn_{FL} i (c) nt-Carn_{UC}, dobijeni iz komercijalnih uzoraka Na-LTA zeolita.

Slika 34 pokazuje TIT nisko-temperaturnih karnegitskih faza dobijenih iz komercijalnih uzoraka zeolita Na-LTA_{AB}, Na-LTA_{FL} i Na-LTA_{UC}, u faze nefelina. Temperature odigravanja rekonstruktivne transformacije nisko-temperaturnih karnegita u nefelinski tip faza se, za različite komercijalne uzorke, međusobno razlikuju. U slučaju uzorka Na-LTA_{AB} (Sl. 34 (a)), transformacija nt-Carn_{AB} u Neph_{AB} počinje nakon termalnog tretmana

na temperaturi od 800 °C, na kojoj uzorak predstavlja smešu nt-Carn_{AB}/Neph_{AB} sa malim udelom nefelinske faze. Daljim zagrevanjem udeo nefelinske faze u smeši raste. Na 850 °C nisko-temperaturna karnegitska faza je i dalje prisutna. Transformacija u nefelinsku fazu je završena na 900 °C. U slučaju uzorka Na-LTA_{FL} (Sl. 34 (b)), transformacija nt-Carn_{FL} u Neph_{FL} se odigrava u temperaturnom intervalu 950 – 1050 °C. Početak kristalizacije nefelinske faze detektuje se na 950 °C. Sa daljim porastom temperature, udeo nt-Carn_{FL} u smeši se smanjuje na račun porasta udela Neph_{FL}. Transformacija u Neph_{FL} je završena na temperaturi 1050 °C. Početak formiranja nefelina u uzorku nt-Carn_{UC} detektuje se na 850 °C (Sl. 34 (c)). Transformacija nt-Carn_{UC} u Neph_{UC} završena je nakon termalnog tretmana na 950 °C.

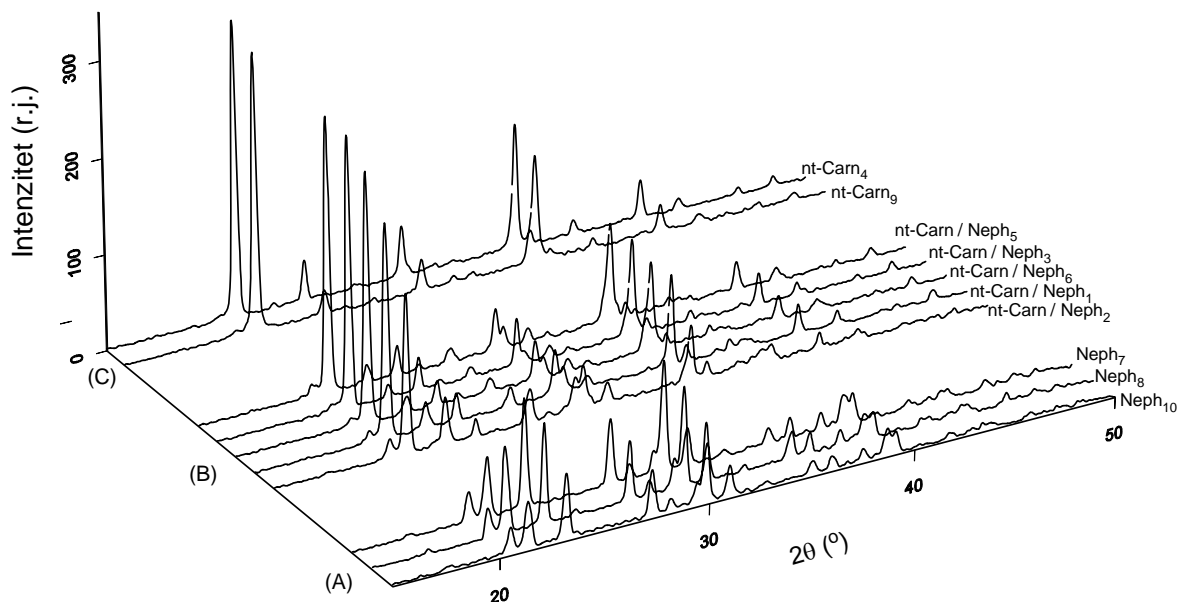
Uticao odstupanja od idealne stehiometrije Na-LTA zeolita na stabilnost nisko-temperaturnih karnegitskih faza i brzinu transformacije u fazu nefelina, ispitan je na laboratorijski-sintetisanim uzorcima. Na slici 35 prikazani su rendgenski difraktogrami faza dobijenih nakon termalnog tretmana na 850 °C laboratorijski-sintetisanih Na-LTA_n uzoraka. Na osnovu brzine transformacije nt-Carn_n → Neph_n, termalno sintetisane faze na 850 °C se mogu klasifikovati u tri grupe: (A) nefelinski tip faze, (B) smeša nisko-temperaturne karnegitske i nefelinske faze i (C) čiste nisko-temperaturne karnegitske faze. Najveću brzinu transformacije u nefelinsku strukturu pokazao je uzorak Na-LTA₇, koji se nakon termalnog tretmana na 850 °C u potpunosti transformisao u fazu nefelina, Neph₇ (Sl. 35 (A)). Na temperaturi 800 °C (Sl. 25 (B)), ovaj uzorak je predstavljao smešu nt-Carn₇ i Na-LTA₇ faza, sa veoma malom količinom zaostale zeolitske faze. Druga grupa uzoraka na temperaturi 850 °C (Sl. 35 (B)), predstavlja smeše nisko-temperaturnih karnegitskih i nefelinskih faza. U ovoj grupi sadržaj nefelinske faze je najveći u uzorku nt-Carn/Neph₁₀. Uzorak nt-Carn/Neph₈ iz ove grupe pokazao je manji sadržaj nefelinske faze dok je za uzorak nt-Carn/Neph₅ karakterističan tek početak kristalizacije nefelinske faze (Sl. 35 (B)). Uzorci nt-Carn/Neph₁₀ i nt-Carn/Neph₈ su na 800 °C predstavljali smeše sa procentualno jednakim udelima nt-Carn i Na-LTA faze (Sl. 25 (A)), dok je uzorak nt-Carn/Neph₅ predstavljao čistu fazu nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 25 (C)). Evidentno je da je u slučaju ova tri uzorka, nt-Carn₅ pokazao najširi temperaturni opseg stabilnosti.



Slika 35. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT laboratorijski - sintetisanih uzoraka Na-LTA_n zeolita, nakon zagrevanja na 850 °C, 1h. (A) kristalna faza nefelinskog tipa (Neph_n); (B) smeša sa visokim/niskim kvantitativnim odnosom faza nisko-temperaturnog karnegita i nefelina (nt-Carn / Neph_n), respektivno; (C) čiste faze nisko-temperaturnog karnegita (nt-Carn_n).

Trećoj grupi uzoraka pripadaju čiste nisko-temperaturne karnegitske faze: nt-Carn₉, nt-Carn₃, nt-Carn₁, nt-Carn₄, nt-Carn₂ i nt-Carn₆, (Sl. 35 (C)). Uzorci nt-Carn₁, nt-Carn₃, nt-Carn₄, nt-Carn₆ i nt-Carn₉ su na 800 °C predstavljali smeše nisko-temperaturne karnegitske i zeolitske faze (Sl. 25 (A) i (B)), za razliku od uzorka nt-Carn₂ koji je termalnim tretmanom na 800 °C potpuno prekrystalisao u čistu fazu nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 25 (C)). Ovde se takođe može napraviti razlika u stabilnosti faza nt-Carn₂ i nt-Carn₅, dobijenih iz Na-LTA zeolita sintetisanih sa najkraćim vremenom kristalizacije, 150 min (Tabela 3), koji su pokazali najmanju termalnu stabilnost: oba uzorka su termalnim tretmanom na 800 °C formirali nisko-temperaturne karnegitske faze (Sl. 25 (C)). Međutim, daljim termalnim tretmanom utvrđeno je da je opseg temperaturne stabilnosti faze nt-Carn₂ širi u poređenu sa opsegom temperaturne stabilnosti faze nt-Carn₅ (Sl. 35 (C) i (B),

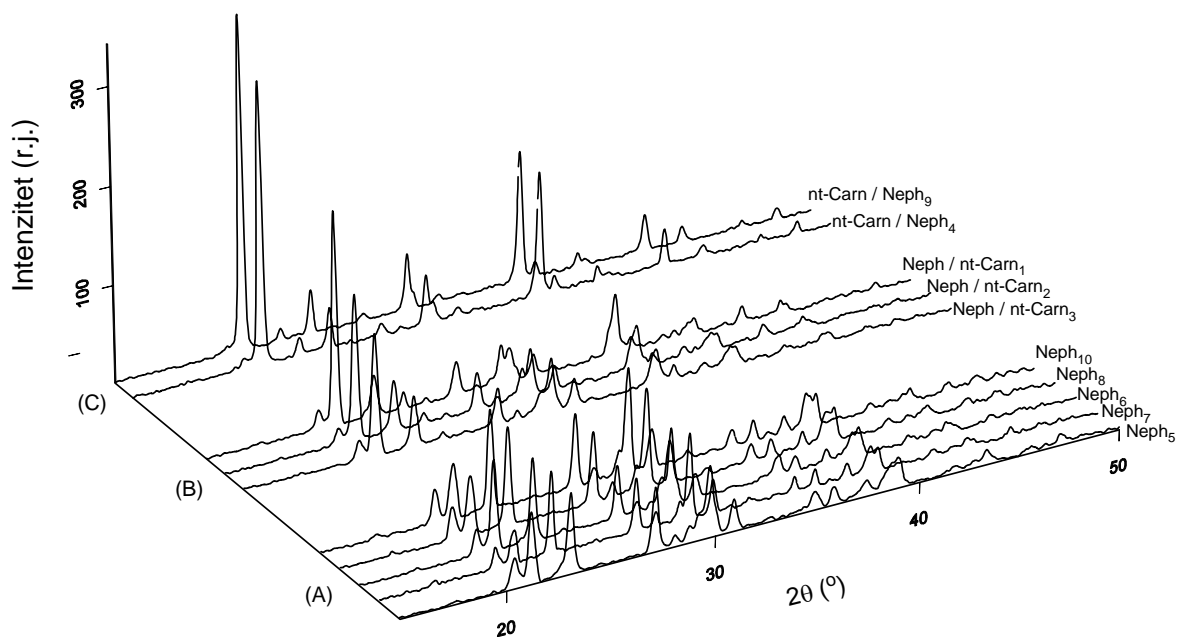
respektivno). Rendgenski difraktogrami faza dobijenih daljim termalnim tretmanom na 900 °C, prikazani su na slici 36.



Slika 36. XRPD dijagrami faza dobijenih u procesu TIT laboratorijski-sintetisanih uzoraka Na-LTA_n zeolita, nakon zagrevanja na 900 °C, 1h. (A) kristalne faze nefelinskog tipa (Neph_n); (B) smeše kristalnih faza nisko-temperaturnog karnegita i nefelina (nt-Carn/Neph_n); (C) čiste kristalne faze nisko-temperaturnog karnegita (nt-Carn_n).

Daljim termalnim tretmanom, uzorci koji su na 850 °C predstavljali smeše: nt-Carn/Neph₈ i nt-Carn/Neph₁₀ (Sl. 35 (B)), potpuno su transformisani u nefelinske faze, Neph₈ i Neph₁₀, respektivno, na 900 °C (Sl. 36 (A)). Uzorak nt-Carn/Neph₅ koji je na 850 °C predstavljao smešu sa malim sadržajem faze nefelinskog tipa (Sl. 35 (B)), žarenjem na 900 °C zadržao je značajnu količinu nt-Carn₅ faze (Sl. 36 (B)). U uzorcima koji su nakon termalnog tretmana na 850 °C predstavljali čiste faze nisko-temperaturnog karnegita: nt-Carn₉, nt-Carn₃, nt-Carn₁, nt-Carn₄, nt-Carn₂ i nt-Carn₆, (Sl. 35 (C)), daljim termalnim tretmanom detektuje se početak transformacije u nefelinske faze, pa ovi uzorci na 900 °C predstavljaju smeše:

nt-Carn/Neph₂, nt-Carn/Neph₁, nt-Carn/Neph₃ i nt-Carn/Neph₆, (Sl. 36 (B)), osim dva uzorka nt-Carn₄ i nt-Carn₉, koji su i nakon termalnog tretmana na 900 °C u potpunosti zadržali nisko-temperaturnu karnegitsku strukturu (Sl. 36 (C)).

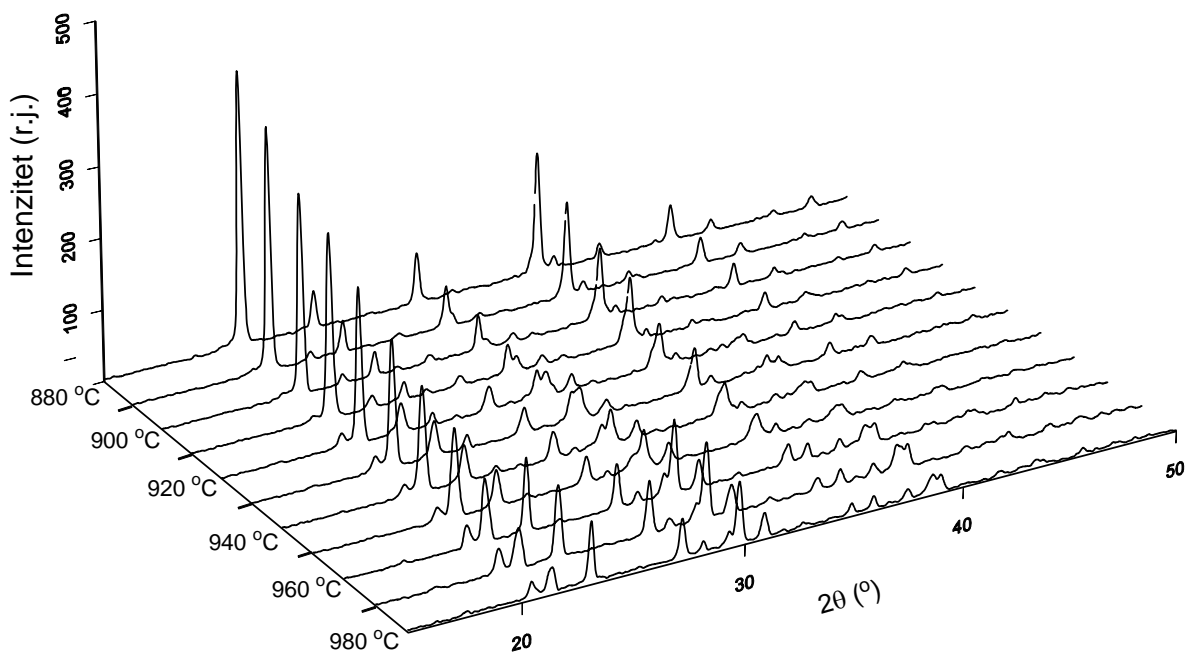


Slika 37. XRPD dijagrami faza dobijenih u procesu TIT laboratorijski-sintetisanih uzoraka Na-LTA_n zeolita, nakon zagrevanja na 950 °C, 1h. (A) kristalne faze nefelinskog tipa (Neph); (B) smeše kristalnih faza nisko-temperaturnih karnegita i nefelina sa visokim sadržajem nefelina (Neph/nt-Carn_n); (C) smeše kristalnih faza nisko-temperaturnih karnegita i nefelina sa niskim sadržajem nefelina (nt-Carn/Neph_n).

Na slici 37 prikazani su rendgenski difraktogrami faza formiranih nakon termalnog tretmana na temperaturi 950 °C, 1 h. Deo uzoraka koji je na 900 °C predstavljao smeše nisko-temperaturnog karnegita i nefelina, nt-Carn/Neph₅ i nt-Carn/Neph₆ (Sl. 36 (B)), je daljim termalnim tretmanom na 950 °C potpuno prekrystalisao u nefelinski tip strukture, Neph₅ i Neph₆ (Sl. 37 (A)), respektivno, dok je u uzorcima nt-Carn/Neph₁, nt-Carn/Neph₂ i nt-Carn/Neph₃ (Sl. 36 (B)), nisko-temperaturna karnegitska faza zaostala i nakon

termalnog tretmana na 950 °C (Sl. 37 (B)). Ove smeše su na slici označene kao Neph/nt-Carn_n što ukazuje na veći sadržaj nefelinske faze u odnosu na fazu nisko-temperaturnog karnegita u smeši. Dva uzorka koja su na 900 °C predstavljala čiste nisko-temperaturne karnegitske faze, nt-Carn₄ i nt-Carn₉ (Sl. 36 (C)), su i nakon termalnog tretmana na 950 °C zadržali dominantan udeo strukture nisko-temperaturnog karnegita u smeši nt-Carn/Neph. U diskutovanim uzorcima, nt-Carn/Neph₄ i nt-Carn/Neph₉, detektuje se tek početak kristalizacije faze nefelinskog strukturnog tipa (Sl. 37 (C)).

Različita stabilnost nt-Carn_n faza i različiti temperaturni intervali transformacije u Neph_n su posledica razlike u početnoj stehiometriji Na-LTA_n zeolitskog prekursora. Daljim termalnim tretmanom, svi laboratorijski-sintetisani uzorci transformisani su u kristalne faze nefelinskog tipa do temperature 1000 °C.

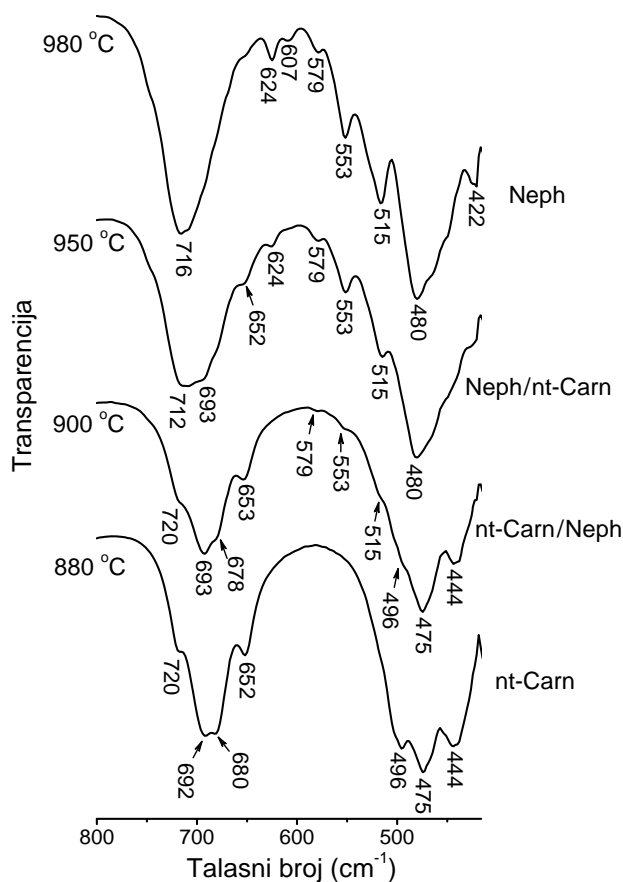


Slika 38. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT nt-Carn₃ u Neph₃, u intervalu temperatura između 880 i 980 °C.

Slika 38 pokazuje tok TIT nisko-temperaturnog karnegita nt-Carn₃ u nefelinski tip strukture Neph₃. XRPD dijagrami su snimljeni na svakih 10 °C u intervalu temperatura od 880 do 980 °C. Unutar regiona u kojem se odigrava fazni prelaz, detektuje se koegzistencija oba polimorfa. Transformacija nt-Carn₃ u Neph₃ počinje nakon zagrevanja na temperaturi 890 °C 1 čas; na odgovarajućem difraktogramu detektuje se tek početak kristalizacije nefelinske faze. Sa povećanjem temperature, udeo nisko-temperaturne karnegitske faze u smeši opada na račun porasta nefelinske faze. Na 980 °C formirana je faza nefelinskog tipa Neph₃.

Poređenjem IR spektara faza nisko-temperaturnog karnegita i nefelina može se steći dublji uvid u promene u uređenju mreže, prstenova i TO₄ tetradara koje se dešavaju u toku procesa nt-Carn → Neph polimorfne transformacije. Mehanizam transformacije, prikazan na primeru uzorka nt-Carn₃, dat je na slici 39. U spektru nisko-temperaturnog karnegita, na 880 °C, mogu se uočiti dobro definisane trake srednjeg intenziteta na 444, 475, 496 cm⁻¹, koje odgovaraju ljuljajućim vibracijama, kao i trake na 652 680, 692, 720 cm⁻¹, koje potiču od savijajućih vibracija. Na temperaturi 900 °C detektuje se grupa ramena na talasnim brojevima 515, 553 i 579 cm⁻¹, koja ukazuje na početak kristalizacije nefelinskog tipa strukture. Nakon termalnog tretmana na 950 °C, broj traka u regionu 500 – 650 cm⁻¹ raste i one postaju bolje definisane, a prisustvo traka na 652 i 693 cm⁻¹ ukazuje na još uvek prisutne relikte faze nisko-temperaturnog karnegita. Sa daljim povećanjem temperature na 980 °C, struktura nefelinskog tipa se uređuje na šta ukazuju i trake na 480 i 716 cm⁻¹, koje se sužavaju, a njihov intenzitet raste.

IR spektri struktura nisko-temperaturnog karnegita i nefelina su, generalno gledano, slični. Sastoje se iz dve grupe traka na ~ 480 (ljuljajuće vibracije) i 690 cm⁻¹ (savijajuće vibracije), koje potiču od unutrašnjih vibracija T-O-T mostova. Promene koje se detektuju u IR spektrima tokom polimorfne transformacije potiču od razlike u mrežnom uređenju šestočlanih prstenova i njihovoj simetriji.



Slika 39. IR spektri faza formiranih u procesu TIT nt-Carn_3 u Neph_3 , u temperaturnom intervalu 880–980 °C.

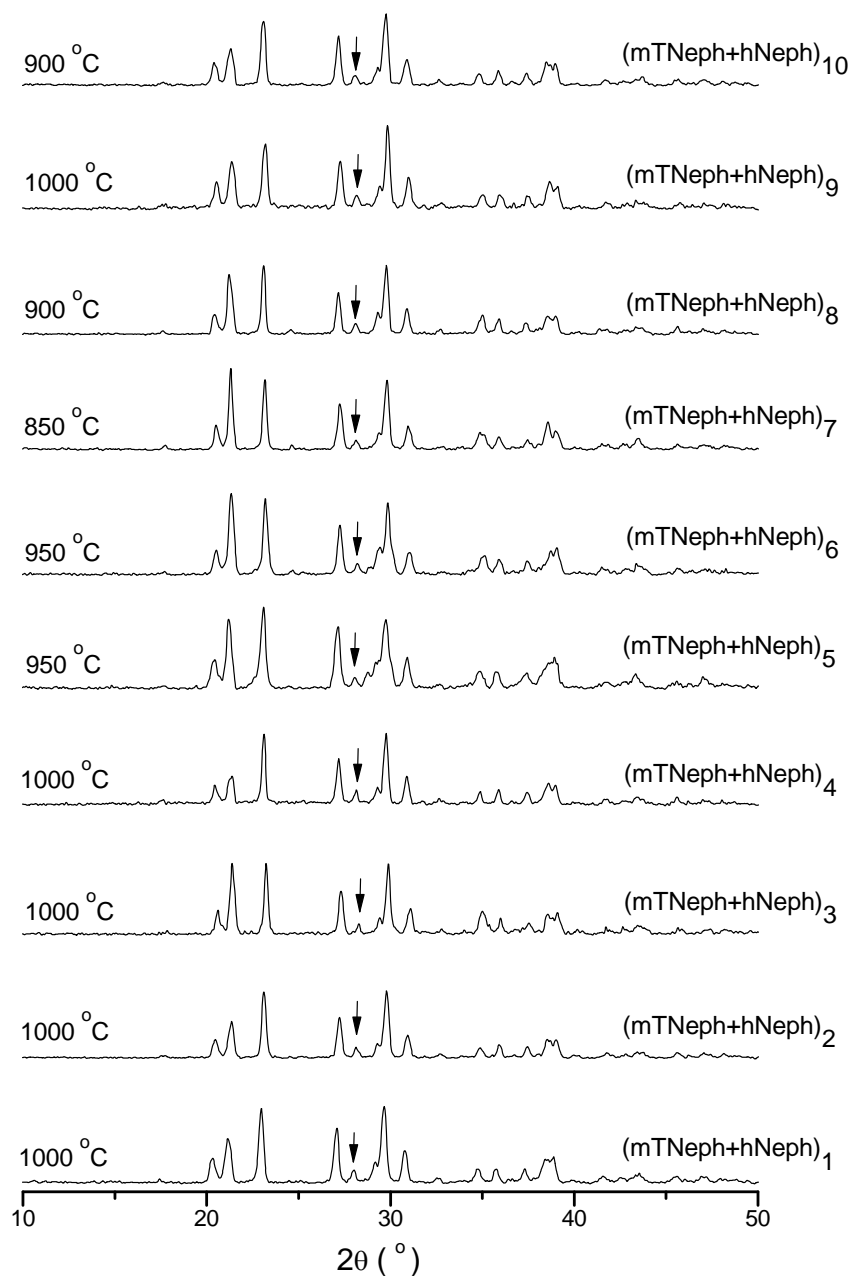
Faze nisko-temperaturnog karnegita i nefelina imaju istu kristalohemijsku formulu NaAlSiO_4 . Tetraedarske izgrađivačke jedinice TO_4 su raspoređene u strukturu jednostrukih šestočanih prstenova koji su povezani u dva različita tipa topologije: kristobalitski („ABCABC...” u slučaju karnegita) i tridimitski tip topologije („ABABAB...” u slučaju nefelina). Prstenovi u nisko-temperaturnom karnegitu imaju eliptične deformacije, dok su za strukturu nefelina karakteristične eliptične i ditrigonalne deformacije prstenova. Kao što je poznato iz literature, visoko-simetrične strukture prstenova čine da trake postaju IR-neaktivne, dok prisustvo nekoliko širokih traka u regionu pseudo-rešetke, ukazuje na deformaciju prstenova [166, 169]. Trake u IR spektru nefelina Neph_3 na talasnim brojevima 553, 579, 607 i 624 cm^{-1} potiču od prisustva visoko-deformisanih šestočanih prstenova u

nefelinskoj strukturi [166]. Za nefelinski tip strukture karakteristična je i pojava trake na 515 cm^{-1} koja je posledica uticaja deformacije prstenova na savijajuće T-O-T vibracije. Trake karakteristične za strukturu nt-Carn₃, a kojih nema u IR spektru Neph₃, pojavljuju se na 496 i 652 cm^{-1} . Traka na 496 cm^{-1} može da se pridruži ljuljajućim vibracijama ali može se reći i da je njena pojava posledica deformacije prstenova. Ova traka ne postoji u spektrima nefelinskih struktura.

5.3.4.1 TIT nisko-temperaturnog karnegita u smešu monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina

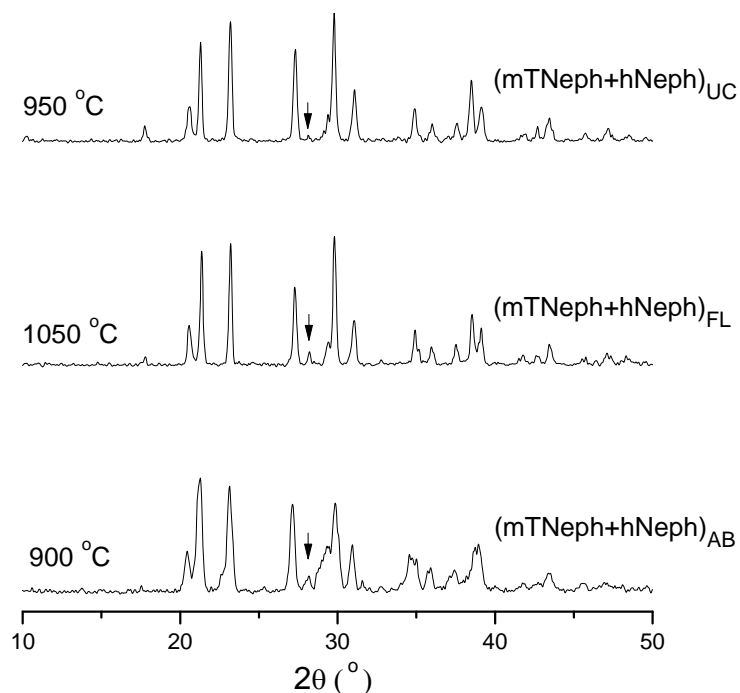
U slučaju nefelinskih faza, različite distorzije šestočlanih prstenova, kao i različit raspored slojeva uzrokuju raznovrsne nefelinske strukture različite simetrije. Poznato je da šestočlani prstenovi u nefelinu mogu biti ditrigonalnog i eliptičnog oblika. Svaki sloj u osnovnom heksagonalnom nefelinu sadrži oba tipa prstena, pri čemu je odnos eliptičnih prema ditrigonalnim 3:1, respektivno, dok je struktura monokliničnog trinefelina sastavljena iz dva sloja karakteristična za osnovni heksagonalni nefelin, koja sadrže eliptične i ditrigonalne prstenove, i sloja između njih koji je sastavljen iz isključivo eliptičnih prstenova.

Analizom XRPD dijagrama diskutovanih nefelinskih struktura koje su formirane u procesu termalne transformacije laboratorijski-sintetisanih Na-LTA_n ($n = 1 - 10$) zeolita (Sl. 34 - 37), utvrđeno je formiranje smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (mTNeph+hNeph)_n u slučaju svih uzoraka. XRPD dijagrami diskutovanih nefelinskih faza prikazani su na slici 40. Karakteristična refleksija koja ukazuje na prisustvo faze monokliničnog trinefelina označena je strelicom.



Slika 40. XRPD dijagrami smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, formiranih u procesu TIT laboratorijski-sintetisanih zeolita Na-LTA_n (n = 1 - 10), u temperaturnom intervalu 850–1000 °C. Karakteristična refleksija koja ukazuje na prisustvo faze monokliničnog trinefelina označena je strelicom.

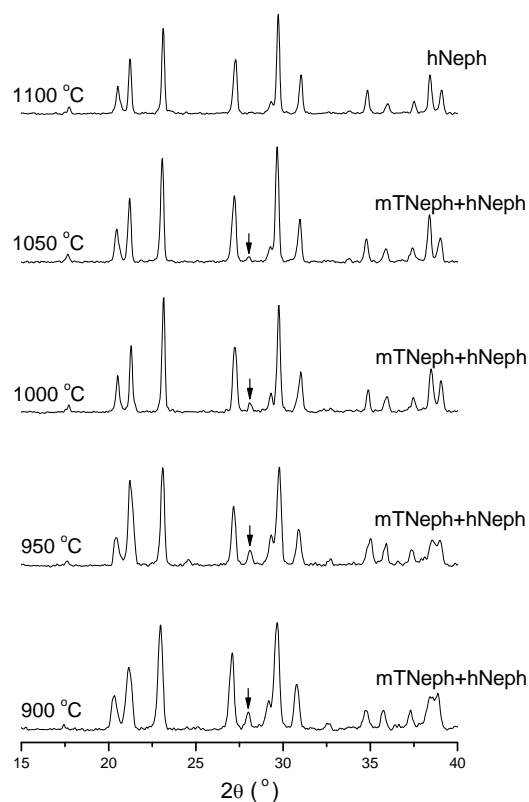
Na slici 41 su dati XRPD dijagrami nefelinskih faza formiranih u procesu TIT komercijalnih uzoraka zeolita Na-LTA_{AB}, Na-LTA_{FL} i Na-LTA_{UC} (Sl. 34). Analizom XRPD dijagrama diskutovanih nefelinskih faza takođe je utvrđeno formiranje smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina u slučaju sva tri komercijalna uzorka. Refleksija karakteristična za kristalnu strukturu monokliničnog trinefelina, na slici 41 označena strelicom, detektuje se u sva tri uzorka, pri čemu je intenzitet diskutovane refleksije veći u uzorcima smeša (mTNeph+hNeph)_{AB} i (mTNeph+hNeph)_{FL}. Slabiji intenzitet diskutovane refleksije na difraktogramu uzorka (mTNeph+hNeph)_{UC} ukazuje na manji udeo monoklinične trinefelinske faze ovom uzorku.



Slika 41. XRPD dijagrami smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, formiranih u procesu TIT komercijalnih uzoraka zeolita Na-LTA_{AB}, Na-LTA_{FL} i Na-LTA_{UC}, u temperaturnom intervalu 900–1050 °C. Karakteristična refleksija koja ukazuje na prisustvo faze monokliničnog trinefelina označena je strelicom.

5.3.4.2 TIT monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin

Daljim termalnim tretmanom, u svim uzorcima smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina detektovano je opadanje intenziteta refleksije karakteristične za fazu monokliničnog trinefelina. Proces konverzije je u svim uzorcima završen do temperature 1100 °C, kada je monoklinična trinefelinska komponenta smeše u potpunosti transformisana u osnovni heksagonalni nefelin, pri čemu je formirana čista kristalna faza osnovnog heksagonalnog nefelina. Proces TIT monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin, prikazan na primeru $(mTNeph+hNeph)_3 \rightarrow hNeph_3$, dat je na slici 42.



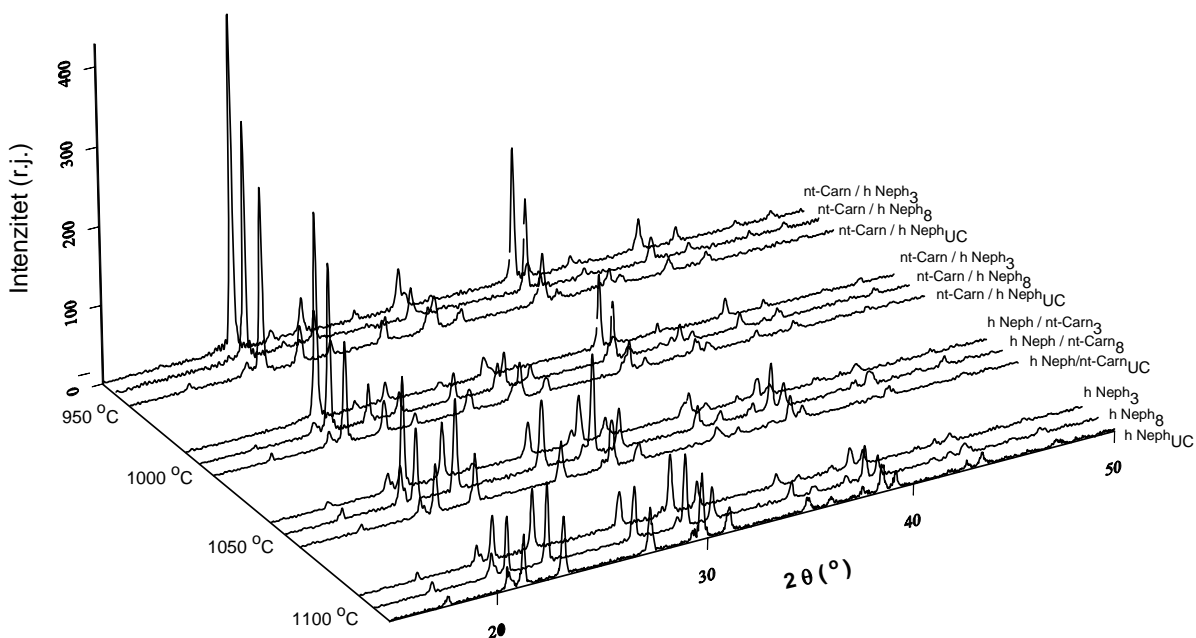
Slika 42. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT monokliničnog trinefelina u osnovni heksagonalni nefelin, $(mTNeph+hNeph)_3 \rightarrow hNeph_3$, u intervalu temperatura između 900 i 1100 °C. Karakteristična refleksija koja ukazuje na prisustvo faze monokliničnog trinefelina označena je strelicom.

5.3.4.3 TIT nisko-temperaturnog karnegita u osnovni heksagonalni nefelin

Uticaj Na i Al inkluzija se ogleda i na primeru polimorfne fazne transformacije nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfne tipove. Različita stabilnost nisko-temperaturnih karnegitskih faza kao i različite temperature fazne transformacije nt-Carn \rightarrow Neph (Sl. 34 - 37) su bili posledica različite početne stehiometrije Na-LTA zeolitskih prekursora. Nakon refluksovavanja polaznih Na-LTA uzoraka, temperature odigravanja faznog prelaza nt-Carn \rightarrow Neph su znatno promenjene. Svi refluksom tretirani uzorci Na-LTA zeolita pokazali su isti trend u termalnom ponašanju. Na slici 43 prikazani su XRPD dijagrami faza dobijenih u procesu TIT nisko-temperaturnih karnegita u nefelin dva laboratorijski-sintetisana (Na-LTA₃ i Na-LTA₈) i jednog komercijalnog (Na-LTA_{UC}) uzorka zeolitskog prekursora, koji su prethodno podvrgnuti tretmanu refluksovavanja. Na temperaturi 950 °C detektuje se početak transformacije nisko-temperaturnog karnegita u nefelinski tip strukture. Sa daljim porastom temperature sadržaj nefelinske faze u smeši nt-Carn/Neph se povećava do temperature 1100 °C, na kojoj je celokupna količina nisko-temperaturnog karnegita transformisana u nefelinski tip strukture.

Rekonstruktivne fazne transformacije nisko-temperaturnih karnegita u nefelinske strukturne tipove, refluksovanih uzoraka zeolita, su se odigrale na znatno višim temperaturama, u opsegu 950–1100 °C, u poređenju sa uzorcima koji prethodno nisu bili podvrgnuti refleksionom tretmanu za koje je temperaturni opseg transformacije iznosio 800 – 950 °C (Sl. 34 - 37).

Ovde je bitno istaći da u slučaju refluksovanih Na-LTA uzoraka, tokom procesa TIT nt-Carn \rightarrow Neph, refleksija na XRPD dijagramima karakteristična za fazu monokliničnog trinefelina nije detektovana, već su strukture nisko-temperaturnog karnegita direktno transformisane u strukture osnovnog heksagonalnog nefelina. Daljim termalnim tretmanom, struktura osnovnog heksagonalnog nefelina ostaje stabilna do temperature karakteristične za konverziju u fazu visoko-temperaturnog karnegita.



Slika 43. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT nisko-temperaturnih karnegita u nefelin dobijenih iz dva laboratorijski-sintetisana (Na-LTA_3 i Na-LTA_8) i jednog komercijalnog ($\text{Na-LTA}_{\text{FL}}$) uzorka zeolitskog prekursora koji su prethodno podvrgnuti tretmanu refluksovanja.

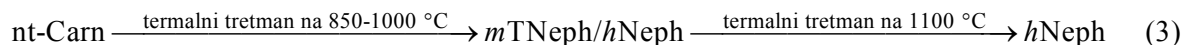
5.3.4.4 Uticaj Na i Al inkluzija na TIT nisko-temperaturnog karnegita u nefelinske polimorfe

U poglavljima 5.3.4.1 - 5.3.4.3 pokazan je uticaj stehiometrije Na-LTA zeolita na stabilnost faza nisko-temperaturnog karnegita i mehanizam polimorfne transformacije $\text{nt-Carn} \rightarrow \text{Neph}$. Nisko-temperaturni karnegiti nastali iz refluksovanih Na-LTA uzoraka, za koje je postignuta idealna stehiometrija, pokazali su veće termalne stabilnosti u odnosu na odgovarajuće faze nisko-temperaturnog karnegita dobijene iz početno sintetisanih zeolita čija je stehiometrija odstupala od idealne. Evidentno je da Na i Al inkluzione vrste, utiču na smanjenje termalne stabilnosti formiranih faza nisko-temperaturnog karnegita i ubrzavaju polimorfnu transformaciju u nefelinski tip strukture. Ispitivanjem uticaja ovih vrsta na mehanizam polimorfne transformacije $\text{nt-Carn} \rightarrow \text{Neph}$, utvrđeni su uslovi formiranja

različitih tipova nefelinskih faza. Usled postojanja velikog broja nefelinskih polimorfa različite simetrije, mehanizam polimorfne transformacije nt-Carn \rightarrow Neph pri kojoj dolazi do promena u slaganju slojeva šestočlanih prstenova, kao i deformacije samih prstenova, nije u potpunosti razjašnjen u literaturi. Na osnovu rezultata izloženim u poglavljima 5.3.4.1 - 5.3.4.3, evidentno je da je formiranje monokliničnog trinefelina bilo uslovljeno Na i Al van-mrežnim vrstama inkludovanim unutar zeolitskih kaveza.

Imajući na umu dobijene rezultate i razmatranja, dva diskutovana mehanizma konverzije nt-Carn \rightarrow Neph se mogu predstaviti različitim shemama:

U prisustvu Na i Al inkluzija:

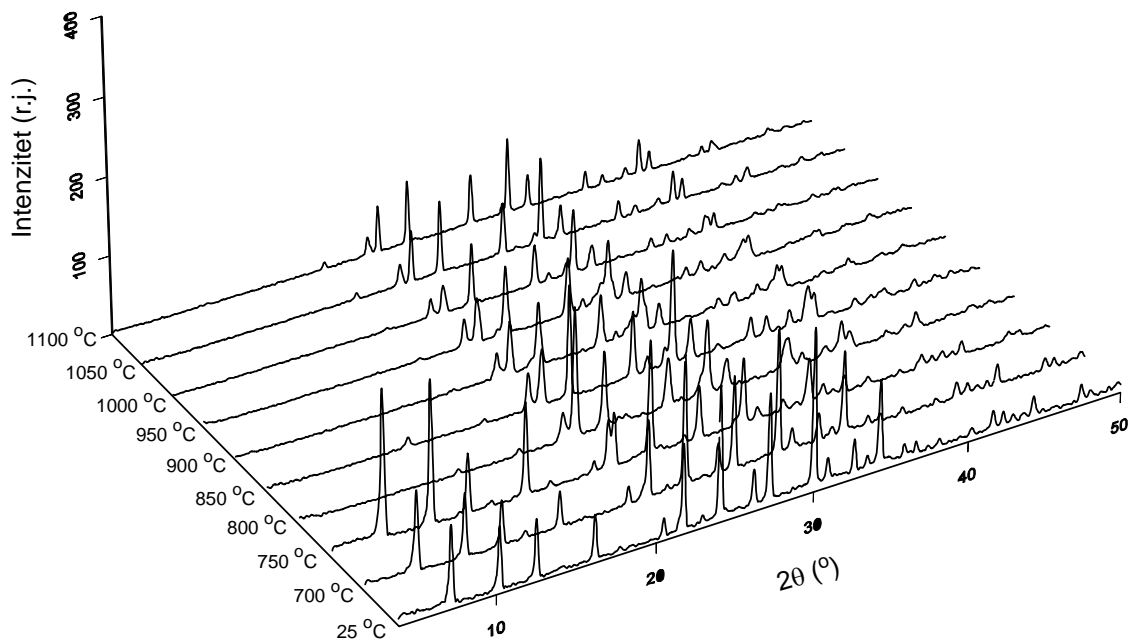


U slučaju idealne Na-LTA stehiometrije:



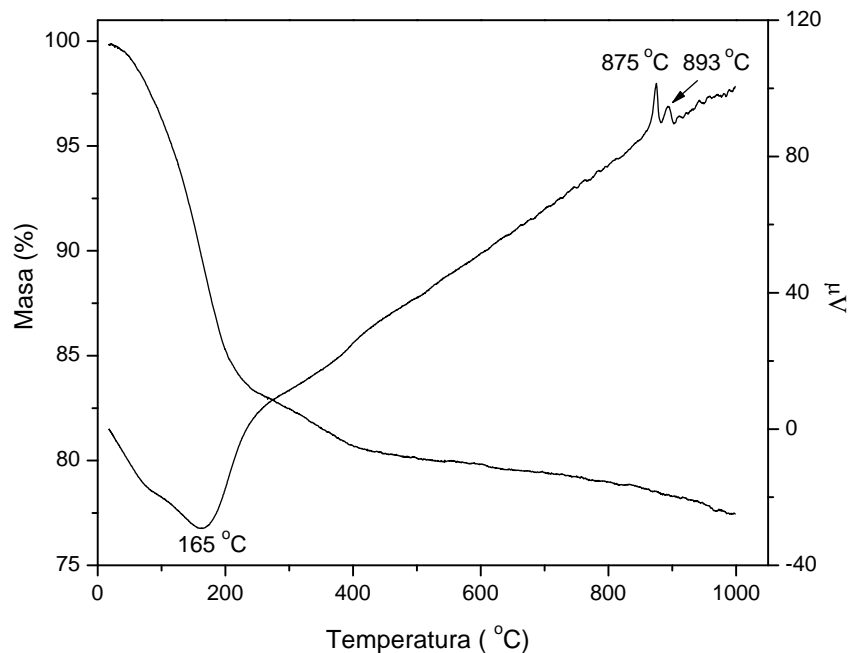
5.3.5 TIT Na-LTA zeolita u nefelinski („ABABAB...”) tip strukture

Na slici 44 su prikazani XRPD dijagrami polaznog zeolita Na-LTA₁₁ i faza formiranih tokom termalnog tretmana u opsegu temperatura 25 – 1100 °C. Uzorak zeolita Na-LTA₁₁ sintetisan u višku Si (Si/Al = 2.05, Tabela 4), pokazao je znatno različit tok termalnih transformacija u odnosu na utvrđeni: Na-LTA → nt-Carn → Neph. Transformacija, kao u slučaju uzoraka Na-LTA₁₋₁₀, izgleda kao topotaktička [24], međutim formiranje faze nisko-temperaturnog karnegita nije detektovano. Proces transformacije počinje na 750 °C, kada se na difraktogramu detektuje početak transformacije LTA mreže. Daljim termalnim tretmanom, na 800 °C detektuju se refleksije karakteristične za nefelinske tipove polimorfa. Na 950 °C, formirana je smeša monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina. Daljim termalnim tretmanom, detektuje se postepeno smanjenje udela monokliničnog trinefelina u smeši, do temperature od 1000 °C, kada je celokupna količina monokliničnog trinefelina transformisana u osnovni heksagonalni nefelin.



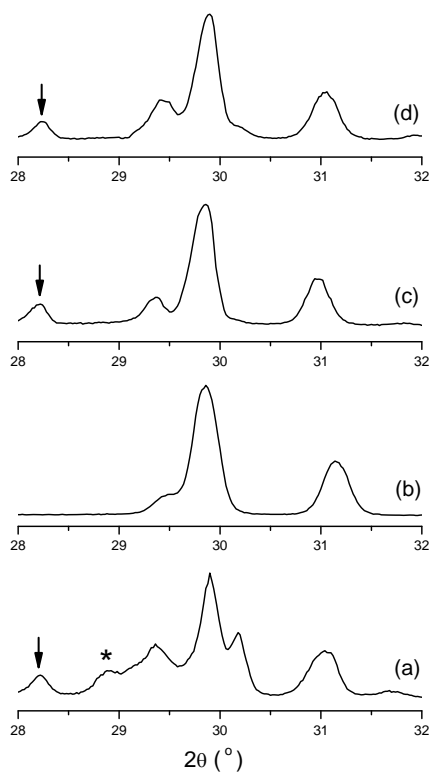
Slika 44. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT Na-LTA₁₁ u hNeph₁₁ u temperaturnom intervalu 25 – 1000 °C.

DSC/TG krive dehidracije i rekonstruktivnih faznih transformacija uzorka Na-LTA₁₁, tokom zagrevanja u temperaturnom intervalu 25 – 1000 °C, date su na slici 45. Ukupan gubitak mase iznosi ~22 % i odgovara postepenoj evoluciji vode. DSC kriva se sastoji iz dva dobro definisana egzotermna pika na 875 i 893 °C, koji odgovaraju formiranju visoko-temperaturnih NaAlSiO₄ formi.



Slika 45. DSC/TG dijagrami evolucije H₂O i rekonstruktivnih faznih transformacija tokom zagrevanja Na-LTA₁₁ u temperaturnom intervalu 25 - 1000 °C.

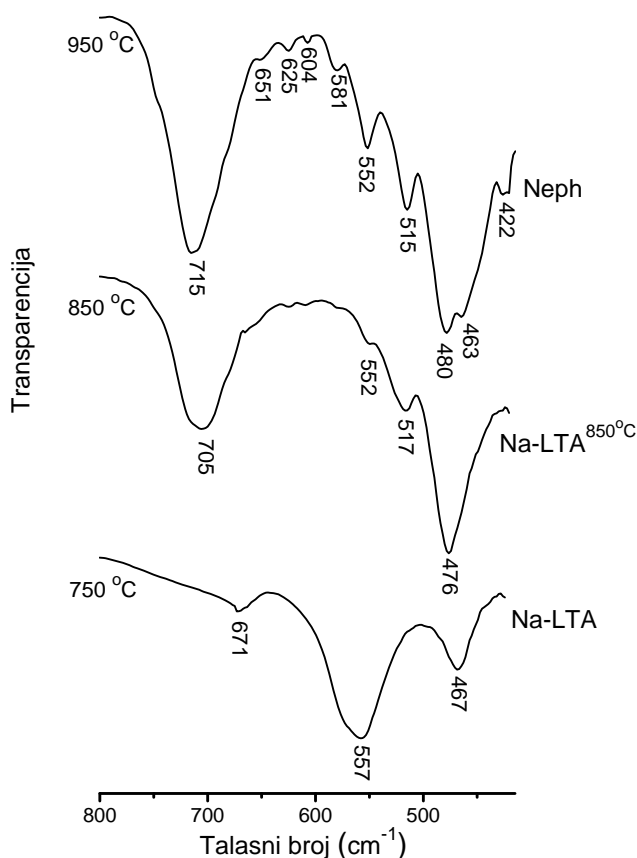
Ovde je bitno istaći da visoko-temperaturne forme dobijene termalnim tretmanom zeolita Na-LTA₁₁ u temperaturnom intervalu 800 – 900 °C (Sl. 44), nisu mogle biti identifikovane na osnovu rendgenskih difraktograma poznatih faza popunjenih derivata tridimita [32 -48]. Na rendgenskim difraktogramima diskutovanih uzoraka detektuju se refleksije karakteristične za faze monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, međutim razlika u odnosu na pomenute nefelinske faze se može uočiti analizom ugaonog intervala 28-32° 2θ, prikazanog na slici 46.



Slika 46. Poređenje ugaonog opsega 28-32° 2θ na XRPD dijagramima NaAlSiO₄ faza: (a) Na-LTA₁₁^{850 °C}, (b) osnovni heksagonalni nefelin, (c) smeša monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina i (d) smeša nisko-temperaturnog karnegita, monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina. Strelice označavaju prisustvo monokliničnog trinefelina, dok je zvezdicom obeležena refleksija jedinstvena za uzorak Na-LTA₁₁^{850 °C}.

XRPD dijagram faze dobijene termalnom konverzijom uzorka Na-LTA₁₁ na 850 °C (Na-LTA₁₁^{850 °C}) dat je na slici 46 (a), dok su XRPD dijagrami osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 46 (b)) i smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 46 (c)), dobijeni termalnom konverzijom uzorka Na-LTA₁₁ na 1100 i 950 °C, respektivno, dati radi poređenja. Takođe, da bi se eliminisala mogućnost da uzorak Na-LTA₁₁^{850 °C} možda predstavlja smešu različitih popunjenih derivata kristobalita i tridimita (tj. smešu nisko-temperaturnog karnegita, monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina) koji su uobičajeni produkti termalne transformacije Na-LTA, napravljena je smeša ovih faza, čiji je XRPD dijagram prikazan na slici 46 (d). U ugaonom

intervalu $28-32^\circ 2\theta$ rendgenskog difraktograma uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$, detektuje se serija od nekoliko refleksija. Pik označen zvezdicom ($2\theta = 28.9^\circ$, $d = 3.09 \text{ \AA}$) na slici 46 (a) je jedinstven za difraktogram diskutovanog uzorka i nije detektovan u difraktogramima osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 46 (b)) i smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 46 (c)), kao ni u difraktogramu smeše nisko-temperaturnog karnegita, monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 46 (d)). Faza $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ nije dalje ispitivana sa kristalografskog stanovišta i biće predmet daljeg istraživanja.



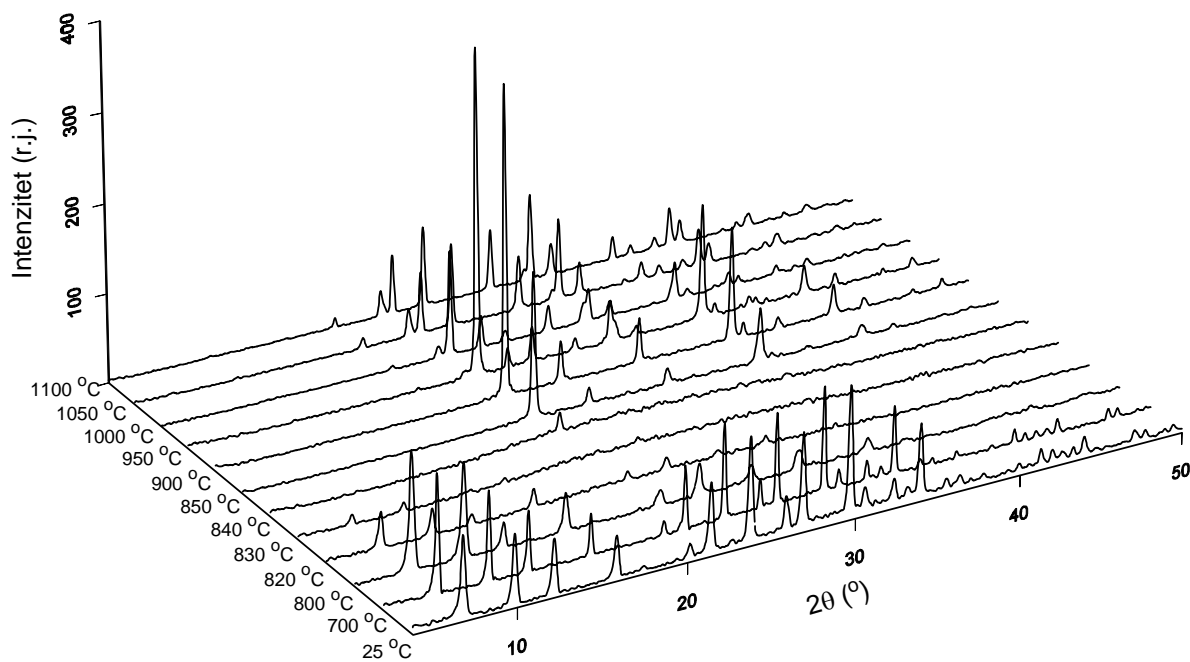
Slika 47. IR spektri faza formiranih u procesu TIT Na-LTA_{11} u Neph_{11} , u temperaturnom intervalu 750 - 950 °C.

IR spektri prikazani na slici 47 pokazuju evoluciju prstenova tokom diskutovanog procesa transformacije Na-LTA₁₁ u nefelinski tip strukture, u temperaturnom intervalu 750–950 °C. U spektru zeolita Na-LTA₁₁, čija je struktura još uvek stabilna na 750 °C, detektuje se traka na 557 cm⁻¹ karakteristična za vibraciju D4R jedinica. Daljim termalnim tretmanom, na temperaturi 850 °C, uočavaju se promene u mrežnom uređenju prstenova. U spektru faze Na-LTA₁₁^{850 °C}, pojavljuju se trake na ~480 i 700 cm⁻¹, karakteristične za ljuljajuće i savijajuće unutrašnje vibracije T-O-T mostova u strukturama karnegita i nefelina, kao i traka na 517 cm⁻¹ koja je karakteristična za nefelinski („ABABAB...”) tip strukture, a posledica je uticaja deformacije prstenova na savijajuće T-O-T vibracije. Trake u intervalu talasnih brojeva 550 – 650 cm⁻¹, karakteristične za visoko-deformisane šestočlane prstenove u strukturi nefelina, nisu dobro definisane u spektru uzorka Na-LTA₁₁^{850 °C}. Daljim termalnim tretmanom, na 950 °C, trake u diskutovanom intervalu talasnih brojeva postaju uže i bolje definisane, a IR spektar ima obilike karakterističan za strukturu nefelina.

Specifičan tok TIT uzorka Na-LTA₁₁ u odnosu na prethodno diskutovane uzorke Na-LTA_n (n = 1 - 10) (Sl. 25 i 26) je posledica različitog Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ odnosa u datim uzorcima. U cilju uklanjanja inkluzionih Si i Na vrsta, uzorak Na-LTA₁₁ je tretiran postupkom refluksovanja opisanom u eksperimentalnom delu (Poglavlje 4.1). Hemijskom analizom filtrata i EDS analizom refluks tretiranog uzorka zeolita Na-LTA₁₁, utvrđeno je da su inkluzione vrste uklonjene postupkom refluksovanja (Tabela 5, Poglavlje 5.1). Refluksovani uzorak (*r*-Na-LTA₁₁) je termalno tretiran pod istim uslovima kao i polazni Na-LTA₁₁ uzorak koji je sadržavao višak Si i Na. XRPD dijagrami refluks tretiranog *r*-Na-LTA₁₁ i faza formiranih tokom termalnog tretmana u opsegu temperatura 25 – 1100 °C, dati su na slici 48.

XRPD analizom je utvrđeno da tretman refluksovanja nije uzrokovao dodatnu amorfizaciju ili neke strukturne promene u refluksovanom *r*-Na-LTA₁₁ zeolitu, slika 48 (25 °C). Sa povećanjem temperature, količina Na-LTA zeolita je opadala do potpunog kolapsa na 830 °C. Strukturni kolaps zeolita je praćen formiranjem amorfne faze. Daljim termalnim tretmanom, na 840 °C detektuje se početak kristalizacije nisko-temperaturnog karnegita iz amorfne NaAlSiO₄ supstance. Faza nisko-temperaturnog karnegita je stabilna do

temperature 950 °C, na kojoj je detektovan početak transformacije u osnovni heksagonalni nefelin.



Slika 48. XRPD dijagrami faza formiranih u procesu TIT refluks tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ u $h\text{Neph}_{11}$, u temperaturnom intervalu 25 – 1100 °C.

5.3.5.1 Uticaj Na i Si inkluzija na TIT Na-LTA

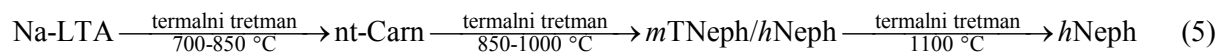
XRPD i IR ispitivanjima (Sl. 44 - 47) utvrđeno je da Na i Si inkluzije uslovljavaju direktnu konverziju LTA mreže u strukturu „ABABAB...” tipa topologije, pri čemu faza nisko-temperaturnog karnegita, koja je uobičajeni produkt termalne konverzije Na-LTA u temperaturnom intervalu 750–850 °C (Sl. 24 - 28), nije detektovana. Iako formirana struktura nije kristalografski identifikovana, na osnovu karakterističnih traka u IR spektru u oblasti 500 – 600 cm⁻¹ (Sl. 47) koje ukazuju na deformaciju šestočlanih prstenova i refleksija na XRPD dijagramu, pretpostavljeno je da pripada nefelinskoj familiji struktura.

Ovde je moguće napraviti poređenje uticaja Na-Al i Na-Si inkluzija na mehanizam TIT Na-LTA zeolita. U oba slučaja utvrđeno je da prisustvo inkluzija destabilizuje Na-LTA mrežu, izazivajući raskidanje veza u D4R jedinicama i brzu transformaciju u slojevite strukture popunjenih derivata kristobalita i tridimita koje su sastavljene iz isključivo šestočlanih prstenova. Usled izuzetno brze transformacije, kolaps LTA mreže u stabilnu amorfnu fazu, nije mogao biti detektovan. Međutim razlika u mehanizmu transformacije koju uslovljavaju Na-Al i Na-Si inkluzije potiče od načina slaganja slojeva šestočlanih prstenova, tj. „ABCABC...” u prisustvu Na-Al inkluzija, pri čemu se formira struktura nisko-temperaturnog karnegita i „ABABAB...” u prisustvu Na-Si inkluzija, formirajući nefelinski tip strukture.

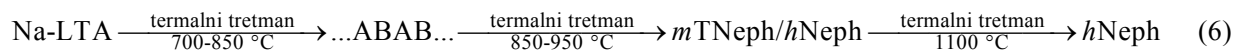
Poređenjem toka TIT refleksovanog uzorka *r*-Na-LTA₁₁ (Sl. 48) sa tokovima TIT refleksovanih uzoraka *r*-Na-LTA₁₋₁₀ (Sl. 30, 31, 43) utvrđen je isti trend u ponašanju. Kolaps LTA mreže praćen je formiranjem amorfne faze iz koje, daljim termalnim tretmanom, kristališe faza nisko-temperaturnog karnegita. Na višim temperaturama, nisko-temperaturni karnegit se polimorfno transformiše u osnovni heksagonalni nefelin. Formiranje monokliničnog trinefelina nije detektovano ni u jednom refluks-tretiranom uzorku Na-LTA₁₋₁₁. Evidentno je da je formiranje monokliničnog trinefelina posledica odstupanja stehiometrije Na-LTA zeolitskih prekursora od teorijske vrednosti, bilo da je zeolit sadržavao Na-Al ili Na-Si inkluzije.

Sumirajući dobijene rezultate, uticaj Na, Al i Si inkluzija na TIT Na-LTA zeolita, u temperaturnom opsegu 25 – 1100 °C, moguće je predstaviti sledećim šemama:

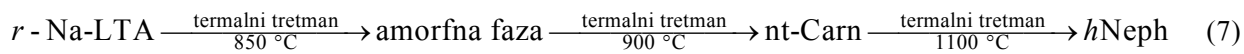
- U prisustvu Na-Al inkluzija:



- U prisustvu Na-Si inkluzija:



- U slučaju idealne Na-LTA stehiometrije:



5.4. Ispitivanje uređenja sintetisanih karnegitskih i nefelinskih faza

5.4.1 Ispitivanje uređenja prstenova karnegitskih i nefelinskih faza

Uređenje na srednjem dometu visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 faza formiranih u procesu termalne konvezijske zeolita Na-LTA_{11} (Sl. 44 i 46), koji je sadržavao višak natrijuma i silicijuma ($1.05\text{Na}_2\text{O} : 1.00\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.05\text{SiO}_2$, Tabela 5), ispitivano je metodom ramanske spektroskopije. Iz literature je poznato da postoji veza između strukture TO_4 prstenova u kristalnim silikatima i frekvencija $\nu_s(\text{T-O-T})$ traka u ramanskom spektru [209, 214].

Na slici 49 (a - e) upoređeni su ramanski spektri faza dobijenih termalnom konverzijom polaznog Na-LTA_{11} (Sl. 44) i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ (Sl. 48) uzorka zeolita. Ramanski spektar nisko-temperaturnog karnegita dobijenog termalnom konverzijom refluks-tretiranog uzorka zeolita $r\text{-Na-LTA}_{11}$ na 900°C je prikazan na slici 49 (a) dok su spektri faza formiranih u procesu TIT polaznog uzorka zeolita Na-LTA_{11} , u temperaturnom intervalu između 850 i 1100°C , prikazani na slikama 49 (b - d). Na slici 49 (e), dat je ramanski spektar smeše nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina. U ramanskim spektrima svih ispitivanih uzoraka detektovane su dominantne trake u spektralnoj oblasti talasnih brojeva $300 - 500\text{ cm}^{-1}$, što je u saglasnosti sa postojanjem isključivo šestočlanih TO_4 prstenova u diskutovanim strukturama. Trake u ovoj oblasti spektra potiču od vibracionih modova koji uključuju simetrično istežanje kiseonikovih atoma u T-O-T vezama, $\nu_s(\text{T-O-T})$ [212, 213, 216, 217]. Varijacije u obliku simetrično-istežućeg moda u prikazanim spektrima potiču od različitih deformacija šestočlanih prstenova u ovim strukturama. Ramanski spektar nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 49 (a)), pokazao je složenu strukturu u oblasti simetrično-istežućih vibracija. Poznato je da je nisko-temperaturni karnegit polimorf niže simetrije u odnosu na visoko-temperaturni karnegit, pa ima deformisanu mrežnu strukturu u poređenju sa strukturom teseralne simetrije njegovog visoko-temperaturnog analoga [20, 23]. U spektru (Sl. 49 (a)) se detektuje serija traka u spektralnoj oblasti talasnih brojeva između 320 i 478 cm^{-1} . Najintenzivnije jasno definisane trake su centrirane na 345 , 370 i 430 cm^{-1} . U slučaju

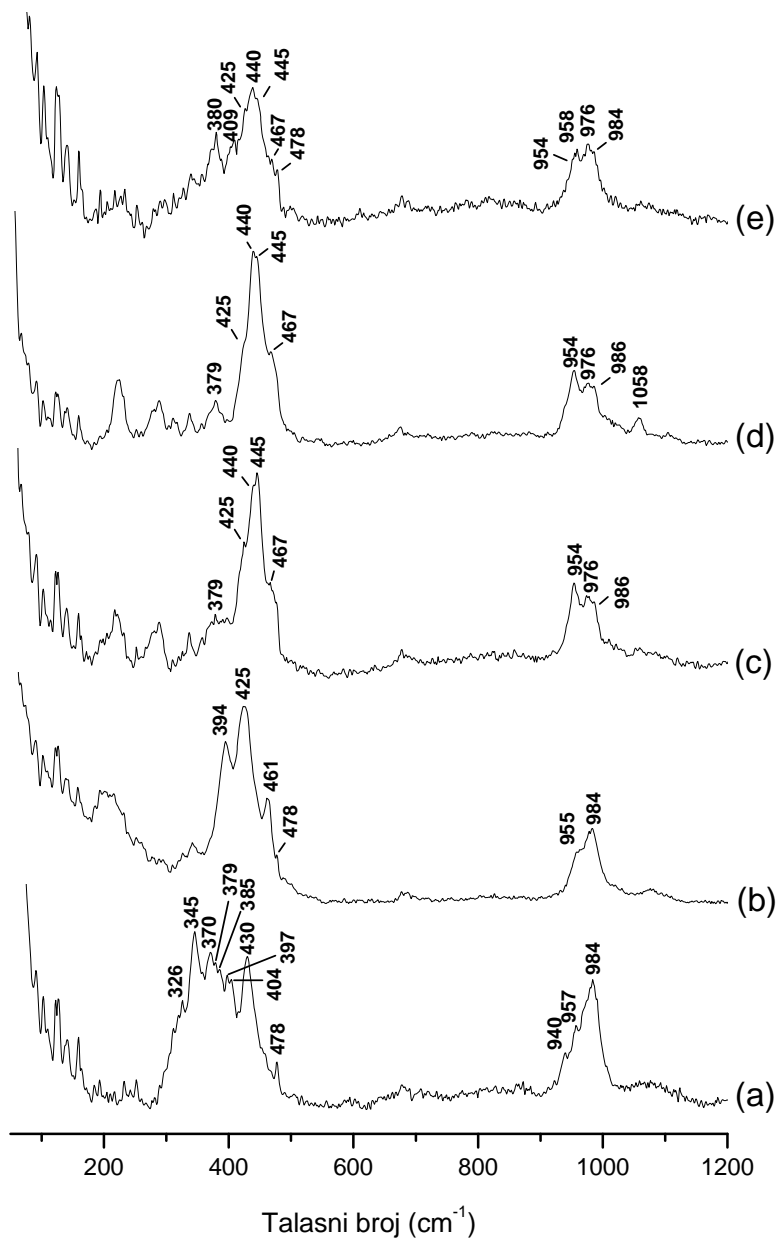
ramanskog spektra osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (b)) dobijenog termalnom konverzijom polaznog uzorka zeolita Na-LTA₁₁ na 1100 °C (Sl. 44), u oblasti simetrično-istežućih modova detektuju se jasno definisane trake na 394, 425 i 461 cm⁻¹, od kojih je najintenzivnija traka na 425 cm⁻¹. Ovo je u dobroj saglasnosti sa prethodno objavljenim ramanskim spektrom prirodnog heksagonalnog nefelina koji je pokazao trake na 399, 427(vs) i 469 cm⁻¹ [217]. Poznato je da šestočlani prstenovi u nefelinu mogu biti ditrigonalnog i eliptičnog oblika. Svaki sloj u osnovnom heksagonalnom nefelinu sadrži oba tipa prstena, pri čemu je odnos eliptičnih prema ditrigonalnim 3:1, respektivno, dok je struktura monokliničnog trinefelina sastavljena iz dva sloja karakteristična za osnovni heksagonalni nefelin, koja sadrže eliptične i ditrigonalne prstenove, i sloja između njih koji je sastavljen iz isključivo eliptičnih prstenova [32 - 48]. Frekvencije $\nu_s(\text{T-O-T})$ traka u spektru uzorka Na-LTA₁₁^{850 °C} (Sl. 49 (d)), dobijenog termalnom konverzijom Na-LTA₁₁ na 850 °C (Sl. 44), i spektru smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (c)), dobijenog termalnom konverzijom Na-LTA₁₁ na 950 °C (Sl. 44), pokazuju veliku sličnost što ukazuje na postojanje bliskih struktura prstenova u diskutovanim uzorcima. U spektrima oba uzorka detektuje se intenzivna traka koja se sastoji iz dva vibraciona moda, na talasnim brojevima 440 i 445 cm⁻¹, koji pokazuju razlike u intenzitetima. Takođe, u oba spektra detektuju se ramena na talasnim brojevima 425 i 467 cm⁻¹, pri čemu je rame na 425 cm⁻¹ izraženije u spektru smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina u poređenju sa spektrom uzorka Na-LTA₁₁^{850 °C}. Diskutovana frekvencija na 425 cm⁻¹ predstavlja dominantnu traku u spektru osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (b)). Poređenjem ramanskih spektara čistog osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (b)) i smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (c)), može se zaključiti da trake na 440 i 445 cm⁻¹ najverovatnije potiču od faze monokliničnog trinefelina. U ramanskim spektrima uzoraka Na-LTA₁₁^{850 °C} i smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, detektuje se serija traka na strani nižih frekvencija, ispod 380 cm⁻¹.

U ramanskom spektru smeše nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina detektuje se kompleksna struktura simetrično-istežućeg regiona (Sl. 49 (e)). Usled blizine frekvencija vibracionih modova, karakteristične trake

faza prisutnih u smeši se ne mogu jasno razdvojiti. Najintenzivnija traka, na 440 cm^{-1} i rame na 445 cm^{-1} , ukazuju na prisustvo faze monokliničnog trinefelina, dok rame na 425 cm^{-1} potvrđuje prisustvo osnovnog heksagonalnog nefelina u smeši. Rame na 430 cm^{-1} , kao i prisustvo traka u nisko-frekventnom simetrično istežućem regionu, oko 380 cm^{-1} , ukazuju na prisustvo nisko-temperaturnog karnegita u uzorku smeše.

Visoko-frekventni modovi u spektralnoj oblasti između 900 i 1100 cm^{-1} ramanskih spektara tektosilikata, potiču od asimetrično istežućih modova kiseonikovih atoma i mrežnih katjona, $\nu_s(\text{T-O-T})$, u trodimenzionalnoj alumosilikatnoj strukturi. Visoko-frekventni modovi u ramanskim spektrima nisko-temperaturnog karnegita, (Sl. 49 (a)) i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (b)), sastoje se iz dominantne trake na 984 cm^{-1} sa ramenima na strani nižih frekvencija (957 i 940 cm^{-1} u slučaju nisko-temperaturnog karnegita, odnosno 955 cm^{-1} u slučaju osnovnog heksagonalnog nefelina). Dominantna traka na 984 cm^{-1} , pokazala je veći intenzitet u spektru nisko-temperaturnog karnegita u poređenju sa odgovarajućom trakom u spektru osnovnog heksagonalnog nefelina. U oblasti visoko-frekventnih asimetrično-istežućih modova, dve trake na 954 i 976 cm^{-1} (pri čemu traka na nižoj frekvenciji ima veći intenzitet) detektuju se u spektrima smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 49 (c)) i spektru uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850\text{ }^\circ\text{C}}$ (Sl. 49 (d)). Takođe se u spektru obe faze detektuje rame na 986 cm^{-1} . Razlika između visoko-frekventnih oblasti u ramanskim spektrima ova dva uzorka, (Sl. 49 (c) i (d)) se ogleda u postojanju trake na 1058 cm^{-1} u spektru uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850\text{ }^\circ\text{C}}$. U slučaju smeše nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina, (Sl. 49 (e)), u visoko-frekventnoj asimetrično-istežućoj oblasti ramanskog spektra detektovane su trake na 954 i 976 cm^{-1} , karakteristične za smešu monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, kao i rame na talasnom broju 984 cm^{-1} koje ukazuje na prisustvo nisko-temperaturnog karnegita i osnovnog heksagonalnog nefelina.

Trake na najnižim frekvencijama, ispod 300 cm^{-1} , potiču od vibracija rešetke, translacionog kretanja Na^+ katjona i libracionog kretanja TO_4 tetraedara. Usled jake pozadinske fluorescencije, detekcija traka u ovom delu spektra je otežana.



Slika 49. Ramanski spektri visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 faza dobijenih u procesu TIT polaznog Na-LTA_{11} i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ uzorka zeolita: (a) nisko-temperaturni karnegit, (b) osnovni heksagonalni nefelin, (c) smeša monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, (d) $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ i (e) smeša nisko-temperaturnog karnegita, monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina.

5.4.2 Ispitivanje lokalnog uređenja karnegitskih i nefelinskih faza

Lokalno uređenje visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 faza formiranih u procesu termalne konvezijske zeolita Na-LTA_{11} (Sl. 44 i 46), koji je sadržavao višak natrijuma i silicijuma ($1.05\text{Na}_2\text{O} : 1.00\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.05\text{SiO}_2$, Tabela 5), ispitivano je metodom ^{29}Si i ^{27}Al MAS NMR spektroskopije.

5.4.2.1 ^{29}Si MAS NMR spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza

Silicijumi u alumosilikatnoj mreži pokazuju do pet ^{29}Si NMR signala u intervalu između -80 i -111 ppm u zavisnosti od rasporeda aluminijuma u susjednim T položajima tj. $\text{Si}(k\text{Al})$, $k = 0 - 4$. Odnos $\text{Si}/\text{Al} = 1$ u zeolitu Na-LTA zahteva potpuno uređenje na kratkom dometu kojem odgovara stroga alternacija AlO_4 i SiO_4 tetraedara u mreži, što u ^{29}Si NMR spektru daje pikove samo za $\text{Si}(4\text{Al})$ okruženja. Tokom TIT Na-LTA zeolita u visoko-temperaturne polimorfe, uređenje u smislu broja silicijumovih najbližih suseda ne bi trebalo da se promeni.

Na slici 50 (a - e) upoređeni su ^{29}Si MAS NMR spektri faza dobijenih termalnom konverzijom polaznog Na-LTA_{11} (Sl. 44) i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ (Sl. 48) uzorka zeolita. ^{29}Si MAS NMR spektar nisko-temperaturnog karnegita dobijenog termalnom konverzijom refluks-tretiranog uzorka zeolita $r\text{-Na-LTA}_{11}$ na 900°C , prikazan je na slici 50 (a), dok su spektri visoko-temperaturnih faza formiranih termalnim tretmanom polaznog uzorka zeolita Na-LTA_{11} u temperaturnom intervalu između 850 i 1100°C , dati na slici 50 (b - d). Na slici 50 (e), dat je ^{29}Si MAS NMR spektar smeše nisko-temperaturnog karnegita, monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina.

U ^{29}Si MAS NMR spektru nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 50 (a)) dominira dobro definisani rezonantni pik na -82.86 ppm koji odgovara $\text{Si}(4\text{Al})$ okruženju što je u saglasnosti sa postojanjem jednog kristalografskog položaja za silicijum i aluminijum u strukturi nisko-temperaturnog karnegita [1]. ^{29}Si MAS NMR spektar osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 50 (b)) dobijen termalnim tretmanom uzorka Na-LTA_{11} na 1100°C (Sl. 44), se sastoji iz dva dobro definisana signala na -83.68 i -88.51 ppm, sa

odnosom površina 3:1, respektivno. Ova dva rezonantna signala odgovaraju $Q^4(4Al)$ jedinicama, tj. tetraedarski koordinisanim Si^{4+} okruženim sa Al^{3+} kao najbližim katjonskim susedima u dva seta kristalografskih položaja koja su karakteristična za strukturu heksagonalnog nefelina [32]. Jedan set tetraedarskih Si^{4+} katjona smešten je u opštim položajima T_G formirajući ditrigonalne prstenove dok se drugi set nalazi u specijalnim položajima T_S duž (001) osa trećeg reda. Odnos dva seta položaja je 3:1. ^{29}Si MAS NMR spektri nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 50 (a)) i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 50 (b)) odgovaraju spektrima ranije prijavljenim u literaturi [28, 29, 36, 248], i u dobrom su slaganju sa rezultatima rendgenske difraktometrije praha, slike 48 i 44, respektivno.

U slučaju dekonvoluisanog ^{29}Si MAS NMR spektra smeše monokličnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, dobijene termalnim tretmanom polaznog uzorka zeolita Na-LTA₁₁ na 950 °C (Sl. 50 (c)), detektovana su četiri rezonantna signala: dva uska signala visokog intenziteta na -81.45 i -86.75 ppm, široki signal niskog intenziteta na -83.75 ppm i rame na -88.83 ppm. Rezonantni signali na -83.75 i -88.83 ppm potiču od dva seta kristalografskih T položaja u strukturi osnovnog heksagonalnog nefelina. Poređenjem sa XRPD dijagramom diskutovane smeše (Sl. 44, 950 °C), dve rezonancije na -81.45 i -86.75 ppm najverovatnije potiču od frakcije monokličnog trinefelina u smeši. Bitno je naglasiti da još uvek ne postoje literaturni podaci o NMR karakterizaciji trinefelinskih tipova struktura.

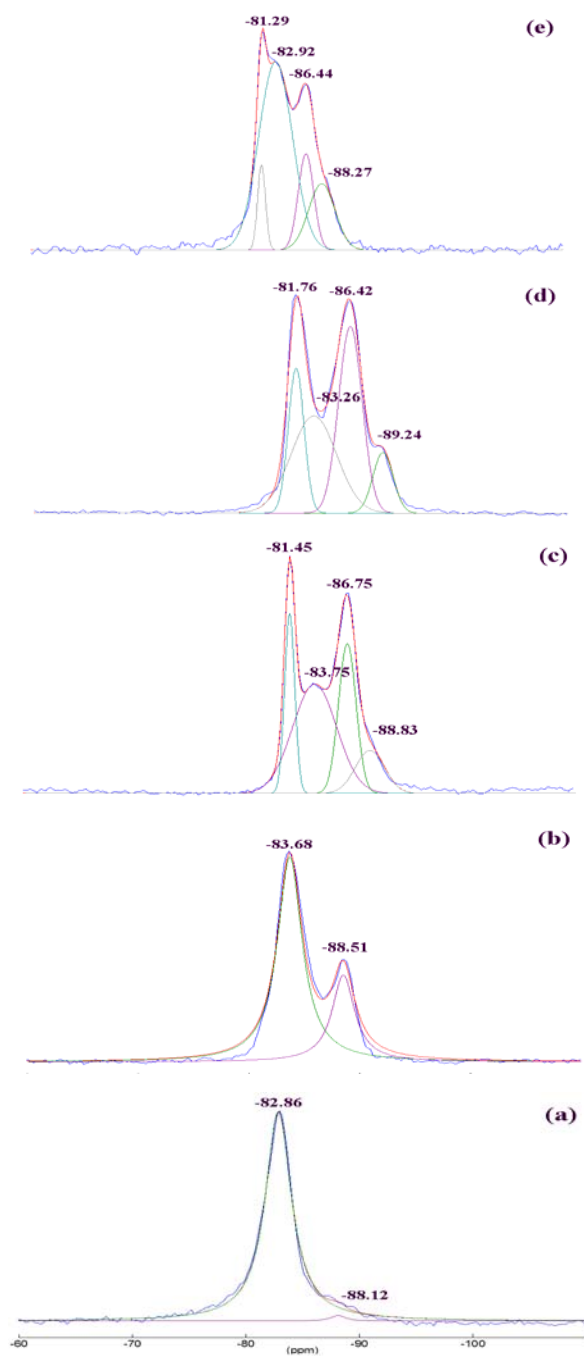
U ^{29}Si MAS NMR spektru uzorka dobijenog žarenjem zeolita Na-LTA₁₁ na 850 °C (Na-LTA₁₁^{850 °C}) (Sl. 50 (d)), se na prvi pogled detektuju dva široka rezonantna signala centrirana oko -81.76 i -86.42 ppm. Rezonancije su približno istog intenziteta i odgovaraju uzanim rezonantnim signalima na -81.45 i -86.75 ppm u ^{29}Si MAS NMR spektru smeše monokličnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina datog na slici 50 (c). Međutim, dekonvolucijom spektra (Sl. 50 (d)), detektovano je prisustvo dva široka signala centriranih na -83.26 i -89.24 ppm koji se mogu pridružiti Si položajima u strukturi osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 50 (b)), sa istim odnosom površina 3:1. Odnos površina dekonvoluisanih rezonancija na -81.76 i -86.42 ppm iznosi 1:2 i razlikuje se od utvrđenog odnosa 1:1 odgovarajućih rezonancija u spektru smeše monokličnog trinefelina

i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 50 (c)). Takođe, diskutovane rezonancije na slici 50 (d) pokazuju veću širinu u poređenju sa odgovarajućim rezonancijama na slici 50 (c) (oko 1.5 i 2.5 ppm širine na poluvisini (poluširine), respektivno, što iznosi oko 0.5 ppm razlike za obe linije). Sa druge strane, dekonvoluisane rezonancije pripisane strukturi osnovnog heksagonalnog nefelina pokazuju slične vrednosti poluširina u slučaju oba uzorka (Sl. 50 (c) i (d)), kao i odnos površina pikova koji iznosi 3:1 u oba uzorka. Iako pikovi na ~ -83 i -89 ppm doprinose sa istim odnosom poluširina i površina u oba uzorka, (Sl. 50 (c) i (d)), poluširine pikova na -81 i -86 ppm kao i njihov odnos površina, daju različite oblike datim spektrima prikazanim na slikama 50 (c) i (d).

Dekonvoluisan ^{29}Si MAS NMR spektar smeše različitih faza popunjenih derivata kristobalita i tridimita: nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina prikazan je na slici 50 (e). U spektru se detektuju tri rezonancije visokog intenziteta na -81.29 , -82.92 i -86.44 ppm i rame na -88.27 ppm. Rezonancije na -81.29 i -86.44 ppm odgovaraju rezonancijama na -81.45 i -86.75 ppm u spektru smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (Sl. 50(c)), kao i rezonancijama na -81.76 i -86.42 ppm u spektru uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ (Sl. 50(d)) za koje se pretpostavlja da potiču od monokliničnog trinefelina. Odnos površine pikova rezonancija na -81.29 i -86.44 ppm iznosi $\sim 1:2$ i odgovara odnosu pikova odgovarajućih rezonancija u spektru uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$, koji takođe iznosi $\sim 1:2$ (Sl. 50 (d)).

Širina signala centriranog na -82.92 ppm (Sl. 50(e)) ukazuje na prisustvo rezonancija karakterističnih za faze nisko-temperaturnog karnegita i osnovnog heksagonalnog nefelina koje se usled bliskosti hemijskih pomeraja ne mogu odvojeno detektovati. Rame na -88.27 ppm najverovatnije predstavlja rezonanciju niskog intenziteta karakterističnu za osnovni heksagonalni nefelin.

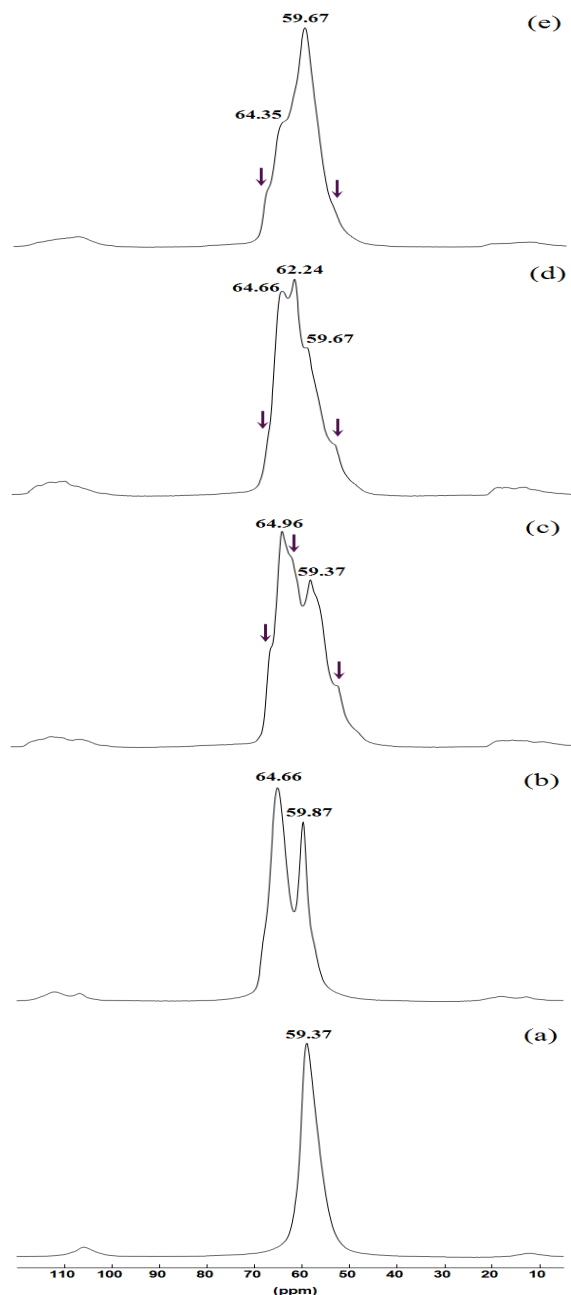
U ^{29}Si MA NMR spektrima prikazanim na slikama 50 (c - d), dekonvoluisane rezonancije karakteristične za osnovni heksagonalni nefelin pokazale su slične vrednosti poluširina kao i odnos površina pikova, ali je očigledna varijacija u udelu heksagonalne nefelinske faze u diskutovanim uzorcima.



Slika 50. ^{29}Si MAS NMR spektri visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 faza formiranih u procesu TIT polaznog Na-LTA_{11} i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ uzoraka zeolita: (a) nisko-temperaturni karnegit, (b) osnovni heksagonalni nefelin, (c) smeša monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, (d) uzorak $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ i (e) smeša nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina.

5.4.2.2 ^{27}Al MAS NMR spektroskopija karnegitskih i nefelinskih faza

Na slici 51 (a - e) upoređeni su ^{27}Al MAS NMR spektri NaAlSiO_4 faza formiranih u procesu termalne konverzije polaznog Na-LTA_{11} (Sl. 44) i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ (Sl. 48) uzorka zeolita. U ^{27}Al MAS NMR spektru nisko-temperaturnog karnegita (Sl. 51 (a)), detektuje se jedan uzak simetrični pik na 59.37 ppm koji ukazuje na prisustvo samo tetraedarskog aluminijuma u strukturi nisko-temperaturnog karnegita. ^{27}Al MAS NMR spektar nisko-temperaturnog karnegita odgovara spektru datom u literaturi [250]. U slučaju osnovnog heksagonalnog nefelina ^{27}Al MAS NMR spektar (Sl. 51 (b)), se sastoji iz dva pika na 64.66 i 59.87 ppm sa odnosom površina $\sim 3:1$, koji predstavljaju T_G i T_S položaje aluminijuma, respektivno [32]. ^{27}Al MAS NMR (Sl. 51 (b)) i ^{29}Si MAS NMR (Sl. 50 (b)), spektri osnovnog heksagonalnog nefelina ukazuju na potpuno uređenje aluminijuma u T1 i T4 položajima a silicijuma u T2 i T3 položajima i na taj način strogu alternaciju silicijuma i aluminijuma u tetredarskoj mreži strukture osnovnog heksagonalnog nefelina [28, 29]. ^{27}Al MAS NMR spektri smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, uzorka $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ i smeše različitih faza popunjenih derivata kristobalita i tridimita: nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina dati su na slikama 51 (c - e). ^{27}Al hemijski pomeraji u diskutovanim spektrima su u opsegu karakterističnom za aluminijum u tetraedarskoj koordinaciji. Odsustvo signala na višim vrednostima hemijskih pomeraja ukazuje na nepostojanje Al-O-Al veza tj. validnost pravila Lowenstein-a [51]. Iako ^{27}Al MAS NMR spektri diskutovanih uzoraka (Sl. 51 (c - e)), pokazuju kompleksnu strukturu, dva rezonantna signala, centrirana na ~ 64.6 i 59.6 ppm se jasno detektuju u spektrima sva tri uzorka. Dati rezonantni signali, pridruženi T_G i T_S položajima [32], pokazuju različite odnose intenziteta u diskutovanim uzorcima, ukazujući na različitu zauzetost gore pomenutih T položaja, što je konzistentno sa rezultatima dobijenim iz dekonvoluisanih ^{29}Si MAS NMR spektara (Sl. 50 (c - e)).



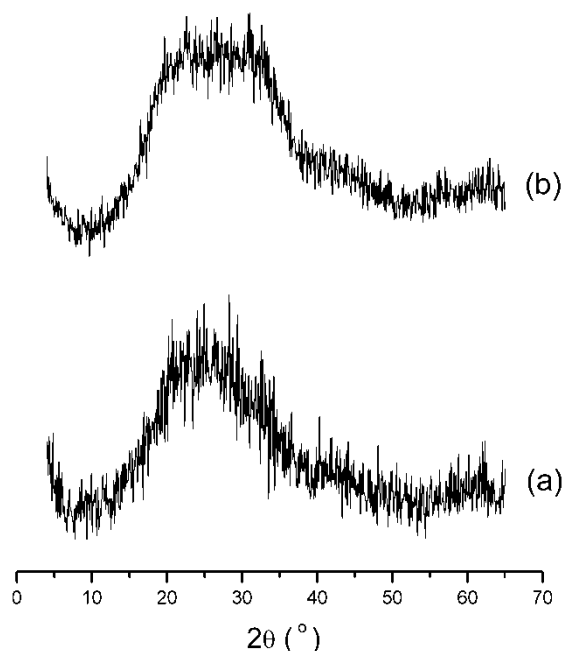
Slika 51. ^{27}Al MAS NMR spektri visoko-temperaturnih NaAlSiO_4 faza formiranih u procesu TIT polaznog Na-LTA_{11} i refluks-tretiranog $r\text{-Na-LTA}_{11}$ uzorka zeolita: (a) nisko-temperaturni karnegit, (b) osnovni heksagonalni nefelin, (c) smeša monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, (d) uzorak $\text{Na-LTA}_{11}^{850^\circ\text{C}}$ i (e) smeša nisko-temperaturnog karnegita, osnovnog heksagonalnog nefelina i monokliničnog trinefelina. Strelice pokazuju ramena koja odgovaraju različitom Al uređenju u svakoj od prikazanih faza.

Složenom obliku ^{27}Al signala doprinose i ramena na karakterističnim rezonancijama čiji različiti intenziteti ukazuju na različitu zauzetost T položaja u ovim strukturama. Međutim, usled kvadrupolnih interakcija drugog reda, izotropni rezonantni pomeraji se ne mogu jasno definisati, pa se detaljnije informacije ne mogu dobiti iz ovih spektara.

5.5 Ispitivanje uređenja dve amorfne NaAlSiO₄ faze formirane u procesu TIT Na-LTA zeolita

Fenomen poliamorfizma u zeolitima prikazan je na primeru sinteze dve amorfne NaAlSiO₄ faze različite strukturne uređenosti, postupkom TIT Na-LTA zeolita. Iako je fenomen poliamorfizma relativno nova oblast istraživanja, u literaturi je prisutan veliki broj radova sinteze amorfniha faza iz zeolita različitim postupcima amorfizacije: mehaničkom amorfizacijom, amorfizacijom pod visokim pritiskom i mikrotalasnim zagrevanjem [173 - 189, 207]. Sinteza poliamorfniha faza termalnom konverzijom zeolita do sada nije ispitivana.

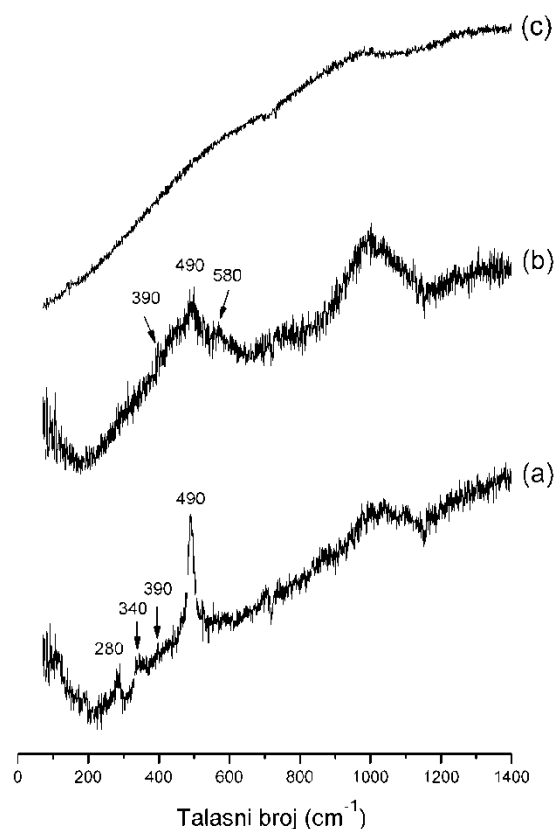
U sintezi poliamorfniha faza postupkom TIT Na-LTA zeolita korišćen je uzorak Na-LTA₃ prethodno podvrgnut tretmanu refluksovanja. Tok TIT uzorka zeolita *r*-Na-LTA₃ prikazan je u Poglavlju 5.3.3 (Sl. 30 – 32). Nakon termalnog tretmana na 850 °C, detektovan je gubitak uređenja na dugom dometu i formiranje amorfne faze koja je ostala stabilna u konačnom temperaturnom intervalu ~ 50 °C. Daljim termalnim tretmanom detektovana je kristalizacija nisko-temperaturnog karnegita iz amorfne faze. Nakon niza sukcesivnih rekonstruktivnih transformacija nt-Carn → hNeph → vt-Carn, detektovano je formiranje amorfne faze topljenjem visoko-temperaturne forme karnegita na 1680 °C [24, 26]. XRPD dijagrami dve amorfne NaAlSiO₄ strukture formirane na temperaturama 850 °C (Am_{850 °C}) i 1680 °C (Am_{1680 °C}), prikazani su na slici 52 (a, b). Poređenjem XRPD dijagrama dve amorfne faze uočava se razlika u obliku širokog amorfniha pika. Poznato je da oblik diskutovanog pika zavisi od veličine prstenova prisutnih u amorfnoj strukturi [266]. Razlika u uređenju na srednjem dometu dve amorfne faze je očekivana kao posledica različitih struktura faza prekursora iz kojih su amorfne faze formirane. Amorfna faza Am_{850 °C} je nastala kolapsom LTA mreže za koju je karakteristična raspodela 4-, 6- i 8- članiha prstenova [69], dok je amorfna faza Am_{1680 °C}, formirana topljenjem visoko-temperaturnog karnegita, čija je struktura sačinjena iz isključivo 6- članiha prstenova [10].



Slika 52. XRPD dijagrami dve amorfne faze formirane u procesu TIT refluks tretiranog *r*-Na-LTA₃ uzorka zeolita, na različitim temperaturama: (a) 850 °C (Am₈₅₀ °C) i (b) 1680 °C (Am₁₆₈₀ °C)

Uređenje na srednjem dometu tj. struktura i veličina prstenova u dve amorfne faze ispitivana je metodom ramanske spektroskopije. Ramanski spektri amorfnih faza Am₈₅₀ °C i Am₁₆₈₀ °C prikazani su na slikama 53 (b) i (c) respektivno, dok je ramanski spektar polaznog zeolita Na-LTA dat radi poređenja na slici 53 (a). U oblasti karakterističnoj za vibracije prstenova ramanski spektar zeolita Na-LTA pokazao je trake na 280, 340, 390 i 490 cm⁻¹. Najistaknutija traka na 490 cm⁻¹ potiče od svijajućeg moda četvoročlanih prstenova [223], dok se trake na 340 i 390 cm⁻¹ pripisuju savijajućem modu šestočlanih prstenova [212]. Imajući na umu strukturu zeolita Na-LTA i činjenicu da veći prstenovi daju trake na nižim talasnim brojevima, traka na 280 cm⁻¹ je pripisana savijajućem modu osmočlanih prstenova [222]. U slučaju amorfne strukture formirane kolapsom LTA mreže na 850 °C (Am₈₅₀ °C), unutar regiona koji je karakterističan za vibracije prstenova, detektovana je široka traka (Sl. 53 (b)). Širenje traka u spektru amorfne faze je posledica relativno širokog opsega strukturnih parametara kao što su T-O-T uglovi i dužine T-O veza [217]. Uprkos nedostatku fine strukture, detektuju se trake na 580, 490 i 390 cm⁻¹. Traka na 490 cm⁻¹ je

najintenzivnija a njeno prisustvo u spektru ukazuje na zadržavanje četvoročlanih prstenova nakon kolapsa mreže na $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok prisustvo trake na 390 cm^{-1} ukazuje na zadržavanje šestočlanih prstenova. Traka na 580 cm^{-1} je detektovana nakon kolapsa LTA mreže (Sl. 53 (b)) i nije karakteristična za ramanski spektar kristalnog zeolita (Sl. 53 (a)). U literaturi se ova traka pripisuje tročlanim prstenovima [207]. Pojava diskutovane trake u spektru amorfne faze $\text{Am}_{850\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ukazuje da se kolapsom LTA mreže formiraju tročlani prstenovi destrukcijom većih prstenova, što rezultuje u gubitku uređenja na dugom dometu koji je detektovan XRPD merenjima (Sl. 52 (a)). Nakon termalnog tretmana na $1680\text{ }^{\circ}\text{C}$, uređenje na srednjem dometu je znatno izmenjeno. U ramanskom spektru amorfne faze $\text{Am}_{1680\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (Sl. 53 (c)) ne detektuje se prisustvo traka, što ukazuje na odsustvo struktura prstenova nakon topljenja.



Slika 53. Ramanski spektri Na-LTA zeolita i dve amorfne faze formirane u procesu TIT: (a) *r*-Na-LTA₃, (b) $\text{Am}_{850\text{ }^{\circ}\text{C}}$ i (c) $\text{Am}_{1680\text{ }^{\circ}\text{C}}$.

Poređenjem XRPD dijagrama (Sl. 52 (a, b)) i ramanskih spektara (Sl. 53 (b, c)) dve amorfne faze zaključeno je da je kolaps LTA strukture na 850 °C praćen gubitkom uređenja na dugom dometu (Sl. 52 (a)), ali zadržavanjem uređenja na srednjem dometu (Sl. 53 (b)), dok je u slučaju amorfne faze dobijene topljenjem na 1680 °C, izgubljeno i uređenje na srednjem dometu. Usled različite prostorne uređenosti, amorfne faze $Am_{850\text{ °C}}$ i $Am_{1680\text{ °C}}$ pripadaju različitim klasama amornih materijala pa predstavljaju primer poliamornih struktura koje su okarakterisane istim hemijskim sastavom ali različitom gustinom i entropijom [174]. Tokom kolapsa LTA mreže na 850 °C pojedini strukturni elementi ostaju uređeni, pa amorfni materijal u izvesnoj meri zadržava kristalnu topologiju pri čemu se formira amorfna faza male gustine sa Al-Si uređenjem i malom konfiguracionom entropijom [183]. Ovako formirana amorfna faza $Am_{850\text{ °C}}$ sa nasleđenim sekundarnim izgrađivačkim jedinicama polazne zeolitske mreže može predstavljati primer perfektnog stakla. Sa druge strane, usled nedostatka uređenja na srednjem dometu, amorfna faza $Am_{1680\text{ °C}}$ formirana topljenjem predstavlja tipično termalno staklo topološki različito od kristalne strukture.

6. Zaključak

U radu je pokazan uticaj Na, Al i Si inkluzija na mehanizam TIT Na-LTA zeolita u karnegitske i nefelinske polimorfne strukture. U cilju ispitivanja ovog uticaja sintetisani su Na-LTA uzorci različitog $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ odnosa.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je sledeće:

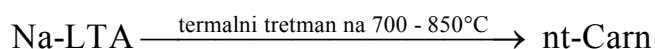
1. *Uticaj variranja molskih odnosa u polaznoj reakcionoj smeši na morfologiju i hemijski sastav Na-LTA zeolita*

Ispitivanjem uticaja variranja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa polazne reakcione smeše u opsegu 1.50-2.10 na morfologiju kristalnih zrna Na-LTA zeolita, utvrđeno je zaobljavanje ivica i rogljeva teseralnih LTA kristala uz formiranje aglomerata čestica igličaste forme u prisustvu viška Al_2O_3 , dok je višak SiO_2 u polaznoj reakcionoj smeši, rezultovao u međusobnom srastanju teseralnih kristala. Hemijskom analizom je pokazano da su, u zavisnosti od sastava polaznog alumosilikatnog gela i vremena kristalizacije, sintetisani Na-LTA zeoliti sadržavali različit višak natrijum aluminatnih i natrijum silikatnih vrsta koje nisu uklonjene konvencionalnim postupkom ispiranja. DSC/TG/DTG ispitivanjem evolucije vode u ovim uzorcima, utvrđena je razlika u procentualnom sadržaju vode koja je posledica različite popunjenosti LTA rešetke natrijum aluminatnim i natrijum silikatnim vrstama. Ovim ispitivanjem je još jednom potvrđeno da su Na-LTA zeoliti okarakterisani prisustvom Na, Al i Si inkluzionih vrsta, što je ranije predloženo od strane mnogih autora.

2. *Uticaj Na i Al inkluzija na TIT Na-LTA zeolita*

DSC ispitivanjem termalne stabilnosti i brzine rekonstruktivnih transformacija Na-LTA koji su sadržavali različite koncentracije Na i Al inkluzija, utvrđeno je pomeranje pikova koji odgovaraju kristalizaciji nisko-temperaturnog karnegita ka nižim temperaturama sa povećanjem Al_2O_3 sadržaja u uzorcima zeolita. XRPD ispitivanjem mehanizma ove rekonstruktivne transformacije, utvrđena je temperaturna koegzistencija faza Na-LTA i nisko-temperaturnog karnegita unutar temperaturnog intervala u kojem

se odigrao fazni prelaz. Kolaps LTA mreže praćen formiranjem amorfne faze nije detektovan. Raskidanje Si-O-Al mostova u D4R tetraedarskim jedinicama Na-LTA zeolita detektovano je posredstvom promena u karakterističnom vibracionom modu na talasnom broju $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ metodom IR spektroskopije. Diskutovan proces konverzije je veoma brz i izgleda kao topotaktička transformacija. Zaključeno je da promena položaja Na i Al inkluzija u odnosu na njihove prvobitne pozicije, usled termalne aktivacije, podstiče fazni prelaz Na-LTA zeolita u nisko-temperaturni karnegit, izazivajući brzo raskidanje i formiranje novih veza, pri čemu brzina transformacije raste sa povećanjem sadržaja Al. Na taj način, inkluzije utiču na mehanizam konverzije kao nukleacioni agens ili katalizator, čineći nemogućom detekciju amorfne faze koja je neizbežan intermedijerni produkt transformacije. Razmatran mehanizam konverzije je predstavljen kao direktna transformacija:



SEM analizom je utvrđeno da su, nasuprot detektovanim strukturnim promenama, nisko-temperaturne karnegitske faze zadržale karakteristične kristalne morfologije polaznih Na-LTA faza iz kojih su nastale, što je u literaturi poznato kao fenomen pseudomorfizma.

Uticaj Na i Al inkluzija u Na-LTA uzorcima detektovan je i u slučaju stabilnosti nisko-temperaturnih karnegitskih faza i brzine transformacije u nefelinski tip strukture. Utvrđena je različita termalna stabilnost nisko-temperaturnih karnegitskih faza i različiti temperaturni intervali transformacije u nefelin koji su posledica različite koncentracije Na i Al inkluzija u Na-LTA zeolitskim prekursorima. Analizom XRPD dijagrama nefelinskih struktura koje su formirane u procesu termalne transformacije nisko-temperaturnih karnegita nastalih iz Na-LTA zeolita koji su sadržavali Na i Al inkluzije, utvrđeno je formiranje smeše monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina (u intervalu temperatura $850 - 1000^\circ\text{C}$). Daljim termalnim tretmanom, monoklinična trinefelinska komponenta smeše je transformisana u osnovni heksagonalni nefelin (do temperature 1100°C).

3. *Uticaj Na i Si inkluzija na TIT Na-LTA zeolita*

Uzorak Na-LTA zeolita koji je sadržavao Na i Si inkluzije, pokazao je znatno različit tok termalnih transformacija u odnosu na utvrđeni: Na-LTA → nt-Carn → Neph. Transformacija izgleda kao topotaktička, međutim formiranje faze nisko-temperaturnog karnegita nije detektovano. Uzorak Na-LTA je direktno transformisan u strukturu koja nije mogla biti identifikovana na osnovu rendgenskih difraktograma poznatih faza popunjenih derivata tridimita. U $28-32^\circ 2\theta$ ugaonom intervalu difraktograma diskutovane strukture, detektovana je serija od nekoliko refleksija, pri čemu je pik na $2\theta = 28.9^\circ$ ($d = 3.09 \text{ \AA}$) jedinstven za difraktograme nepoznate strukture formirane u temperaturnom intervalu $800-900^\circ\text{C}$. Iako formirana struktura nije kristalografski identifikovana, na osnovu karakterističnih traka u IR spektru u oblasti $500-600 \text{ cm}^{-1}$ koje ukazuju na deformaciju šestočlanih prstenova, kao i položaja i odnosa intenziteta rezonantnih signala u ^{29}Si i ^{27}Al MAS NMR spektrima, pretpostavljeno je da pripada nefelinskoj familiji struktura. Diskutovana struktura nije dalje ispitivana sa kristalografskog stanovišta i biće predmet daljeg istraživanja. Daljim termalnim tretmanom na 950°C , data struktura je transformisana u smešu monokliničnog trinefelina i osnovnog heksagonalnog nefelina, pri čemu je monoklinična trinefelinska komponenta smeše potpuno transformisana u osnovni heksagonalni nefelin do 1100°C . Zaključeno je da Si inkluzije favorizuju direktnu transformaciju Na-LTA u nefelinski tip strukture.

4. *Uticaj postupka refluksovanja na hemijski sastav, strukturu i morfologiju Na-LTA zeolita*

Utvrđen je postupak uklanjanja Na, Al i Si inkluzija u polaznim Na-LTA uzorcima refluksionim tretmanom na 100°C . Hemijskom analizom filtrata i EDS analizom uzoraka zeolita, podvrgnutih refluksionom tretmanu, utvrđeno je da su inkluzije uklonjene postupkom refluksovanja. XRPD i SEM analizom utvrđeno je da tretman refluksovanja nije uzrokovao dodatnu amorfizaciju ili neke strukturne promene u početnom Na-LTA zeolitu, kao ni velike promene u morfologiji kristala.

5. Uticaj postupka refluksovanja na TIT Na-LTA zeolita

Svi refleksom tretirani uzorci Na-LTA_n (n = 1 - 11) zeolita pokazali su isti trend u termalnom ponašanju. Strukturni kolaps refluksovanih Na-LTA zeolita praćen je formiranjem amorfne faze iz koje, daljim termalnim tretmanom, kristališe faza nisko-temperaturnog karnegita. Karakterizacijom amorfne NaAlSiO₄ faze IR spektroskopijom, utvrđeno je prisustvo šestočlanih tetraedarskih prstenova čime je zaključeno da su kolapsom zeolita u amorfnu fazu zadržani fragmenti LTA mreže.

Diskutovani mehanizam konverzije refluksovanih zeolita u nisko-temperaturni karnegit je predstavljen dvostepenim mehanizmom:



Refluks-tretirani uzorci Na-LTA zeolita su pokazali znatno veću termalnu stabilnost, iznad 800 °C, u poređenju sa Na-LTA uzorcima koji su sadržavali Na, Al i Si inkluzije, u slučaju kojih je već na 800 °C detektovana transformacija u strukture potpunjenih SiO₂ polimorfa. Ovim je potvrđeno da Na, Al i Si inkluzije ubrzavaju proces rekonstruktivne transformacije Na-LTA u karnegitske i nefelinske polimorfne strukture. Poređenjem IR spektara Na-LTA uzoraka pre i posle refleksionog tretmana, primećena je razlika u položaju trake koja odgovara spoljašnjim vibracijama dvostrukih četvoročlanih prstenova (D4R), što je indikacija da su Na, Al i Si inkluzije smeštene unutar α i β kaveza. Takođe, detektovane su i razlike između IR spektara nisko-temperaturnih karnegitskih faza dobijenih iz Na-LTA pre i posle tretmana refluksovanja, ukazujući na razlike u uređenju na kratkom dometu, na osnovu čega je zaključeno da inkluzije utiču ne samo na brzinu i mehanizam transformacije zeolita već su odgovorne i za strukturne razlike formiranih nisko-temperaturnih karnegitskih faza.

Mehanizam i temperatura odigravanja faznog prelaza nt-Carn → Neph su znatno promenjeni nakon refluksovanja polaznih Na-LTA uzoraka. Rekonstruktivne transformacije nisko-temperaturnih karnegita u nefelinske strukturne tipove refluksovanih Na-LTA uzoraka su se odigrale na znatno višim temperaturama, u opsegu

950 – 1100 °C, u poređenju sa uzorcima koji prethodno nisu bili podvrgnuti refleksionom tretmanu, za koje je temperaturni opseg transformacije iznosio 800 – 950 °C. Zaključeno je da nisko-temperaturni karnegiti, nastali iz refluksovanih uzoraka, imaju veće termalne stabilnosti u odnosu na odgovarajuće faze dobijene iz početno sintetisanih Na-LTA zeolita čija je stehiometrija odstupala od idealne.

Mehanizam transformacije nt-Carn → Neph je znatno promenjen nakon refluksovavanja uzoraka Na-LTA. Faza monokliničnog trinefelina nije detektovana tokom procesa transformacije, već su strukture nisko-temperaturnog karnegita direktno transformisane u strukture osnovnog heksagonalnog nefelina. Zaključeno je da je formiranje monokliničnog trinefelina uzrokovano Na, Al i Si inkluzijama u Na-LTA zeolitu.

6. Uređenje na kratkom i srednjem dometu sintetisanih karnegitskih i nefelinskih polimorfnih struktura

Ispitivanjem struktura prstenova u nisko-temperaturnom karnegitu i različitim nefelinskim polimorfima metodom ramanske spektroskopije, utvrđeno je prisustvo traka koje ukazuju na postojanje isključivo šestočlanih TO₄ prstenova. Postojanje varijacija u broju i oblicima ovih modova ukazuje na različite deformacije šestočlanih prstenova u diskutovanim strukturama. ²⁹Si i ²⁷Al MAS NMR spektroskopijom je utvrđeno da tokom transformacije Na-LTA zeolita u karnegitske i nefelinske polimorfne strukture nema promene Si/Al okruženja. Različiti odnosi intenziteta rezonancija, pridruženih T_G i T_S položajima, u ²⁹Si i ²⁷Al MAS NMR spektrima nefelinskih strukturnih tipova, ukazuju na različitu zauzetost ovih položaja u diskutovanim nefelinskim polimorfima.

7. Sinteza dve poliamorfne NaAlSiO₄ faze postupkom TIT Na-LTA zeolita

XRPD dijagrami dve amorfne faze sintetisane kolapsom zeolita na 850 °C i topljenjem na 1680 °C pokazali su gubitak uređenja na dugom dometu u slučaju oba amorfizaciona procesa, dok je poređenjem odgovarajućih ramanskih spektara utvrđena značajna razlika u uređenju na srednjem dometu. Ramanski spektar amorfne faze dobijene

kolapsom LTA mreže na 850 °C pokazao je velike sličnosti u frekvencijama i intenzitetima glavnih traka sa spektrom kristalnog Na-LTA zeolita. Prisustvo četvoročlanih i šestočlanih prstenova u strukturi amorfne faze ukazuje na očuvanost zeolitskih domena nakon kolapsa mreže na 850 °C, dok pojava traka karakterističnih za tročlane prstenove ukazuje na destrukciju pojedinih prstenova, što za posledicu ima gubitak uređenja na dugom dometu. U slučaju amorfne faze, formirane topljenjem zeolita na 1680 °C, detektovano je odsustvo struktura prstenova, ukazujući na kompletan gubitak uređenja na srednjem dometu. Usled različite prostorne uređenosti, diskutovane amorfne faze pripadaju različitim klasama amorfnih materijala pa predstavljaju primer poliamorfnih struktura.

7. Literatura

- [1] D.C. Palmer, Stuffed derivatives of the silica polymorphs, in: P.J. Heaney, C.T. Prewitt CT, G.V. Gibbs GV (Eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1994, vol 29, pp. 83-122.
- [2] O.W. Flörke and B. Martin, Silica modifications and products. In: *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1993, pp. 584–598.
- [3] C. Klein and C.S. Hurlbut, *Manual of Mineralogy*, after James D. Dana, 21st edition, revised, John Wiley & Sons, New York, 1985 , pp. 681.
- [4] C. Frondel, *Dana's System of Mineralogy*, (7th Ed.) Silica Minerals. John Wiley & Sons, New York, 1962, Vol 3, pp. 334.
- [5] Y. LePage, L.D. Calvert and E.J. Gabe, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980) 721-725.
- [6] M.A. Carpenter and M. Wennemer, *Am. Mineral.*, 70 (1985) 517-528.
- [7] F. Liebau, *Structural chemistry of silicates*, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [8] G.L. Hua, T.L. Welberry, R.L. Withers, J.G. Thompson, *J. Appl. Crystallogr.*, 21 (1988) 485-489.
- [9] I.P. Swainson and M.T. Dove, *Phys. Chem. Miner.*, 22 (1) (1994) 61-65.
- [10] M.J. Burger, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 600-614.
- [11] T. Hahn and M.J. Buerger, *Z. Kristallogr.*, 106 (1955) 308-338.
- [12] A.J. Perrotta and J.V. Smith, *Mineral. Mag.*, 35 (1965) 588-595.
- [13] R.L. Withers, J.G. Thompson, *Acta Crystallogr.*, B49 (1993) 614-626.
- [14] J.G. Thompson, A. Melnitchenko, S.R. Palethorpe, R.L. Withers, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 24-37.

- [15] J.G. Thompson, R.L. Withers, S.R. Palethorpe, A. Melnitchenko, *J. Solid State Chem.*, 141 (1998) 29-49.
- [16] R.M. Barrer, E.A.D. White, *J. Chem. Soc.*, 286 (1952) 1561-1571.
- [17] J.V. Smith, O.F. Tuttle, *Am. J. Sci.*, 10 (1925) 204
- [18] R.D. Shannon, T. Berzins, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 361-367.
- [19] W. Borchert, J. Keidel, Heidelberg, *Beitr. Min. Petr.*, 1 (1) (1947) 17-30.
- [20] R. Klingenberg, J. Felsche and G. Miehe, *J. Appl. Crystallogr.*, 14 (1981) 66-68.
- [21] Lin-gun Liu, *Geophys. Res. Lett.*, 4 (1997) 183-186.
- [22] H. Yamada, Y. Matsui, E. Ito, *Mineral. Mag.*, 47 (1983) 177-181.
- [23] J.G. Thompson, R.L. Withers, A.K. Whittaker, R.M. Traill, J.D. Fitzgerald, *J. Solid State Chem.*, 104 (1) (1993) 59-73.
- [24] S. Marković, *Sinteza i karakterizacija politipova karnegita*, Magistarski rad, Univeritet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2003.
- [25] N. Tsumura, A. Kuramoto, Y. Shimamoto, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 113 (2005) 269-274.
- [26] P. Richet, B.O. Mysen, *Geophys. Res. Lett.*, 26 (15) (1999) 2283-2286.
- [27] M.J. Buerger, G.E. Klein and G. Donnay, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 805-818.
- [28] J.F. Stebbins, J.B. Murdoch, I.S.E. Carmichael and A. Pines, *Phys. Chem. Mineral.*, 13 (1986) 371-381.
- [29] G.L. Hovis, D.R. Spearing, J.F. Stebbins, J. Roux and A. Clare, *Am. Mineral.*, 77 (1992) 19-29.
- [30] T.G. Sahama, *Am. Mineral.*, 43 (1958) 165-166.

- [31] R.J. Angel, G.D. Gatta, T. Boffa Ballaran and M.A. Carpenter, *Can. Mineral.*, 46 (2008) 1465-1476.
- [32] B. Hippler and H. Böhm, *Z. Kristallogr.*, 187 (1989) 39-53.
- [33] J.J. Pluth and J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4704-4708.
- [34] M. Gregorkiewitz, *Buletin Minéralogique*, 107 (1984) 499-507.
- [35] W.A. Dollase and W.M. Thomas, *Contrib. Mineral. Petr.*, 66 (1978) 311-318.
- [36] R. Dimitrijević, V. Dondur, P. Vulić, S. Marković and S. Macura, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 1623-1633.
- [37] D.M. Többens, Aluminum-Silizium-Umordnung in siliziumreichen Natriumnephelinen. Fachbereich Chemie der Westfälischen Wilhelms Universität, Münster. Diplomarbeit (1994).
- [38] G. Roth and H. Böhm, *Solid State Ionics*, 18&19 (1986) 553-556.
- [39] R. Jimenez and M. Gregorkiewitz, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2620-2630.
- [40] C.M.B. Henderson and J. Roux, *Contrib. Mineral. Petr.*, 61 (1977) 279-298.
- [41] K.H. Klaska, Strukturuntersuchungen an Tridymitabkömmlingen, Ph.D. thesis, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, Germany (1974).
- [42] P. Selker, H.H. Bartsch and R. Klaska, *Z. Kristallogr.*, 170 (1985) 175-176.
- [43] P. Selker, Hydrothermalsynthesen und Strukturuntersuchungen von zwei Trinephelin-Modifikationen der Zusammensetzung NaAlSiO_4 , Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum, Germany (1987).
- [44] W.L. Brown, F. Cesborn and G. Dupont, *Z. Kristallogr.*, 136 (1972) 468-470.
- [45] O. Jarchow, H.H. Reese and H. Saalfeld, *Neues Jb. Miner. Monat.*, 10 (1966) 289-297.
- [46] V. Kahlenberg, H. Böhm, *Am. Mineral.*, 83 (1998) 631-637.
- [47] P. Vulić, V. Kahlenberg, J. Konzett, *Am. Mineral.*, 93 (2008) 1072-1079.

- [48] P. Vulić, Structural investigations on nepheline-type compounds, Ph.D. thesis Faculty of Geo- and Atmospheric Sciences at the University of Innsbruck, Austria, 2010.
- [49] H. Schneider, O.W. Flörke, and R. Stoeck, *Z. Kristallogr.*, 209 (1994) 113–117.
- [50] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [51] W. Lowenstein, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 92-96.
- [52] R. Hoghoohi, J. McKittrick, C. Butler and P. Desch, *J. Non-Cryst Solids*, 170 (3) (1994) 303-307.
- [53] V. Dondur, N. Petranović and R. Dimitrijević, *Mater. Sci Forum*, 214 (1996) 91-98.
- [54] R. Dimitrijević, V. Dondur and A. Kremenović, *Zeolites*, 16 (1996) 294-300.
- [55] G. Sankar, P. Wright, S. Natarajan, J.M. Thomas, G.N. Greaves, A.J. Dent, B.R. Dobson, C.A. Ramsdale and R.H. Jones, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9550-9554.
- [56] R. Dimitrijević, A. Kremenović, V. Dondur, M. Tomašević-Čanović and M. Mitrović, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3931-3936.
- [57] V. Dondur and R. Dimitrijević, *J. Solid State Chem.*, 63 (1986) 46-51.
- [58] R. Dimitrijević and V. Dondur, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 214-224.
- [59] J. Đorđević, V. Dondur, R. Dimitrijević and A. Kremenović, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1560-1565.
- [60] V. Dondur, S. Markovic, R. Dimitrijevic, S. Macura, D. Arandjelovic, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 72 (1) (2003) 373-381.
- [61] V. Dondur, R. Dimitrijević, A. Kremenović, Lj. Damjanović, N. Romčević, S. Macura, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 2827-2832.
- [62] T. Ohgushi, K. Ishimaru, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2) (2001) 321-327.

- [63] W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Juris Druck & Verlag AG, Zurich, 1978.
- [64] W.M. Meier: In *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, 1968, pp. 10-27.
- [65] J.V. Smith, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 149-182.
- [66] L.B. McCusker, F. Liebau and G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2) (2001) 381-394.
- [67] T. Armbruster and M. E. Gunter, *Rev. Mineral. Geochem.*, 45 (2001) 1-67.
- [68] W.M. Meier, *Pure Appl. Chem.*, 58 (10) (1986) 1323-1328.
- [69] W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types, 4th revised edition*, Elsevier, London, 1996.
- [70] D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Synthesis and properties of Union Carbide zeolites L, X and Y*, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, pp. 28-38.
- [71] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5963-5972.
- [72] T.B. Reed and D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5972-5977.
- [73] R.Y. Yanagida, A.A. Amaro, K. Seff, *J. Phys. Chem.*, 77 (6) (1973) 805-809.
- [74] T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa, T. Kuratomi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 71 (1975) 97-105.
- [75] T. Ohgushi, A. Yusa, T. Takaishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 74 (1978) 613-621.
- [76] J.J. Pluth, J.V. Smith, *J. Phys. Chem.*, 83 (6) (1979) 741-749.
- [77] T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira, T. Kamiyama, *Chem. Mater.*, 10 (12) (1998) 3996-4004.
- [78] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 756-768.

- [79] S.P. Zhdanov, S.S. Khvoshcheu, N.N. Feoktistova, *Synthetic Zeolites*, vol. 1, Gordon and Brech, New York, 1990.
- [80] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1047-1050.
- [81] R.I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, A.T. Davies, G. Sankar, R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, 105 (1) (2001) 83-90.
- [82] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Wiley: New York, 1974.
- [83] G.Kuhl, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22 (4-6) (1998) 515-516.
- [84] W. Meise, F.E. Schwochow, *Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 169-178.
- [85] E. M. Flanigen, in: R. F. Gould (ed.), *Adv. Chem. Ser.*, 121, 1973, pp. 119.
- [86] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 3-21.
- [87] R.M. Barrer and P.J. Danny, *J. Chem. Soc.*, (1961) 971-982.
- [88] D.M. Bibby and M.P. Dale, *Nature*, 317 (1985) 157-158.
- [89] J. Ciric, *J. Colloid Interf. Sci.*, 28 (2) (1968) 315-324.
- [90] S.P. Zhdanov and N. N. Samulevich: In *Proc. 5th Int. Conf. Zeolite*, L. V. C. Rees (Eds) Hayden, London, 1980, pp. 75.
- [91] J.A. Konstinko, Factors influencing synthesis of zeolites A, X and Y, In: *Intrazeolite Chemistry*; Stucky, G., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1983.
- [92] R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959).
- [93] H. Weber, U.S. Patent 3,058,805 (1962).
- [94] P. Wengin, S. Ueda and M. Koizumi, in: *New Developments in Zeolite Science and Technology*, *Proc. 7th Int. Zeolite Conf.*, ed. Y. Murakami, A. Iijima and J.W. Ward. Elsevier, Tokyo, 1986, pp.177.

- [95] R.M. Barrer and W.M. Meier, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1074-1085.
- [96] W.D. Basler, W. Maiwald, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2148-2151.
- [97] T. Ohgushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 2174-2179.
- [98] R.P. Townsend, *Properties and Applications of Zeolites* The Chemical Society, London 1979, pp.293.
- [99] N.N. Feoktistova and V.A. Ryzhikov, *Russ. Chem. Bull.*, 53 (2004) 1625-1629.
- [100] J. Sefcik and A.V. McCormick, *Microporous Mater.*, 10 (4) (1997) 173-179.
- [101] W. Lutz, H. Toufar, R. Kurzhals, and M. Suckow, *Adsorption*, 11 (2005) 405-413.
- [102] R. Dimitrijević, W. Lutz, A. Ritzmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, (8) (2006) 1741-1748.
- [103] G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [104] L.P. Van Reeuwijk, *Am. Mineral.* 57 (1972) 499-510.
- [105] K. Stahl, *Mater. Sci. Forum* 166–169 (1994) 571-576.
- [106] G. Artioli, in: K. Wright, R. Catlow (Eds.), *Microscopic Properties and Processes in Minerals*, NATO Science Series, Series C, vol. 543, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, pp. 177–187.
- [107] J.B. Parise, C.L. Cahill, Y. Lee, *Can. Mineral.* 38 (2000) 777–800.
- [108] D.L. Bish, J. W. Carey, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, MSA, vol. 45, 2001, pp. 403–452.
- [109] A. Alberti, G.Vezzalini, in: D. Olson, A. Bisio (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference*, Reno, Butterworth, Guildford, UK, 1984, pp. 834–841.
- [110] J.V. Smith, in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, vol. 171, ACS Monograph, 1976, pp. 1–79

- [111] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Limited, 1992. pp. 1–79.
- [112] C.V. McDaniel, P.K. Maher, in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, vol. 171, ACS Monograph, Washington DC, 1976, pp. 1–79.
- [113] A. Langella, M. Pansini, G. Cerri, P. Cappelletti, M. de’Gennaro, *Clay. Clay Miner.*, 51 (6) (2003) 625–633.
- [114] W.H. Baur, *J. Solid State Chem.*, 97 (1992) 243–247.
- [115] W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Positions, Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 241-249.
- [116] F. Cora, M. Alfredsson, C.M. Barker, R.G. Bell, M.D. Foster, I. Saadoune, A. Simperler, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, 176 (2003) 496–529.
- [117] G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (9-10) (2006) 1973-1994.
- [118] C. Ceriani, E. Fios and A. Gamba, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (1) (2003) 73-81.
- [119] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (22) (1985) 2471-2474.
- [120] M.T. Dove, *Mineral. Mag.*, 59 (1995) 629-639.
- [121] K.D. Hammonds, V. Heine, M.T. Dove, *J. Phys. Chem. B* 102 (10) (1998) 1759-1767.
- [122] A.C. Lasaga and G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.*, 16 (1) (1988) 29-41.
- [123] K.D. Hammonds, H. Deng, V. Heine, M.T. Dove, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 3701-3704.
- [124] C. Ceriani, A. Laio, E. Fois, A. Gamba, R. Martonak, M. Parrinello, *Phys. Rev. B*, 70 (11) (2004) 113403-1-113403-4.
- [125] P. Norby, *Zeolites*, 10 (3) (1990) 193-199.

- [126] Ch. Dimitrov, Z. Popova, S. Mladenov, K.-H. Steinberg and H. Siegel, *Z. Chem.*, 21 (11) (1981) 387-394.
- [127] A. Dyer and M. J. Wilson, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 55-64.
- [128] A. Radulovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic, D. Arandjelovic, *Thermochim. Acta*, 511 (1-2) (2010) 37-42.
- [129] P. Vulić, Kristalografsko ispitivanje nefelinskih i karnegitskih faza dobijenih postupkom termalnih transformacija sintetičkih zeolita, Magistarski rad, Univeritet u Beogradu, Rudarsko Geološki fakultet, Beograd 2005.
- [130] A.S. Berger, T.I. Samsonova and L.K. Jakovlev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 10 (1971) 2129-2135.
- [131] W. Schmitz, H. Siegel and R. Schollner, *Cryst. Res. Technol.*, 16 (1981) 385-389.
- [132] S. Markovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic, *J. Mol. Struct.*, 654 (1-3) (2003) 223-234.
- [133] A.S. Berger, L.K. Jakovlev, *Zh. Prikl. Khim.*, 6 (1965) 1240.
- [134] C. Kosanović, B. Subotić and E. Kranjc, *Microporous Mesoporous Mater.*, 71 (2004) 27-32.
- [135] C. Kosanović, B. Subotić and A. Ristić, *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 390-398.
- [136] H.S. Sherry, H.F. Walton, *J. Phys. Chem.*, 71 (5) (1967) 1457-1465.
- [137] L. Ding, H. Yang, P. Rahimi, O. Omotoso, W. Friesen, C. Fairbridge, Y. Shi., S. Ng., *Microporous Mesoporous Mater.*, 130 (1-3) (2010) 303-308.
- [138] P. Vulić, V. Kahlenberg, C. Gspan, R. Dimitrijević, *Eur. J. Mineral.* (2012) DOI: <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2293>
- [139] S.R. Elliott, in: C. R. A. Catlow, (eds.), *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids*, NATO Advanced Studies Institutes Series; Series C, Mathematical and Physical Sciences, 418, Kluwer Academic Publishers, 1994, pp.73-86.

- [140] S.R. Elliott, C.N.R. Rao, J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 31-46.
- [141] P.K. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 195 (1-2) (1996) 158-164.
- [142] A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, 1060 (1-3) (1988) 1-16.
- [143] A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, 123 (1-3) (1990) 129-148.
- [144] H.P. Klug and L.E. Aleksander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley&Sons: New York, 1974.
- [145] C.N.J. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids*, 31 (1-2) (1978) 1-40.
- [146] A.A. Lebediev, *Trans. Opt. Inst. Petr.*, 2 (1921) 10.
- [147] J.T. Randall, H.P. Rooksby, B.S. Cooper, *Nature*, 125 (3151) (1930) 458.
- [148] N. Valenkow and E. Porai-Koshitz, *Z. Kristal*, 95 (1963) 195.
- [149] W.H. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (10) (1932) 3841-3851.
- [150] B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 17 (1934) 249.
- [151] B.E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 8 (10) (1937) 645-654.
- [152] W. Mozgawa, *Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach struktury szkieł z układu $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$* , Praca doktorska, Kraków, 1994 (in Polish).
- [153] E. Görlich, „Stan szklisty” AGH, Kraków, 1989 (in Polish).
- [154] J.H. Konnert, J. Karle and A. Ferguson, *Science*, 179 (4069) (1973) 177-179.
- [155] J.H. Konnert, P.D'Antonio, J. Karle, *J. Non-Cryst. Solids*, 53 (1-2) (1982) 135-141.
- [156] J.C. Phillips, *Solid State Commun.*, 60 (3) (1986) 299-300.
- [157] R. Hosemann, M.P. Hentschel, U. Schmeisser, R. Bruckner, *J. Non-Cryst. Solids* 83 (1-2) (1986) 223-234.
- [158] C.H.L. Goodman, *Nature*, 257 (5525) (1975) 370-372.

- [159] E. Görlich, K. Błaszczak, *Nature*, 265 (5589) (1977) 39-40.
- [160] S. Brawer, *Phys. Rev. B*, 11 (8) (1975) 3173-3194.
- [161] S. Brawer, W.B. White, *J. Chem. Phys.*, 63 (6) (1975) 2421-2432.
- [162] M. Handke, W. Mozgawa, *Vib. Spectr.*, 5 (1) (1993) 75-84.
- [163] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *J. Mol. Struct.*, 404 (1-2) (1997) 193-197.
- [164] M. Handke, M. Sitarz, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.*, 450 (1-3) (1998) 229-238.
- [165] W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, *J. Mol. Struct.*, 511-512 (1999) 251-257.
- [166] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *J. Mol. Struct.*, 511-512 (1999) 281-285.
- [167] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochim. Acta A*, 55 (14) (1999) 2831-2837.
- [168] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochim. Acta A*, 56 (9) (2000) 1819-1823.
- [169] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.*, 555 (2000) 357-362.
- [170] W. Mozgawa, M. Sitarz, *J. Mol. Struct.*, 614 (1-3) (2002) 273-279.
- [171] M. Sitarz, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 1603-1608.
- [172] R.K. Khanna, D.D. Strasz, B. Donn, *J. Chem. Phys.*, 74 (4) (1981) 2108-2115.
- [173] G.N. Greaves and S. Sen, *Adv. Phys.* 56 (1) (2007) 1-166.
- [174] M.C. Wilding, M. Wilson and P.F. McMillan, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (10) (2006) 964-986.
- [175] G.N Greaves, F. Meneau, A. Sapelkin, L.M. Colyer, I. ap Gwym, S. Wade and G. Sankar. *Nat. Mater.*, 2 (2003) 622-629.
- [176] N.N. Ovsiuk and S. Goryainov, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (13) (2006) 134103.
- [177] I. Peral and J. Íñiguez, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (22) (2006) 225502.

- [178] G. Sankar, P.A. Wright, S. Natarajan, J.M. Thomas, G.N. Greaves., A.J. Dent, B.R. Dobson, C.A. Ramsdale and R.H. Jones, *J. Phys. Chem.*, 97 (38) (1993) 9550-9554.
- [179] L.M. Colyer, G.N. Greaves, S.V. Carr and K.K. Fox, *J. Phys. Chem. B*, 101 (48) (1997) 10105-10114.
- [180] G.N. Greaves, F. Meneau, O. Majeérus, D. Jones and J. Taylor, *Science*, 308 (5726) (2005) 1299-1302.
- [181] A.B. Mukhopadhyay, C. Olgshleger and M. Dlog, *Phys. Rev. B*, 69 (1) 0122021 (2004) 122021-122024.
- [182] F. Meneau, N. Greaves, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 238 (1-4) (2005) 70-74.
- [183] C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (42-44) (2008) 4703-4712.
- [184] E.G. Ponyatovsky and O.I. Barkolov, *Mater. Sci Rep.*, 8 (4) (1992) 147-191.
- [185] C. Kosanovic, J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, M. Stubicar, A. Tonjec, T. Yamamoto, *Zeolites*, 13 (1993) 261-268.
- [186] R.A. Secco, S.V. Goryainov, Y. Huang, *Phys. Status Solidi B*, 242 (8) (2005) R73-R75.
- [187] Z. Pilter, S. Szabo, M. Hasznos-Nezdei, E. Pallai-Varsanyi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (1-3) (2000) 257-262.
- [188] T. Ohgushi, S. Komarneni, A.S. Bhalla, *J. Porous Mat.*, 8 (1) (2001) 23-35.
- [189] A. Kremenovic, P. Norby, R. Dimitrijevic, V. Dondur, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 611-618.
- [190] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.*, 14 (1987) 80-93, 122-138, 542-552.
- [191] R.J. Bell and P. Dean, *Discuss. Faraday Soc.*, 50 (1970) 55-61.
- [192] M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.*, 348 (1995) 341-344.
- [193] B.N. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (4) (1990) 846-855.

- [194] H. Moenke, *Mineralspektren*, Akademie-Verlag Berlin 1962.
- [195] C.M.B. Henderson, D. Taylor, *Spectrochim. Acta A*, 33 (3-4) (1977) 283-290.
- [196] C.M.B. Henderson, D. Taylor, *Spectrochim. Acta A*, 35 (8) (1979) 929-935.
- [197] R.G. Milkey, *Am. Mineral.*, 45 (1960) 990-1007.
- [198] E.M. Flanigen, H. Khatami, H. Szymanski, *Adv. Chem. S.*, 101 (1971) 201-228.
- [199] W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.*, 596 (1-3) (2001) 129-137.
- [200] E. Geidel, H. Böhlig, Ch. Peuker, W. Pilz, in *Stud. Surf. Sci. Catalysis 65*, G. Ohlmann, H. Pfeifer, R. Fricke (eds), Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 511-519.
- [201] I. A. Brodskii, S. P. Zhdanov, in: *Proc. 5th Int. Zeolite Conf, Naples*, L. V. Rees, (ed.), Heyden, London, 1980, pp. 234-241.
- [202] H. Esemann, H. Forster, F. Geidel, K. Krause, *Microporous Mater.* 6 (5-6) (1996) 321-329.
- [203] G. H. Kuhl, *J. Phys. Chem. Solids* 38 (11) (1977) 1259-1263.
- [204] H. Forster, in: *Spectroscopic and Computational Studies on Supramolecular Systems*, J. E. Davies (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, pp. 29-60.
- [205] V. B. Kazansky, in *Stud. Surf. Sci. Catalysis, 65*, H. Pfeifer, R. Fricke (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 117-131.
- [206] M.D. Baker, J. Godber, K. Helwig, G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6017-6024.
- [207] T. Wakihara, T. Sato, S. Kohara, G. Sankar, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K.J.D. MacKenzie, *Microporous Mesoporous Mater.*, 136 (1-3) (2010) 92-96.
- [208] W B. White and B.A. DeAngelis, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 985-995.
- [209] S.K. Sharma, B. Simons and H.S. Yoder, Jr., *Am. Mineral.*, 68 (1983) 1113-1125.

- [210] W.B. White, Order-disorder effects. In: V.C. Farmer, Ed. The infrared spectra of minerals, Mineral. Soc., London, 1974, pp.87-110.
- [211] P.K. Dutta and M. Puri, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4329-4333.
- [212] P.K. Dutta, D.C. Shieh and M. Puri, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2332-2336.
- [213] F.L. Galeener, *Phys. Rev. B*, 19 (1979) 4292- 4297.
- [214] S.K. Sharma and B. Simons, *Am. Mineral.*, 66 (1981) 118-126.
- [215] S.K. Sharma, J.F. Mammone and M.F. Nicol, *Nature*, 292 (1981) 140-141.
- [216] S.K. Sharma, J.A. Philpotts and D.W. Matson, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 403-410.
- [217] D.W. Matson, S.K. Sharma and J.A. Philpotts; *Am. Mineral.*, 71 (5-6) (1986) 694-704.
- [218] D.W. Matson, S.K. Sharma and J.A. Philpotts, *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (2-3) (1983) 323-352.
- [219] W.B. White, Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by Raman spectroscopy. In C. Karr, Ed. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial materials, Academic Press, New York, 1975, pp. 325-358.
- [220] B.O. Mysen, D. Virgo and C.M. Scarfe, *Am. Mineral.*, 65 (1980) 690-710.
- [221] D.W. Matson and S.K. Sharma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 1913-1924.
- [222] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F-S. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 46 (2001) 23-34.
- [223] K.T. No, D.H. Bae, M.S. John, *J. Phys. Chem*, 90 (9) (1986) 1772-1780.
- [224] J.B. Bates and A.S. Quist, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 1528-1533.
- [225] J. Etchepare, M. Merian and P. Kalpan, *J. Chem. Phys.*, 64 (1978) 1531-1537.
- [226] D.E. Day and G.E. Rindone, *Am. Ceram. Soc. J.*, 45 (1962) 489-496.

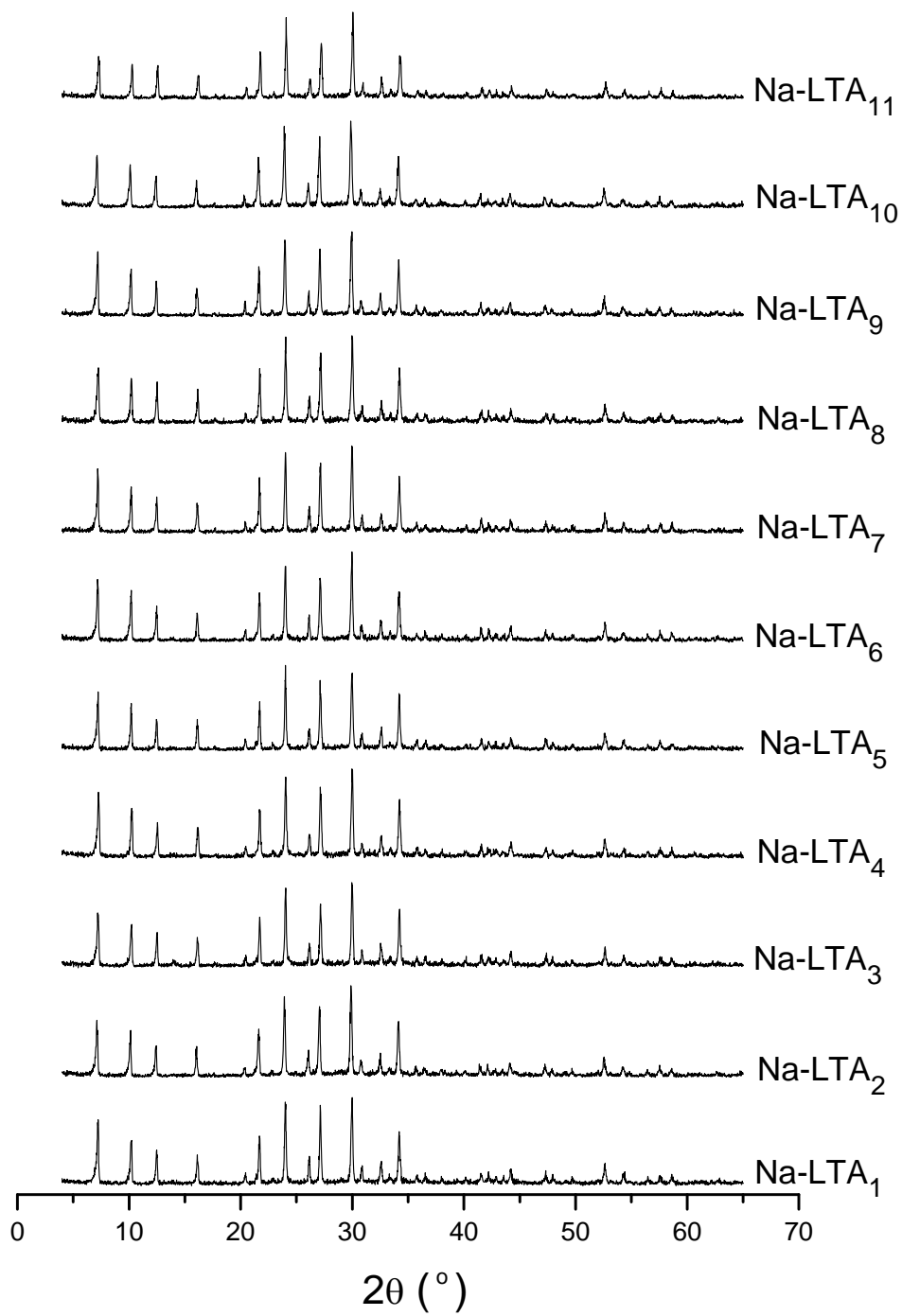
- [227] B.O. Mysen, D. Virgo and I. Kushiro, *Am. Mineral.*, 66 (1980) 678-701.
- [228] F.A. Seifert, B.O. Mysen and D. Virgo, *Am. Mineral.*, 67 (1982) 696-717.
- [229] A. Navrotsky, G. Peraudeau, P. McMillan and J.P. Coutures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1982) 2039-2047.
- [230] M.E. Fleet, C.T. Herzberg, G.S. Henderson, E.D. Crozier, M.D. Osborne and C.F. Scarfe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984) 1455-1466.
- [231] M.F. Hochella Jr and G.E. Brown Jr, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 1137-1142.
- [232] A.C. Wright and A.J. Leadbetter, *Phys. Chem. Glasses*, 17 (1976) 122-145.
- [233] M. Taylor and G.E. Brown Jr, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979a) 61-65.
- [234] M. Taylor and G.E. Brown Jr, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979b) 1467-1473.
- [235] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 4570-4578.
- [236] N.L. Bowen, *Am. J. Sci.*, 33 (1912) 551-573.
- [237] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 18 (1975) 17-28.
- [238] C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J. Klinowski, A. Putins, J.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 10 (1983) 556-558.
- [239] G. Engelhardt, D. Michel, „High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites”, John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- [240] C. A. Fyfe, G.C. Gobbi, W.J. Murphy, R.S. Ozubko, D.A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.* 106(1984) 4435-4438.
- [241] E. Dupree and R.F. Pettifer, *Nature*, 308 (1984) 523-526.
- [242] B.L. Phillips, R.J. Kirkpatrick and G.L. Hovis, *Physics and Chemistry of Minerals*, 16 (1988) 626-275.

- [243] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmark and G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992-4996.
- [244] G. Engelhardt, D. Zeigan, E. Lippmaa and M.Z. Magi, *Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 35–38.
- [245] J.M. Thomas, L.A. Bursill, E.A. Lodge, A.K. Cheetham and C.A. Fyfe, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (6) (1981) 276–277.
- [246] L.A. Bursill, E.A. Lodge, J.M. Thomas and A.K. Cheetham, *J. Phys. Chem.* 85 (16) (1981) 2409–2421.
- [247] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samosen, G. Engelhard, A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (15) (1980) 4889-4893.
- [248] M.T. Melchior, D.E. W.Vaughan, R.H. Jarmanand, A.J. Jacobson, *Nature*, 298 (1982) 455-456.
- [249] K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, vol. 6, Pergamon, New York, 2002.
- [250] J.G. Thompson, P.J.R. Uwins, A.K. Whittaker and J.D.R. Mackinnon, *Clay and Clay Minerals* 40 No.4 (1992)369-380.
- [251] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S.L. Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [252] R.W. Thompson, M.J. Huber, *J. Cryst. Growth* 56 (1982) 711-722.
- [253] N. Burriesci, M.L. Crisafulli, N. Giordano, J.C.J. Bart, *Mat. Lett.* 2 (1984) 401-406.
- [254] E.I. Bassaldella, A. Kikot, J.C. Tara, *Mat. Lett.* 31 (1997) 83-86.
- [255] T. Brar, P. France, P.G. Smirniotis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1133-1139.
- [256] C.I.Round, S.J. Hill, K. Lathamand, C.D. Williams, *Microporous Mater.* 11 (1997) 213-225.

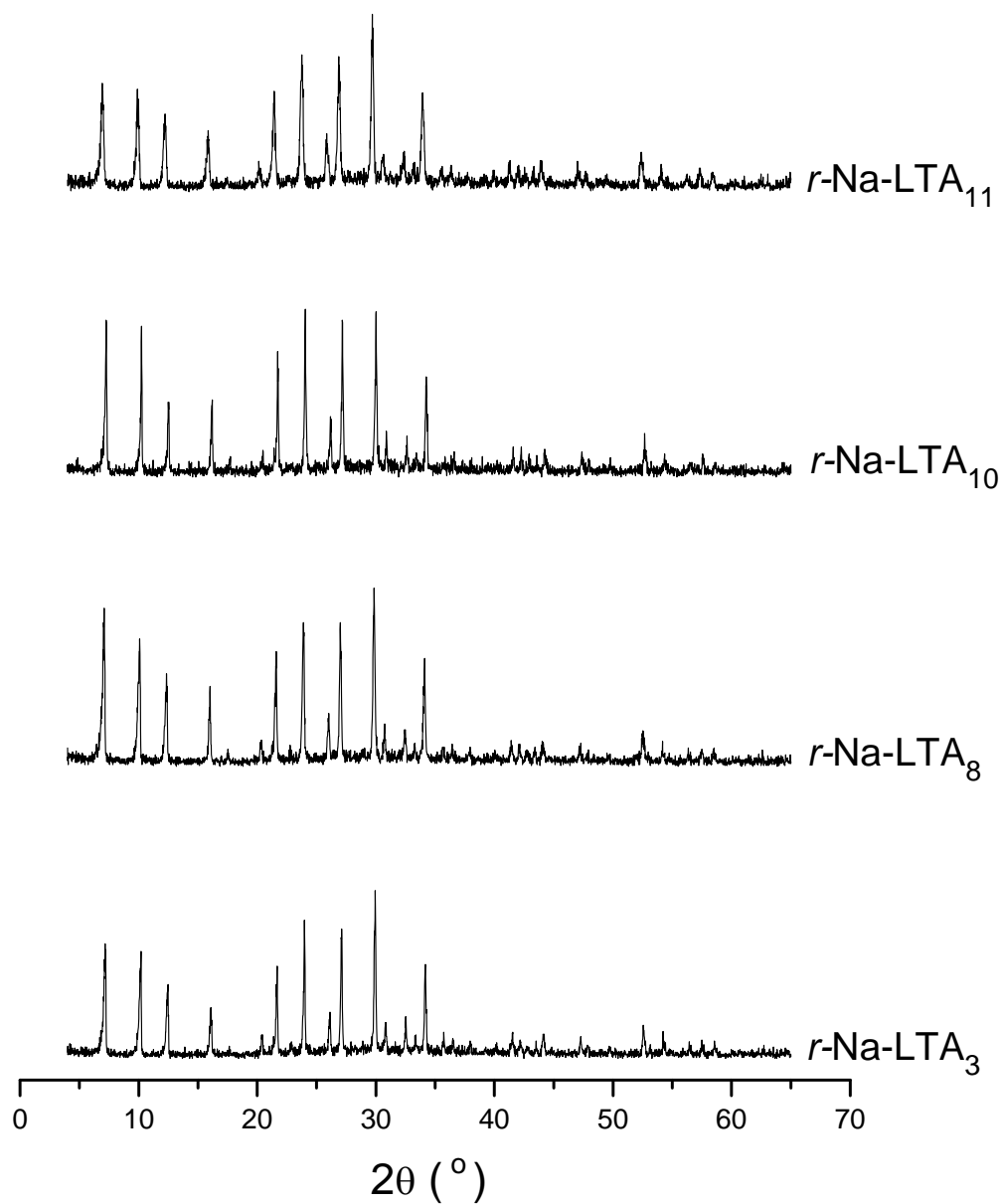
- [257] I. Krznicaric, T. Antonic, J. Bronic, B. Subotic, R.W. Thompson, *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 7-17.
- [258] B. Bayati, A.A. Babaluo, R. Karimi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2653-2657.
- [259] S.P. Zhdanov, in: L.B. Sand, E.M. Flanigen (Eds.), *Molecular Sieve Zeolites – I, Advances in Chemistry Series No. 101*, American Chemical Society: Washington, DC, 1971, p. 20.
- [260] J. Bronic, B. Subotic, I. Šmit, L.J.A. Despotovic, in: P.J. Grobet, W.J. Mortier, F.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in Zeolite Materials Science, Studies in Surface Science and Catalysis No. 37*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 107
- [261] Z. Gabelica, N. Blom, E.G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227-248.
- [262] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa, *Zeolites* 11 (1991) 767-775.
- [263] C. Kosanovic, T. Antonic Jelic, J. Bronic, D. Kralj, B. Subotic, *Microporous Mesoporous Mater* 137 (2011) 72-82.
- [264] C.M.B. Henderson and A.B. Thompson, *Amer Miner.*, 65 (1980) 970-980.
- [265] W.H. Baur, *Microporous Mesoporous Mater.* 25 (1998) 229-230.
- [266] W. Jin, R.K. Kalia, P. Vashistha, *Phys. Rev. B* 50(1) (1994) 118-131.

8. Prilog

XRPD dijagrami laboratorijski-sintetisanih uzoraka Na-LTA zeolita

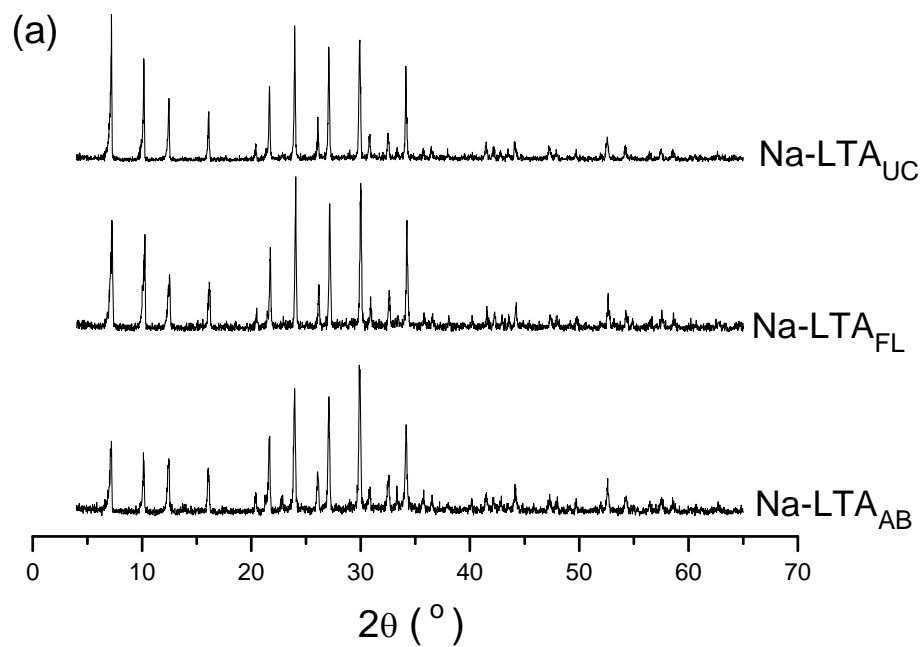
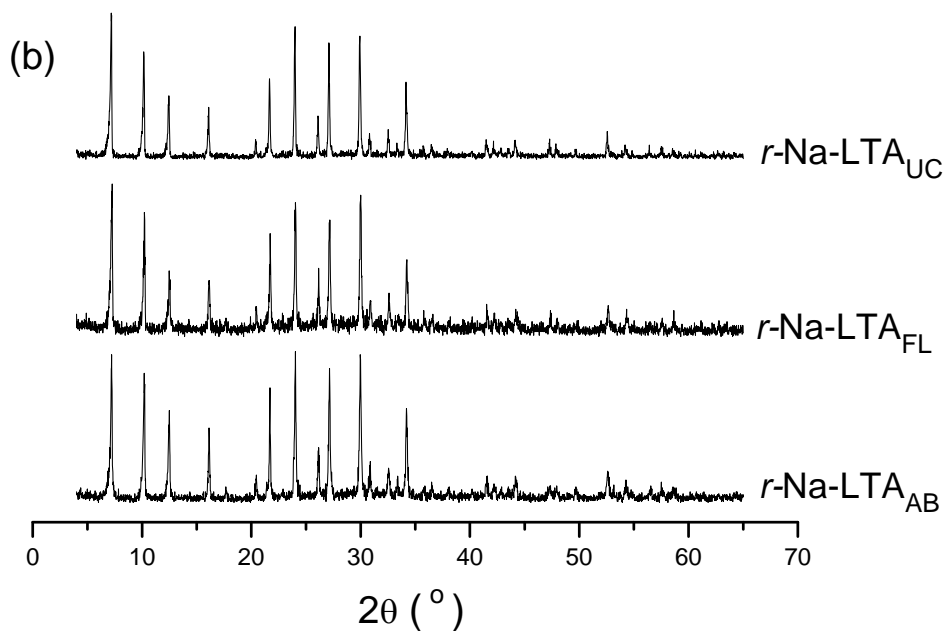


XRPD dijagrami laboratorijski-sintetisanih uzoraka Na-LTA zeolita
podvrgnutih tretmanu refluksovanja

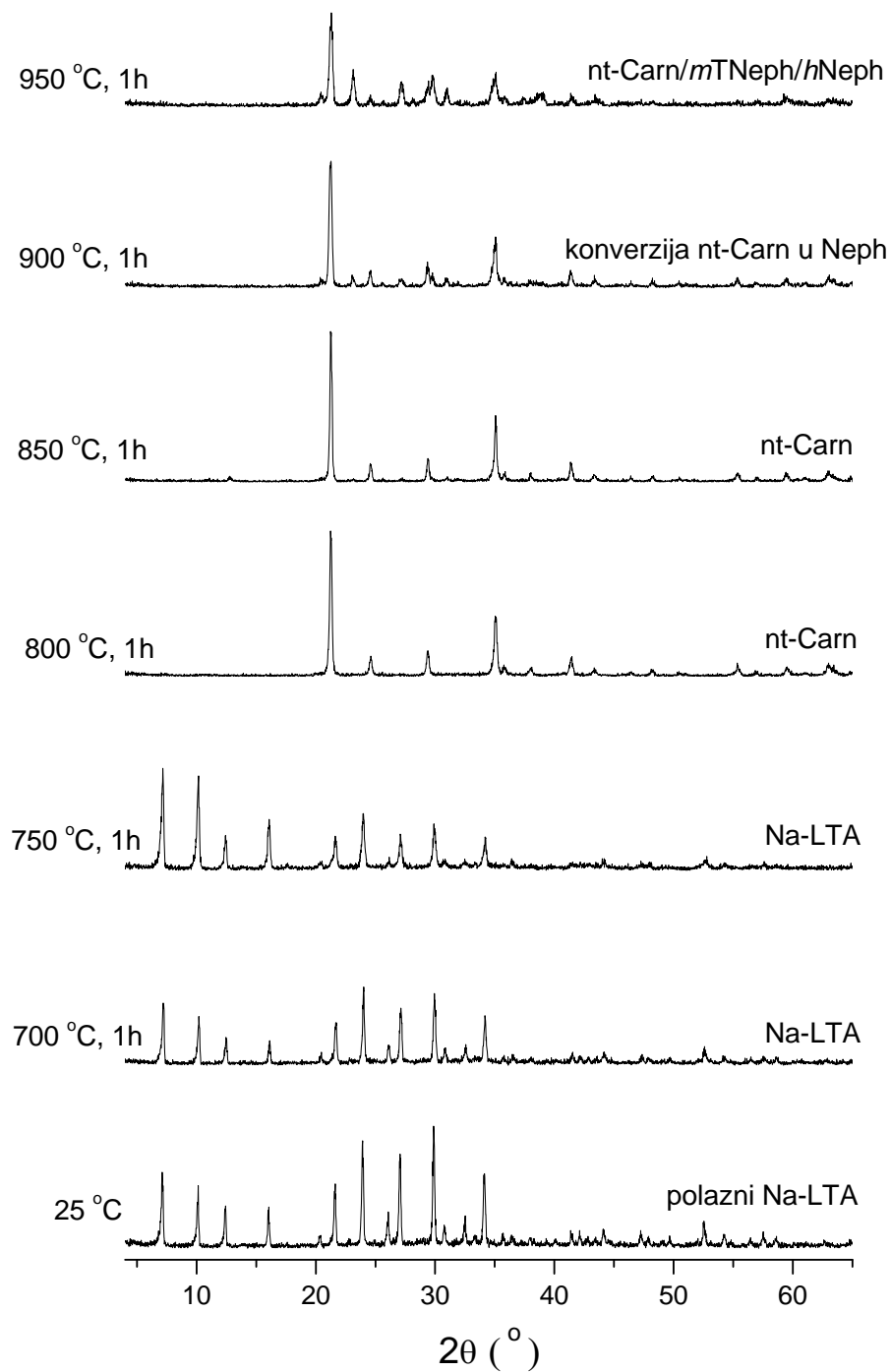


XRPD dijagrami komercijalnih uzoraka Na-LTA zeolita

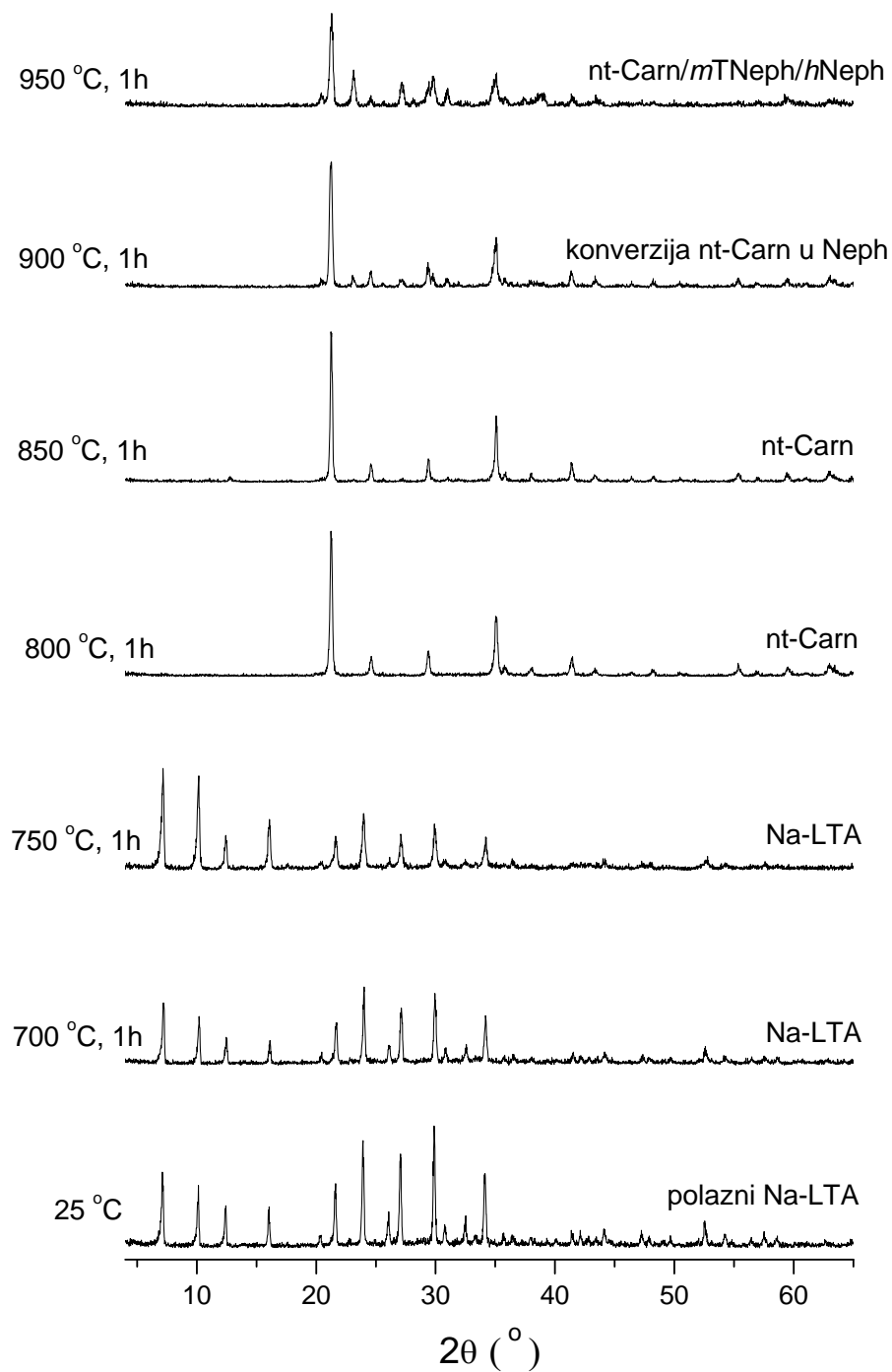
(a) polazni i (b) refluks-tretirani



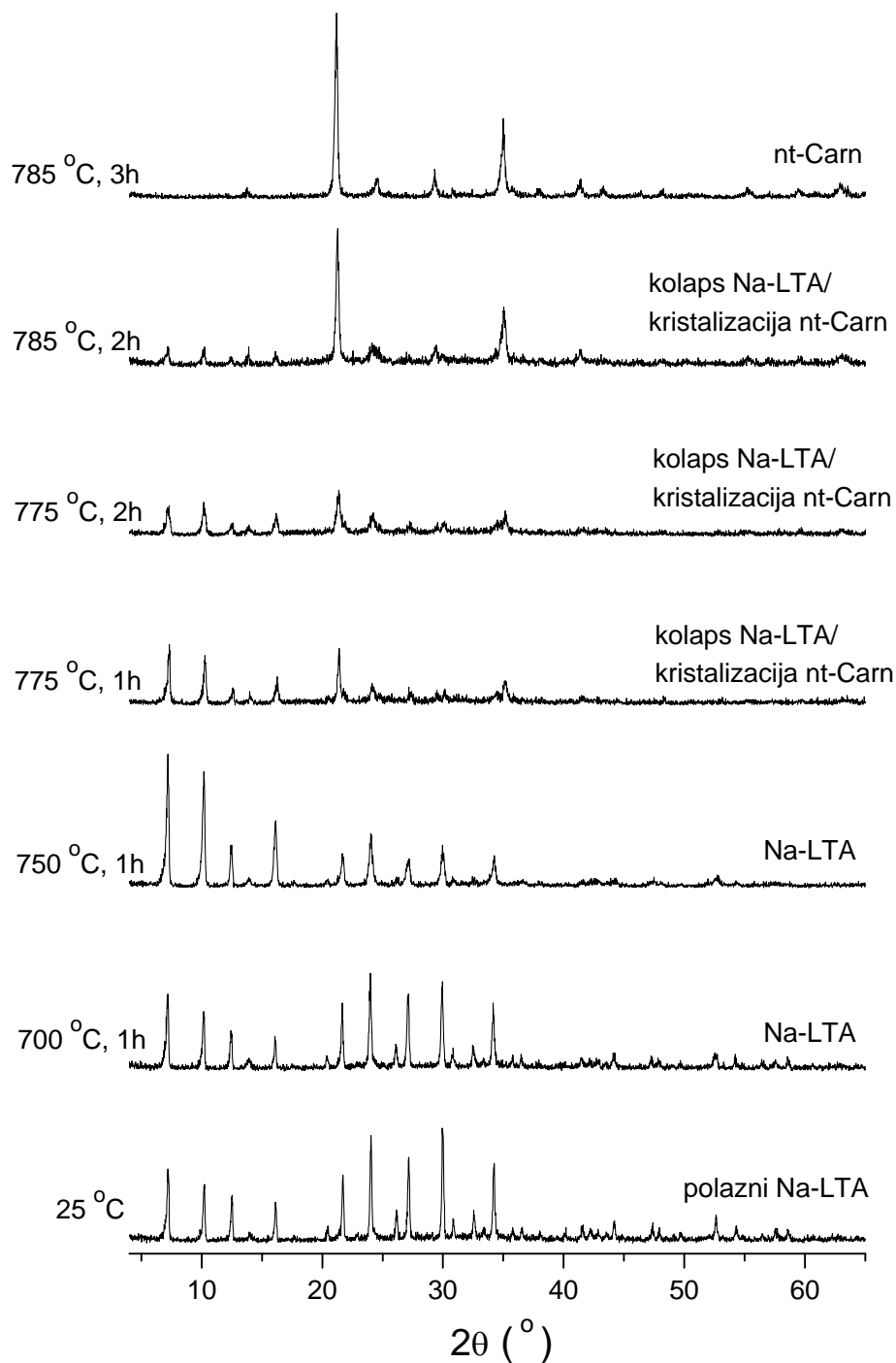
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₁



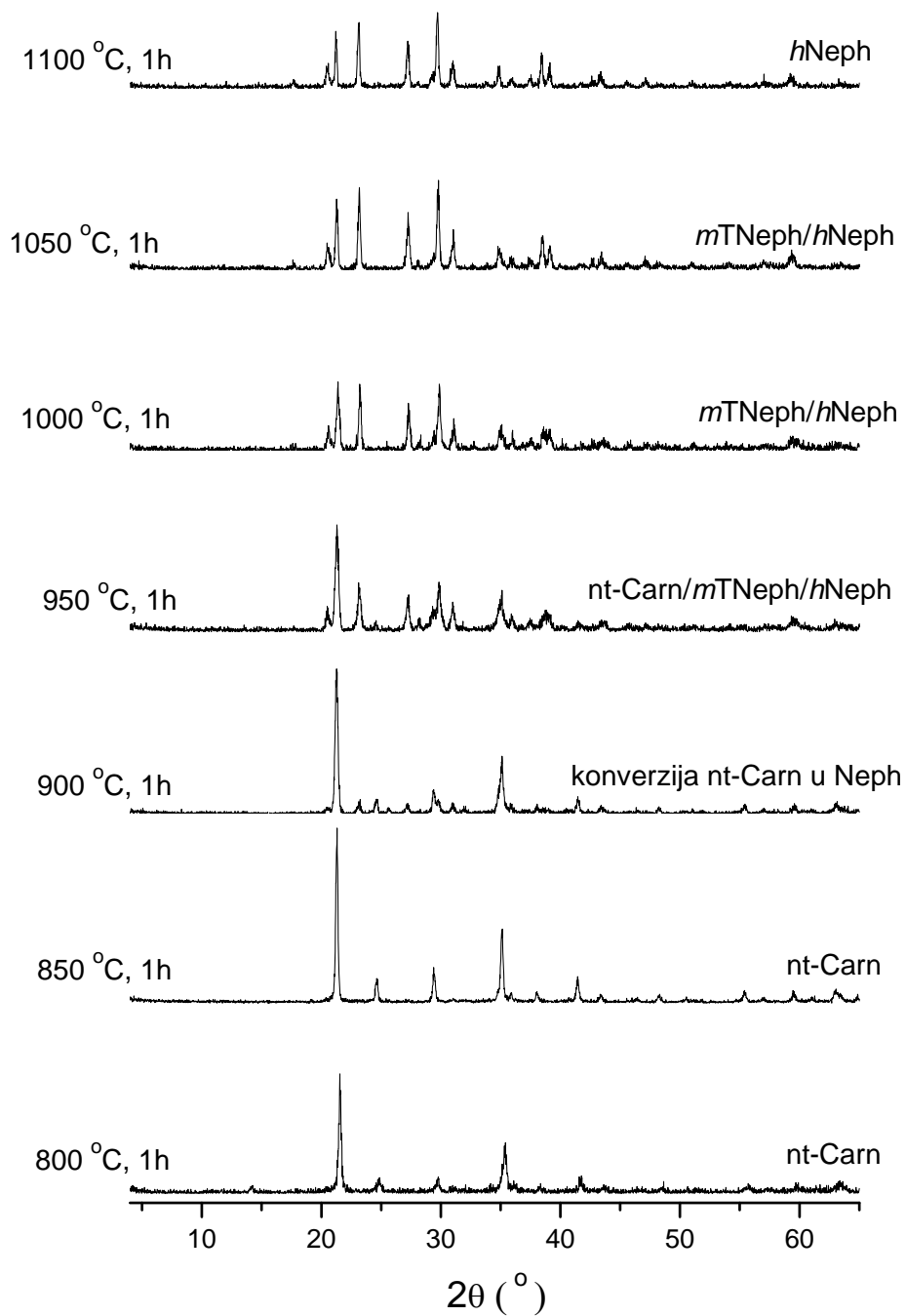
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₂



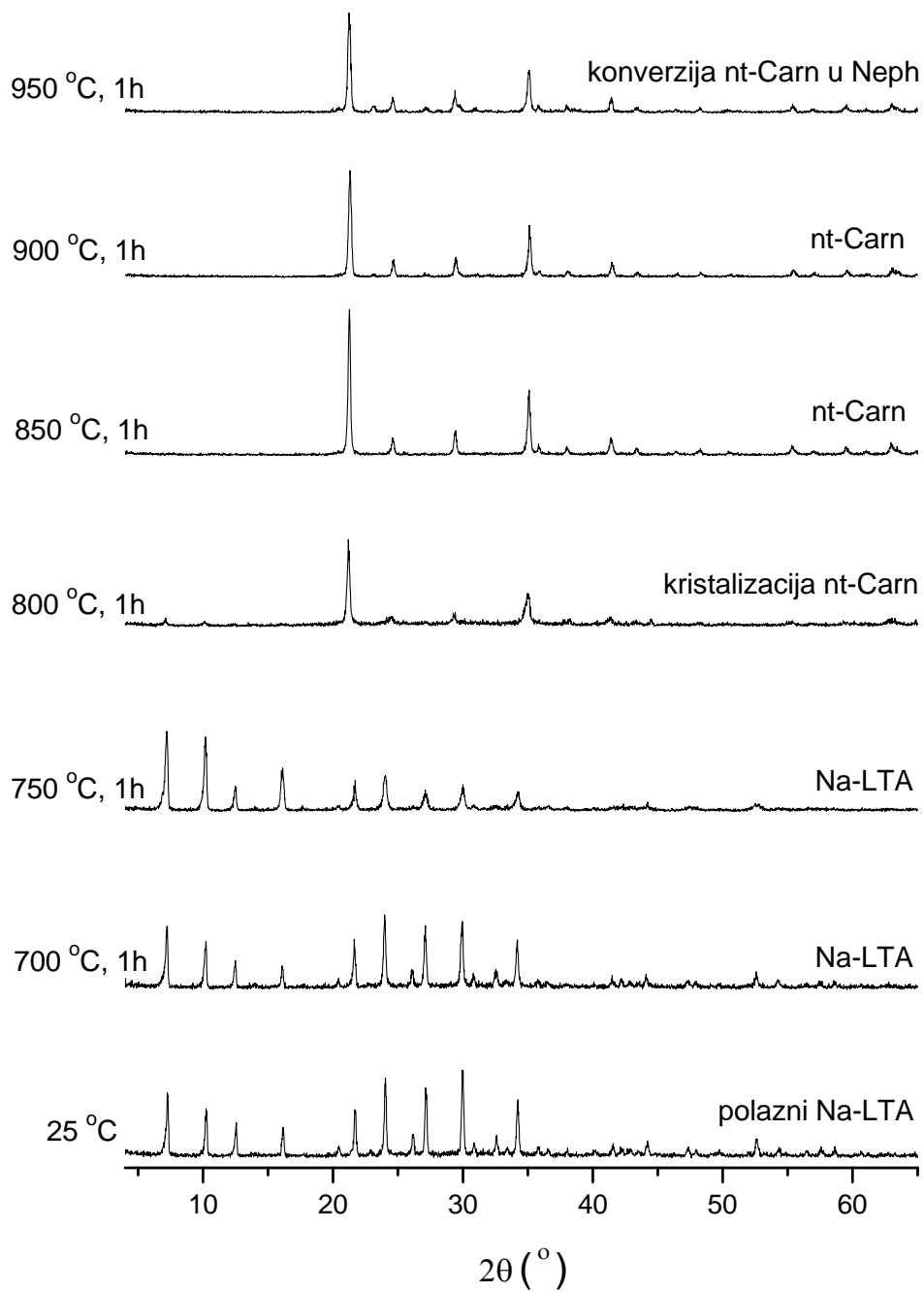
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₃



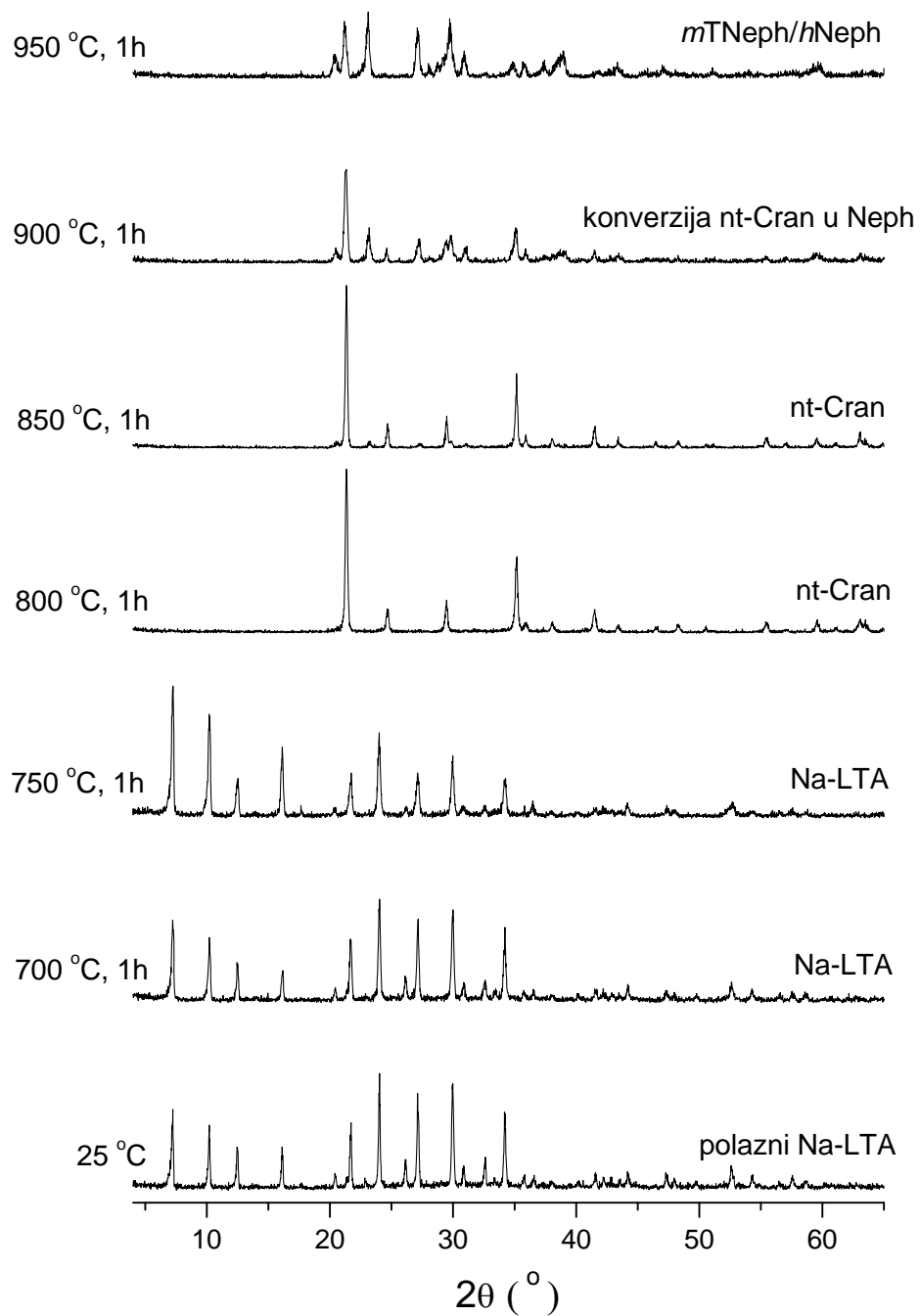
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₃



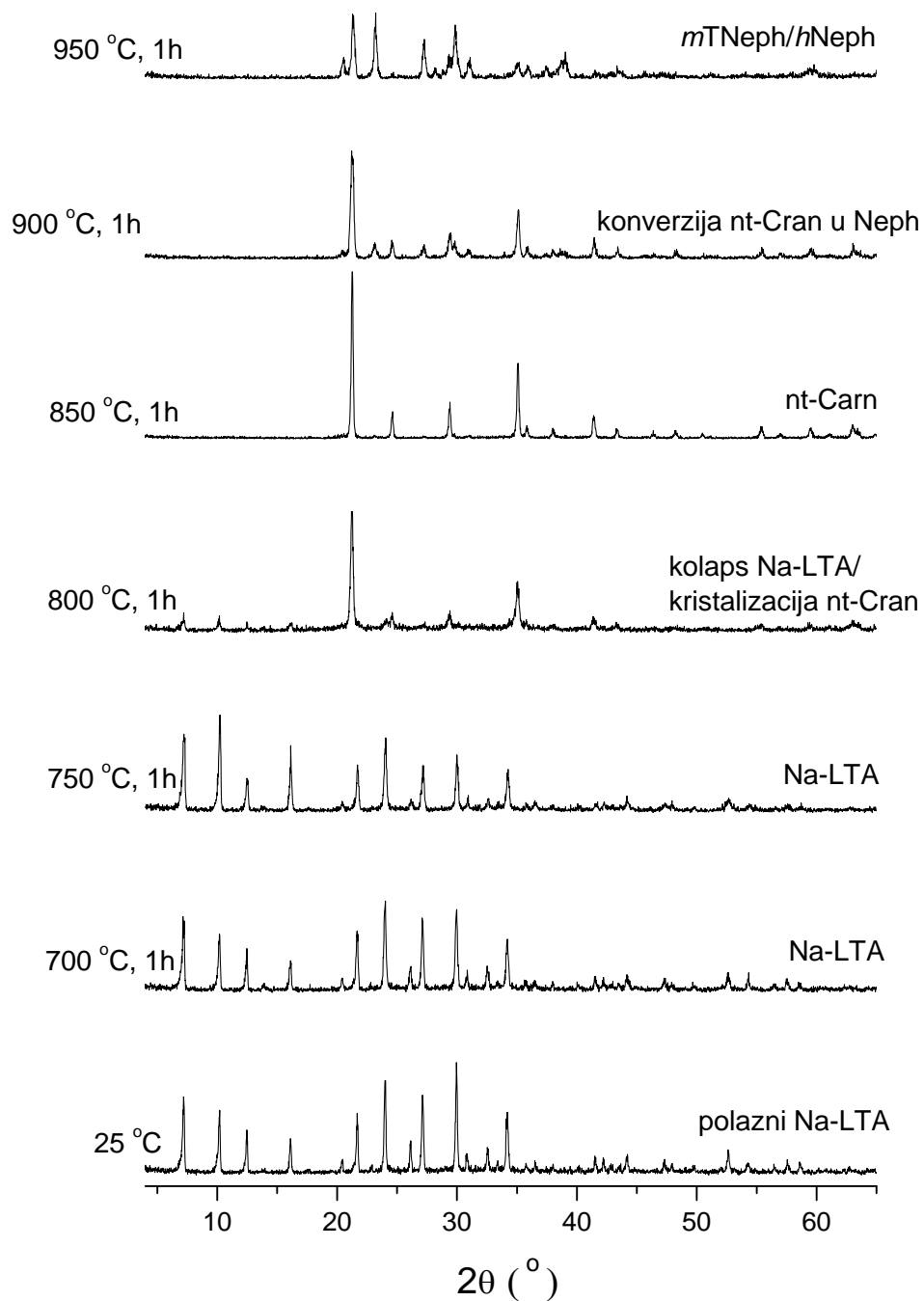
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₄



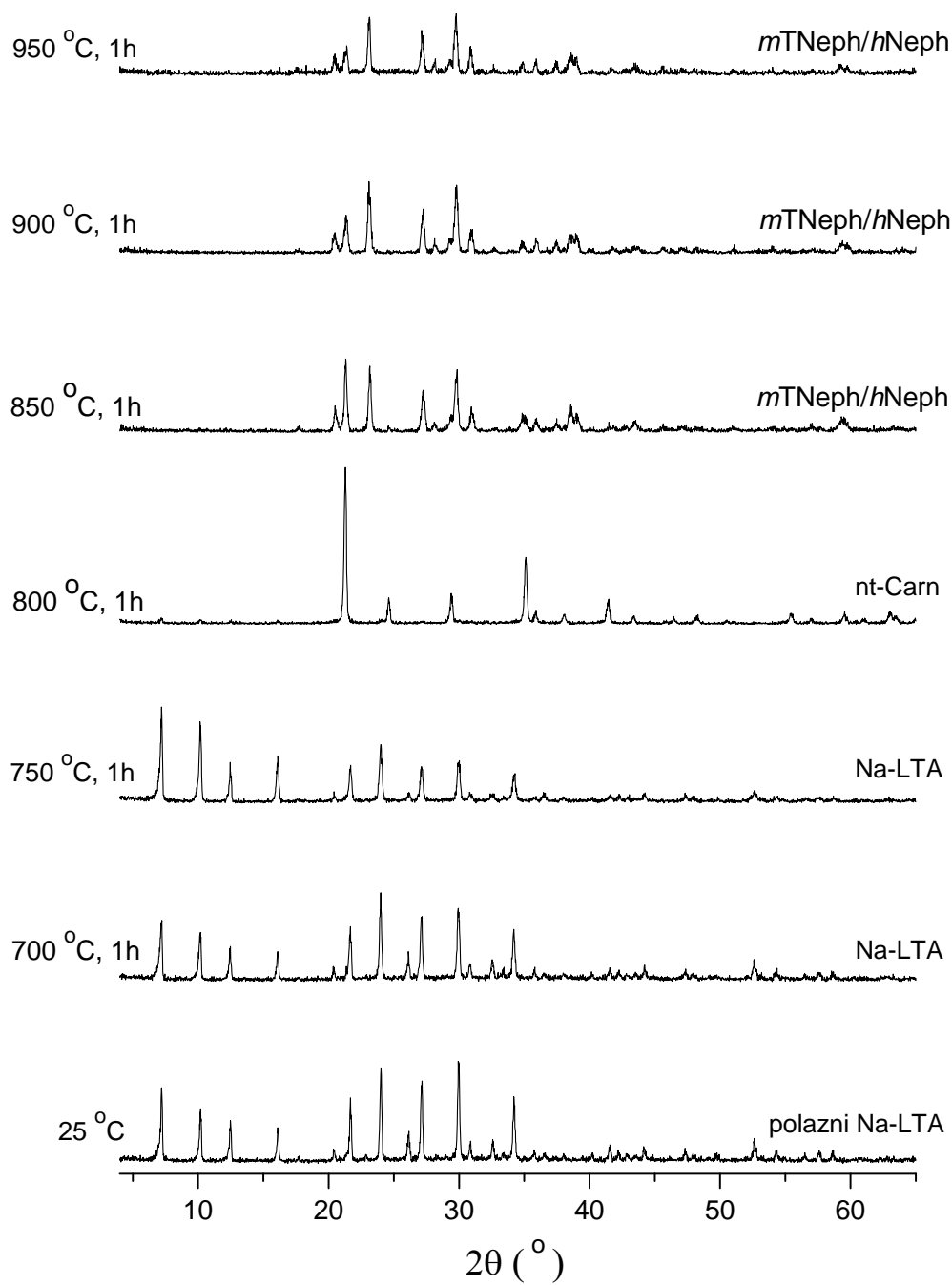
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₅



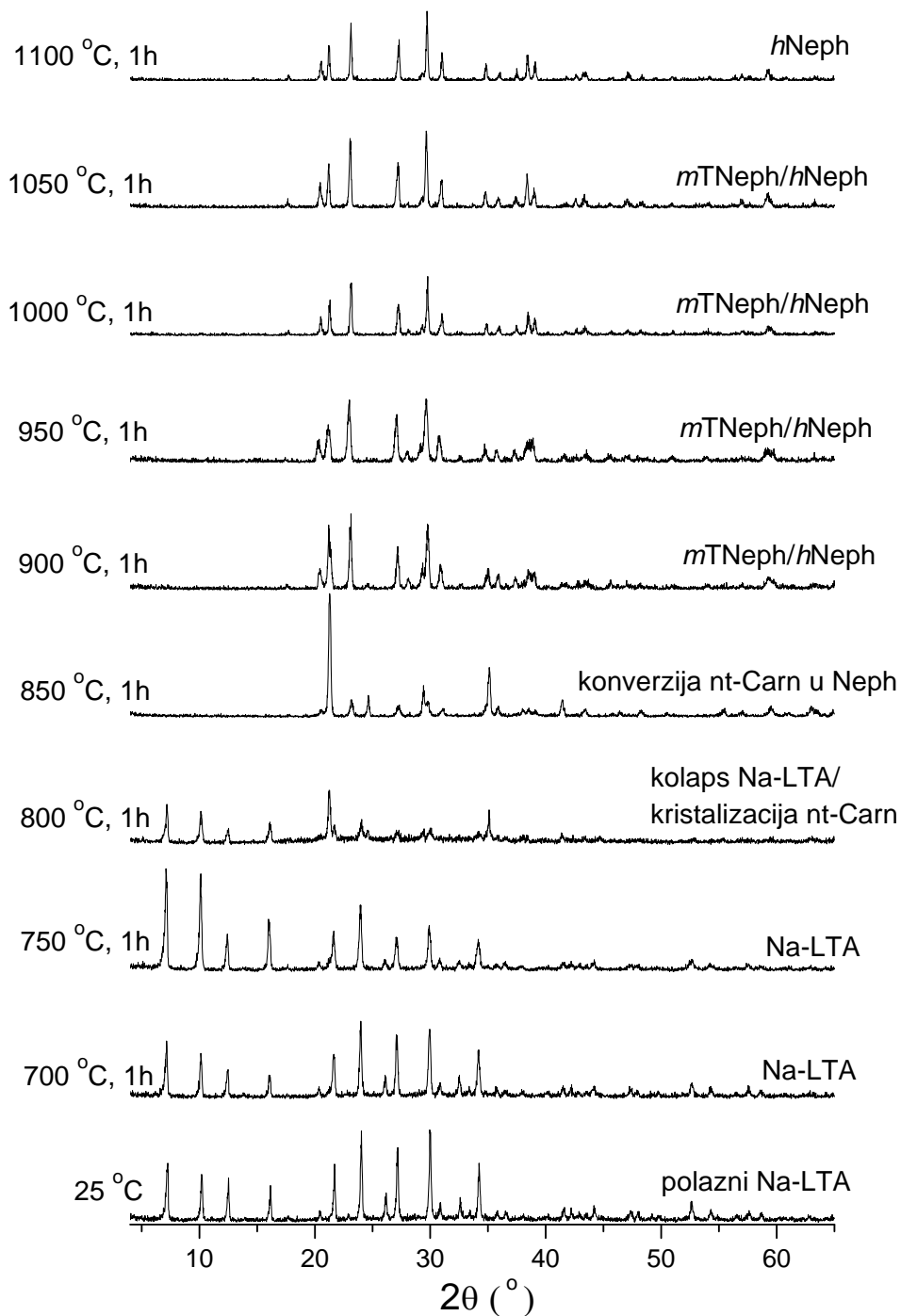
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₆



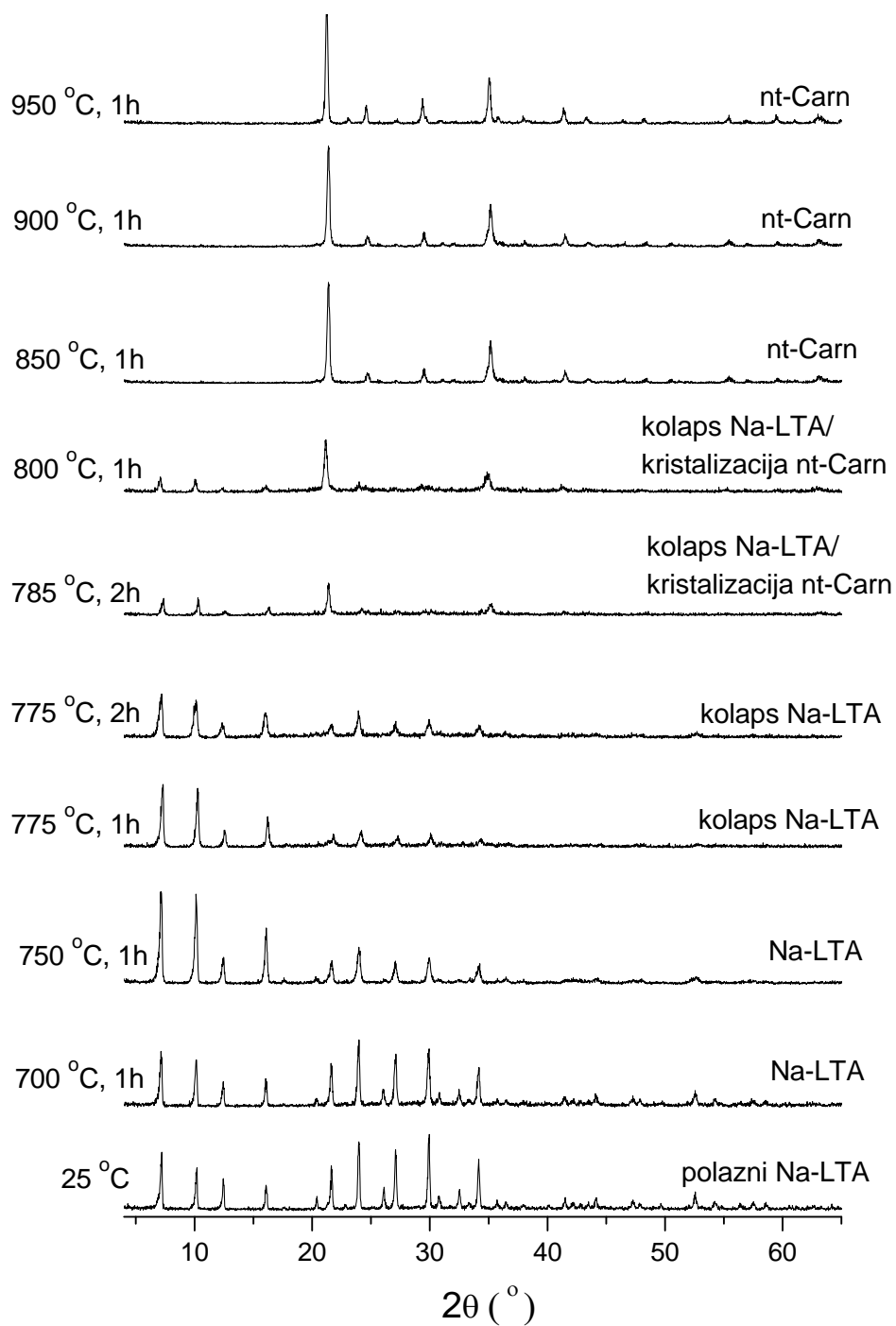
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₇



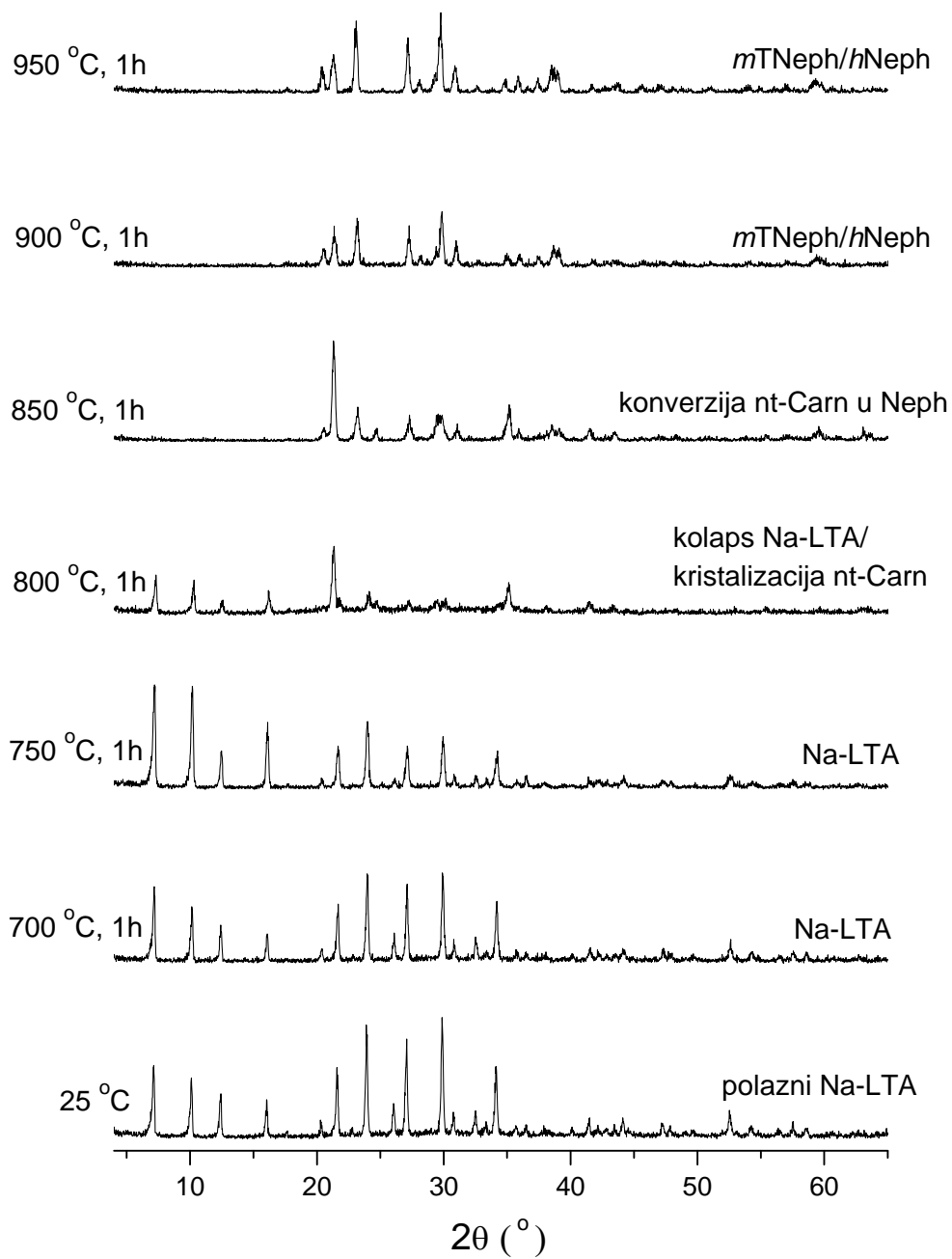
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₈



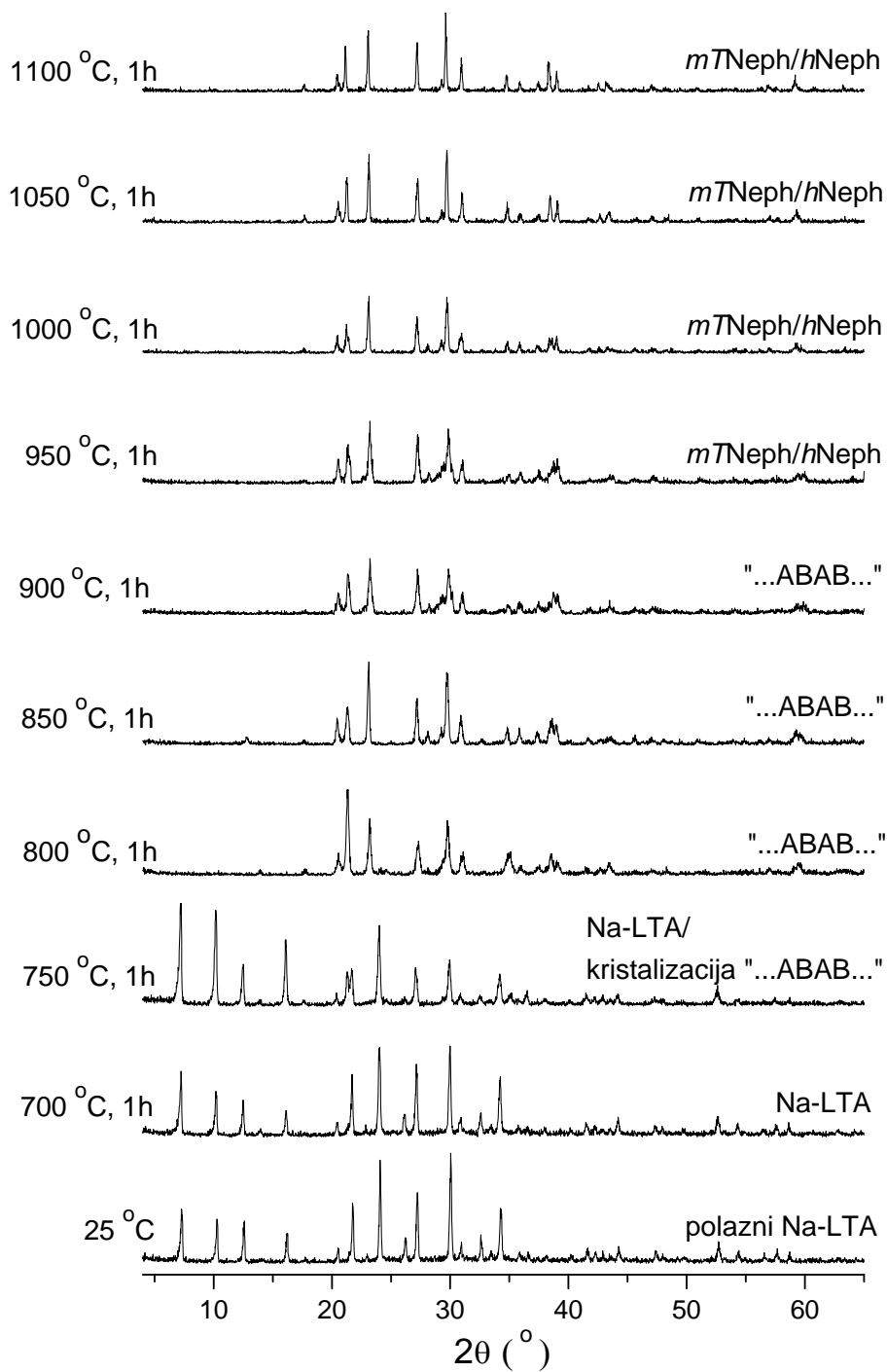
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₉



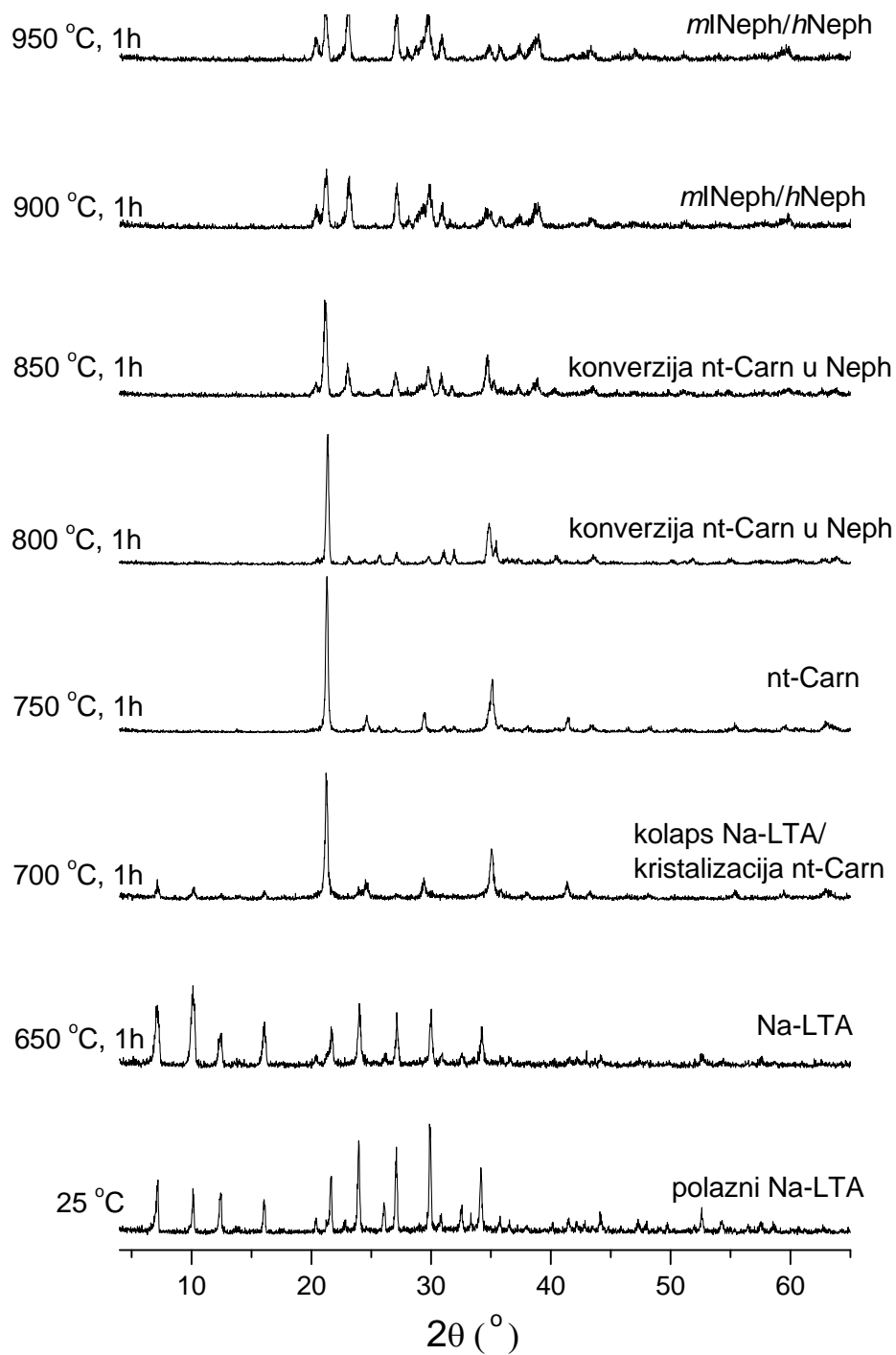
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₁₀



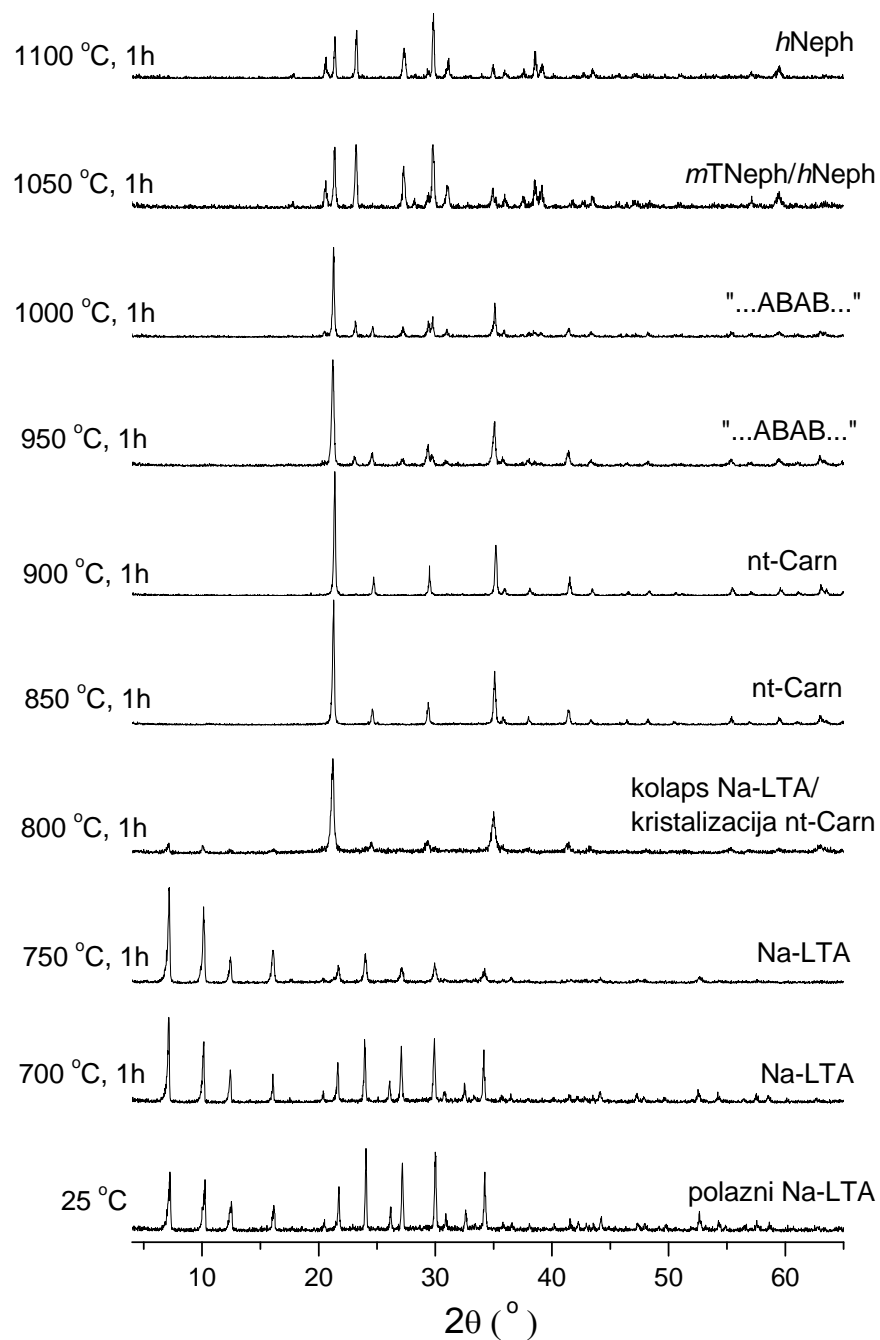
XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT laboratorijski-sintetisanog uzorka
zeolita Na-LTA₁₁



XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT komercijalnog uzorka zeolita

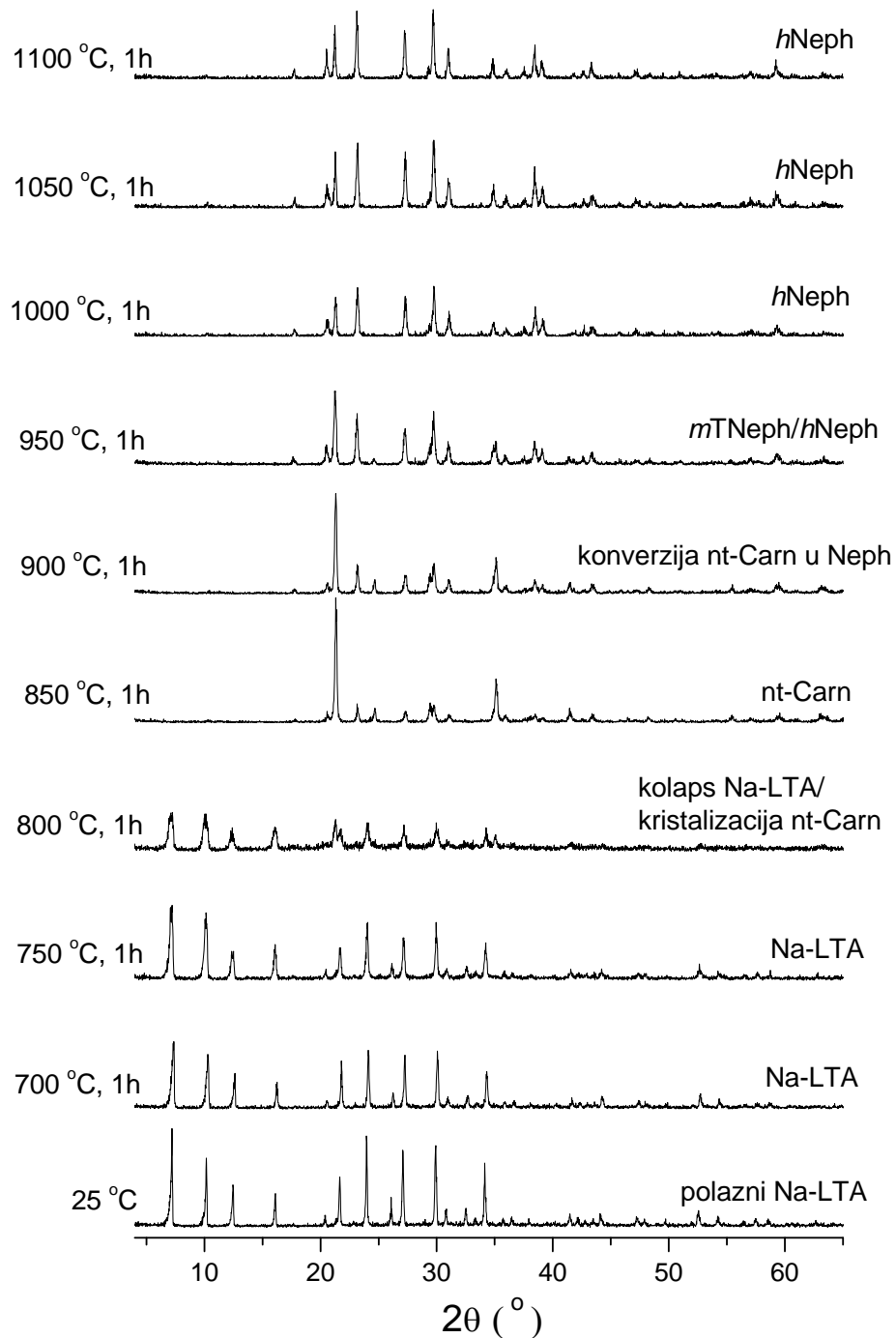
Na-LTA_{AB}

XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT komercijalnog uzorka zeolita

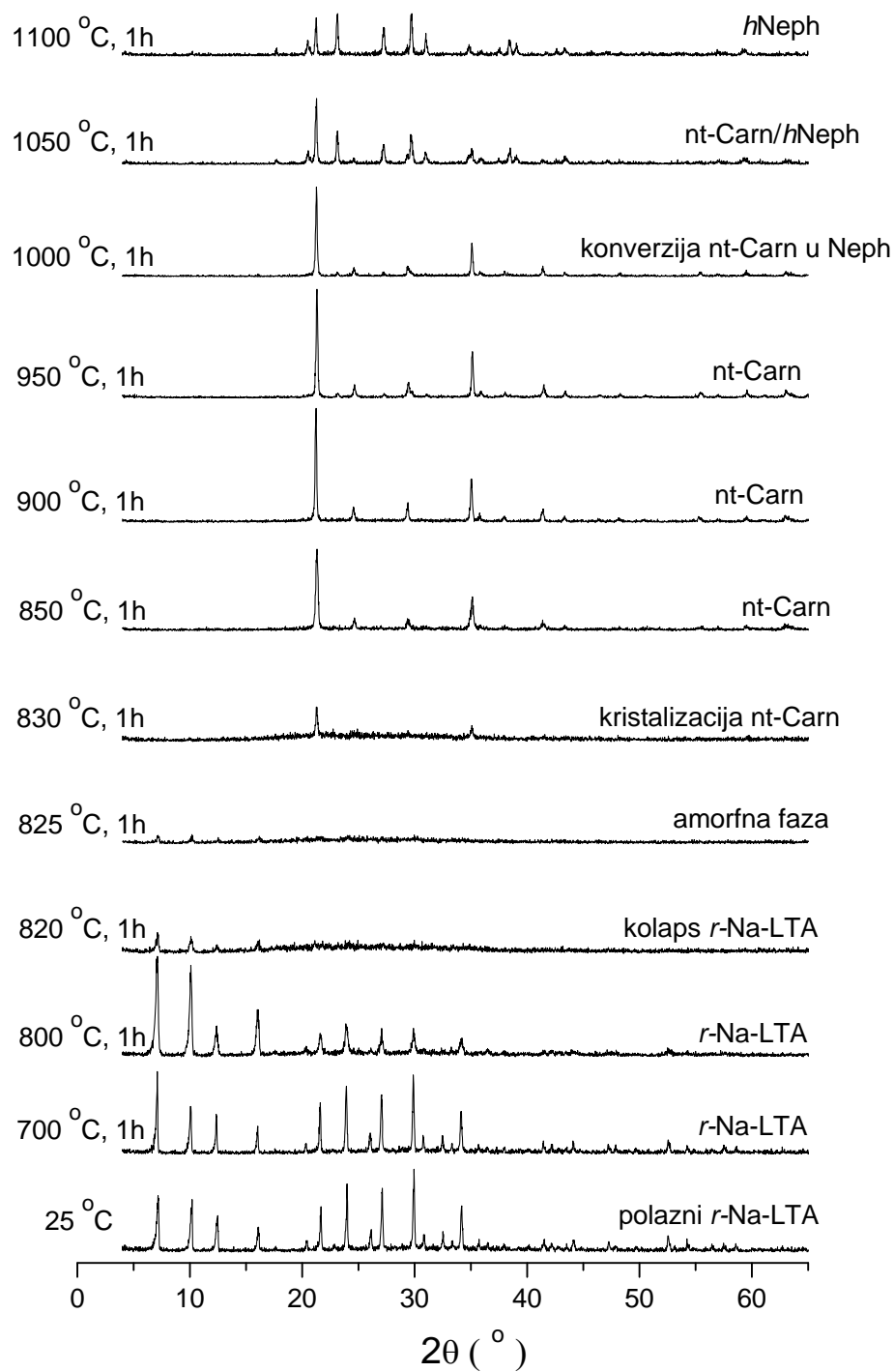
Na-LTA_{FL}

XRPD dijagrami faza formiranih tokom TIT komercijalnog uzorka zeolita Na-

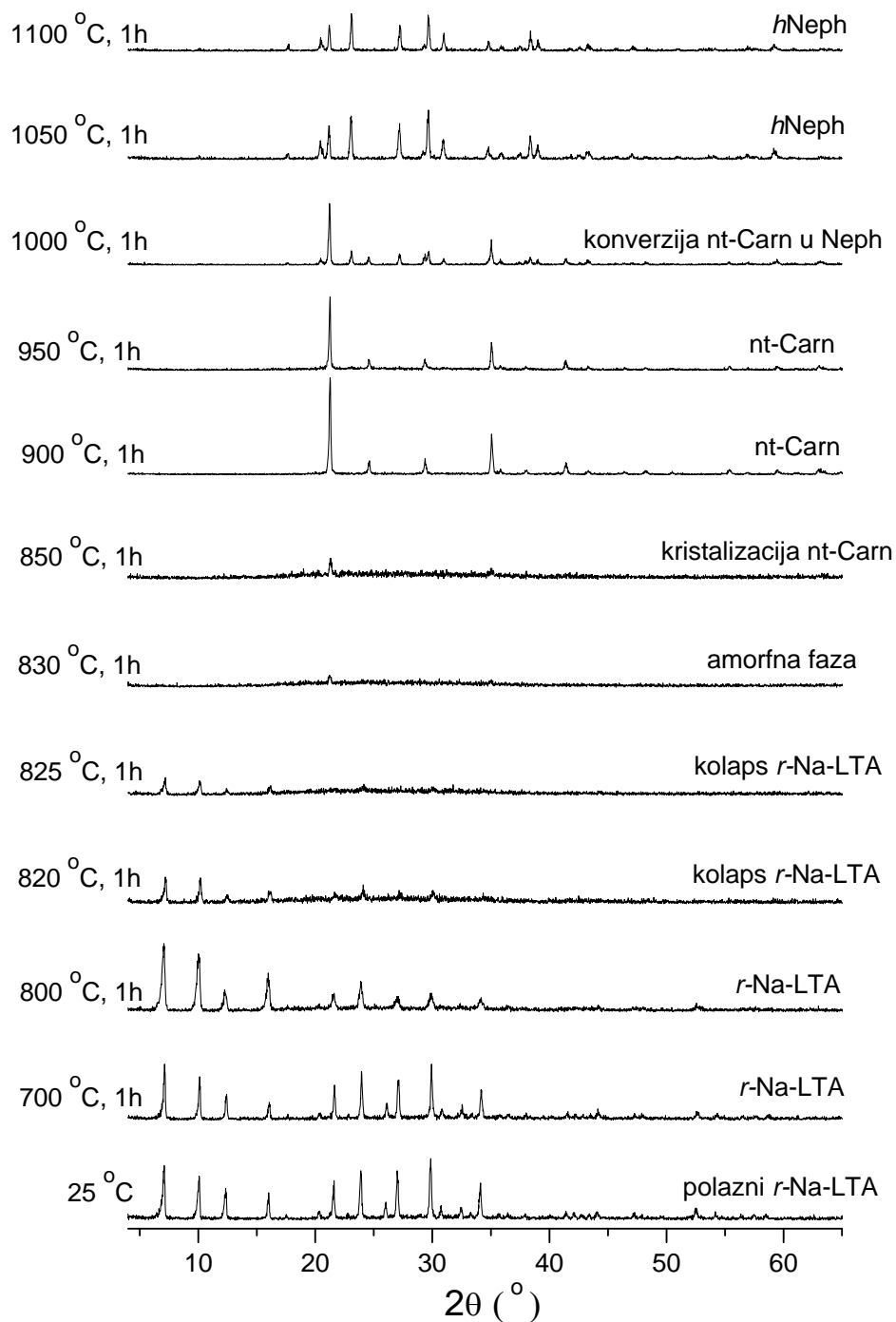
LTA_{UC}



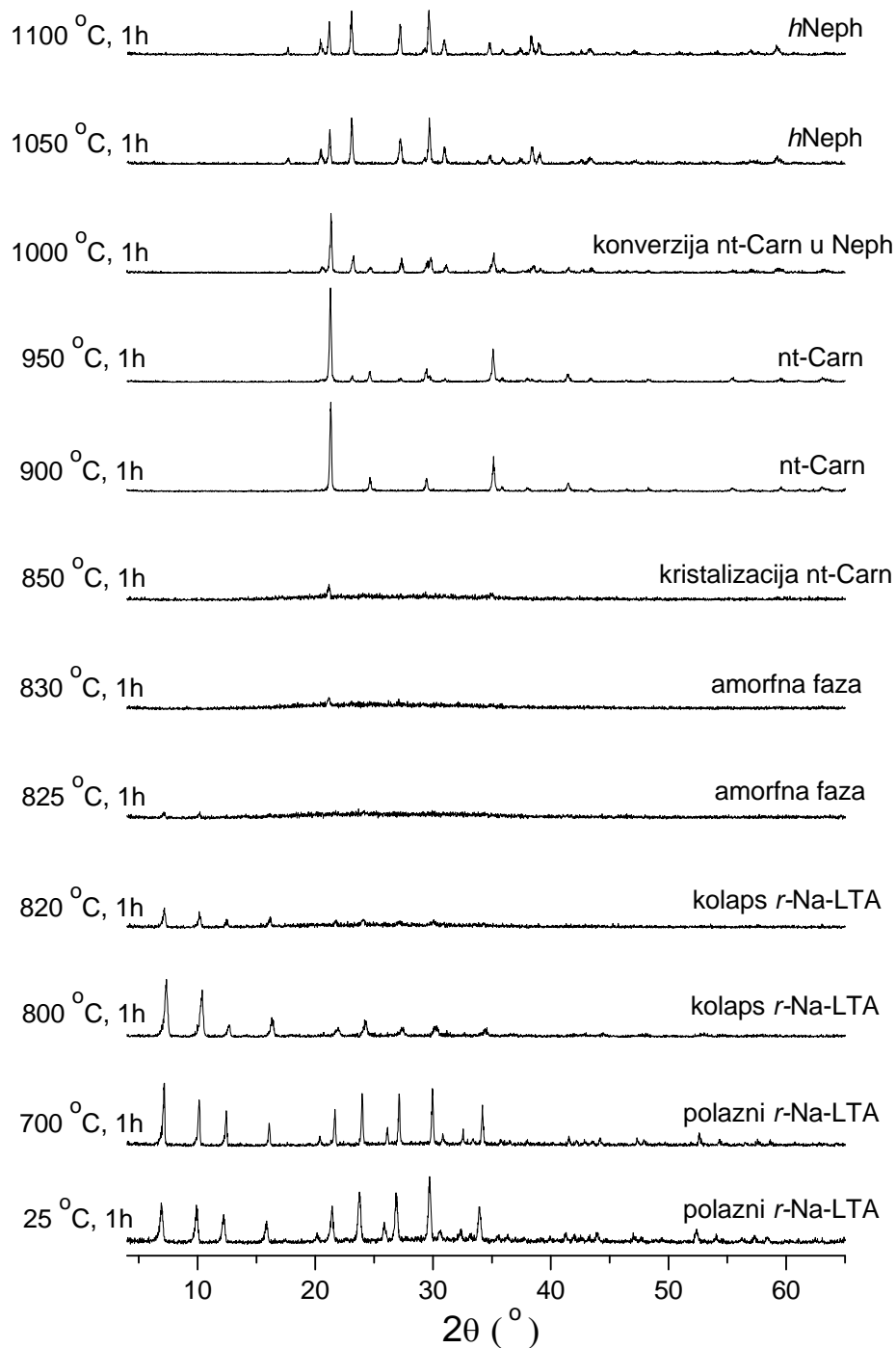
XRPD dijagrami faza dobijenih TIT laboratorijski-sintetisanog uzoraka zeolita
Na-LTA₃ podvrgnutog tretmanu refluksovanja



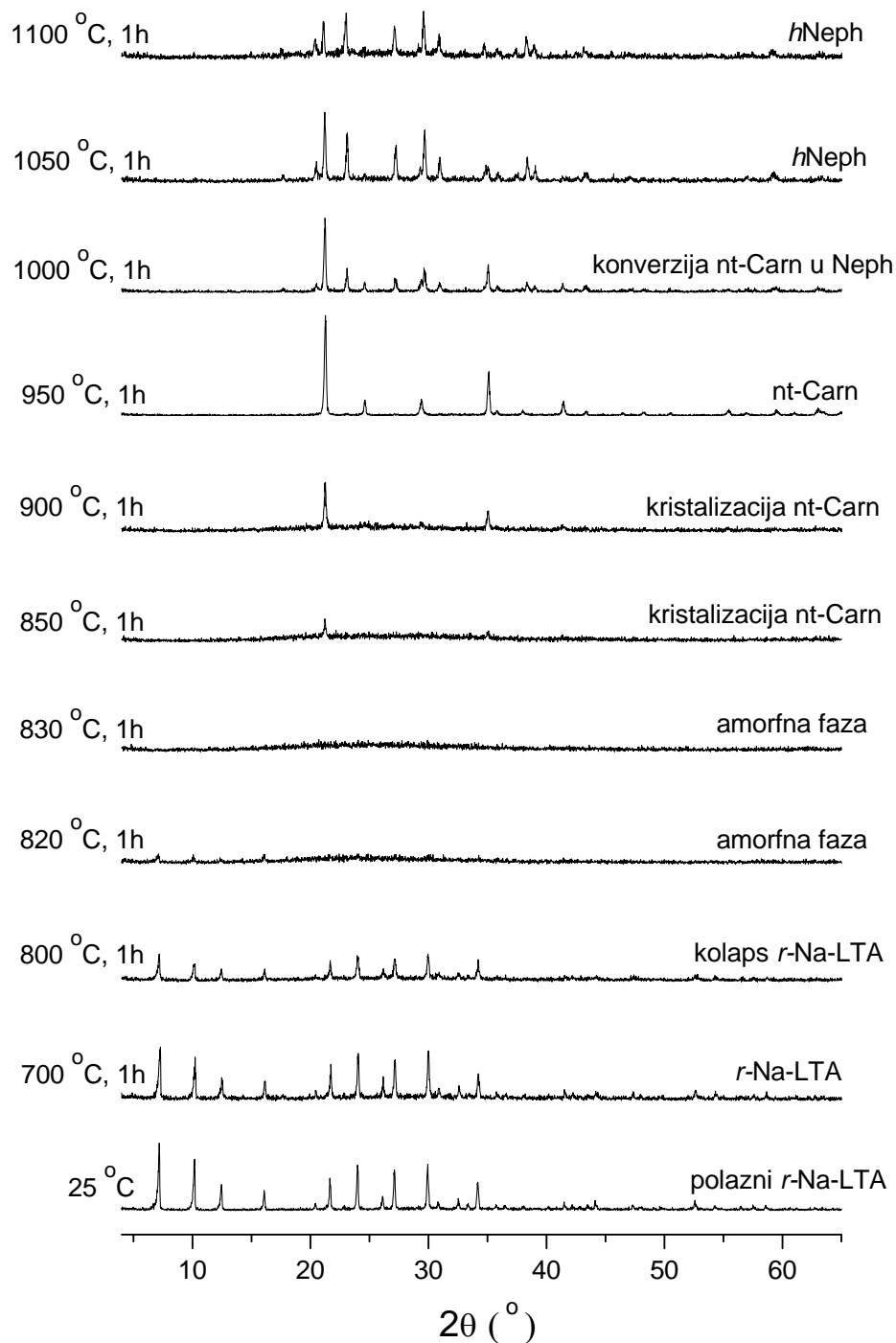
XRPD dijagrami faza dobijenih TIT laboratorijski-sintetisanog uzoraka zeolita
Na-LTA₈ podvrgnutog tretmanu refluksovanja



XRPD dijagrami faza dobijenih TIT laboratorijski-sintetisanog uzoraka zeolita Na-LTA₁₁ podvrgnutog tretmanu refluksovanja



XRPD dijagrami faza dobijenih TIT komercijalnog uzoraka zeolita Na-LTA_{FL} podvrgnutog tretmanu refluksovanja



Biografija autora

Aleksandra M. Radulović je rođena 03.05.1975 godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i Treću Beogradsku Gimnaziju. Na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu diplomirala je 2002 godine sa prosečnom ocenom 8.88 i ocenom 10 na Diplomskom radu i stekla zvanje diplomiranog fizikohemičara. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 2007 godine.

Od februara 2005 godine do danas zaposlena je na Institutu za opštu i fizičku hemiju u Laboratoriji za materijale i ima zvanje istraživač-saradnik. Od početka profesionalnog rada bila je angažovana u grupi koja se bavi istraživanjem mogućnosti upotrebe zeolita kao keramičkih prekursora.

Kandidatkinja je do sada bila angažovana na dva naučno istraživačka projekta Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

1. „Strukturne modifikacije i reakcije mikroporoznih i mezoporoznih materijala“, projekat br. 142055, pod rukovodstvom prof. dr Vere Dondur, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (u periodu 2005 - 2010 godine)
2. „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci projekat“ projekat br. 172018, pod rukovodstvom prof. dr Vere Dondur, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (u periodu 2010 - danas)

Oblasti interesovanja kandidatkinje su fizička hemija materijala, rendgenska difrakciona analiza i infracrvena spektroskopija.

Autor je naučnih radova i saopštenja. Tri rada i tri saopštenja proizašla su iz materijala doktorske disertacije.

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Radovi objavljeni u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂)

1. A. Radulović, V. Dondur, P. Vulić, Z. Miladinović, G. Ćirić-Marjanović, R. Dimitrijević, Routes of nepheline-type polymorphs synthesis. An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *In Press, Accepted Manuscript* DOI 10.1016/j.jpics.2013.03.019
2. A. Radulović, V. Dondur, R. Dimitrijević, D. Arandjelović, Thermal transformation of Na-LTA zeolite into low-carnegieite: The influence of residual sodium and aluminium species, *Thermochimica Acta*, 511 (1-2) (2010) 37-42

Rad objavljen u časopisu nacionalnog značaja (M₅₂)

1. A. Radulović, R. Dimitrijević, P. Vulić, V. Dondur, Influence the of Na-LTA synthesis route on low-carnegieite crystallization and stability, *Hemijska Industrija*, 61 (3) (2007) 117-122

Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u izvodu (M₃₄)

1. A. Radulović, D. Arandjelović, R. Dimitrijević, P. Vulić and V. Dondur; The Influence of Excess Sodium Cations from LTA Zeolite on High-Temperature Crystallization and Stability of Low-Carnegieite; *Proceedings 9th Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society YUCOMAT 2007, Book of Abstracts* p.81, Herceg Novi, Montenegro, September, 10-14, 2007.

2. A. Radulović, R. Dimitrijević, P. Vulić and V. Dondur; The Influence of Na-LTA Synthesis Route on the Low-Carnegieite Crystallization; *Proceedings 5th International Conference of the European Chemical Societies ICOSECS 5, Book of Abstracts* p.392, Ohrid, Macedonia, September 10-14, 2006.

Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu (M₆₄)

1. A. Radulović, R. Dimitrijević, P. Vulić, V. Dondur; Uticaj postupaka sinteze Na-LTA zeolita na kristalizaciju i stabilnost niskotemperaturnog karnegita; *Peti seminar mladih istraživača Nauka i inženjerstvo novih materijala, Zbornik abstrakata*, strana 25, Beograd, Srbija, 25-26 decembar 2006.

**OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA KOJI NISU
PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE**

Radovi objavljeni u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. G. Ćirić Majanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite, *Langmuir*, 25 (5) (2009) 3122-3131.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M₂₃)

1. D. Krajišnik, M. Milojević, A. Malenović, A. Daković, S. Ibrić, S. Savić, V. Dondur, S. Matijašević, A. Radulović, R. Daniels, J.Milić; Cationic surfactants-modified natural zeolites: improvement of the excipients functionality; *Drug development and industrial pharmacy*; Vol. 36 No. 10, (2010) 1215-1224.

Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u izvodu (M₃₄)

1. A.Jović, V. Dondur, Lj. Damjanović, A. Radulović, V. Rakić, Synthesis and characterization of iron-containing zeolites ZSM-5, BEA and clinoptilolites, 14th Annual YUCOMAT Conference; September 3-7, Herceg Novi, 2012 Book of Abstract, p. 55, P.S.A 14.
2. V. Dondur, G. Ćirić-Marjanović, A. Radulović, Z. Vuković and M. Milojević; Synthesis and Characterization of Polyaniline-Zeolite Nanocomposite; *Proceedings 9th Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society YUCOMAT 2007, Book of Abstracts* p.8, Herceg Novi, Montenegro September,10-14, 2007.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Радуловић

број индекса 330/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај инклузија на фазне трансформације мрежних алумосиликата

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

У Београду, _____

Потпис докторанда

Александра Радуловић

Александра Радуловић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Радуловић

Број индекса 330/06

Студијски програм _____

Наслов рада **Утицај инклузија на фазне трансформације
мрежних алумосиликата**

Ментор др Вера Дондур редовни професор

Потписани/а Александра Радуловић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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.

У Београду, _____

Потпис докторанда

Александра Радуловић

Александра Радуловић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Утицај инклузија на фазне трансформације мрежних алумосиликата

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, _____

Потпис докторанда

Александра Радуловић

1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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 прераде. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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 прераде. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.