



## Хидротермален синтез и характеристика на нови натриеви цирконосиликати

В. Костов-Китин, Ю. Кълвачев

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;  
e-mail: vkytin@clmc.bas.bg, kalvachev@clmc.bas.bg

Прогресът в хидротермалния синтез на нови материали, които са потенциално интересни за индустрията, води до синтеза на голям брой кристални образци, със и без природни аналози. Сред тях са слоистите и микропорестите титаносиликати и цирконосиликати с разнообразен химичен състав и решетъчна топология. Обзор на синтеза, характеризиранието и приложението на титаносиликати и цирконосиликати е представен от Rocha, Anderson (2000). Plyushin, Blatov (2002) разглеждат кристалохимията на цирконосиликати и техни аналози. Bortun *et al.* (1997) посочват, че ранните изследвания на цирконосиликатите са насочени преди всичко към решаването на геофизични и минераложки проблеми. През периода 1950-1990 г. синтезите се провеждат в температурен интервал 300–550°C (Алямовская, Чухланцев, 1970; Илюшин, 1983). В по-новите работи се обръща значително внимание на влиянието на условията на синтез върху топологията на цирконосиликатите и техните свойства (Bortun *et al.*, 1997; Lambert, 1994; Plyushin, Dem'yanets, 2002; Rocha *et al.*, 1998; Jale *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 2001). В тези съобщения се описват синтези при по-меки хидротермални условия 180–230°C. В повечето случаи синтезът е провеждан в присъствието на органични темплейти.

С цел по-нататъшно оптимизиране на условията на синтез на цирконосиликати с потенциално полезни свойства, бяха проведени изследвания в системата  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , с оглед получаването на чисти кристални продукти за относително кратък период (от 1 до 5 дни) при 200°C. Органични реагенти по време на синтеза не са използвани.

### Материали и методика на изследване

Изучена е системата (1-85)  $\text{Na}_2\text{O}-(0.3-15) \text{ZrO}_2-(2-25) \text{SiO}_2-(200-2000) \text{H}_2\text{O}$ . Използваните реагенти са:  $\text{SiO}_2$ , с размер на частиците – 200 nm (Merck),  $\text{ZrCl}_4$  (Merck),  $\text{NaOH}$  (Merck) и дестилирана вода. Синтез-

ните гели са приготвяни чрез смесване на доведен до кипене, алкален воден силикатен разтвор, с хидролизирани  $\text{ZrCl}_4$ . Сместа е хомогенизирана при стайна температура за 40 min. Гелът се налива в 10 ml тефлонови автоклави. Кристализацията се осъществява статично при 200°C. Продължителността на синтезите е между 1 и 20 денонощия. Охладените крайни продукти са измивани с дестилирана вода и сушени при 100°C.

Праховата рентгенова дифракция е осъществена при стайна температура в стълков режим (стъпка 0,02°, време-2 s) на дифрактометър ДРОН 3М, използващ  $\text{Fe}$ -филтрирано  $\text{CoK}_\alpha$  лъчение ( $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ ). Химичният състав е определен на JEOL JSM 35 CF, оборудван с TRACOR NORTHERN TN-2000 микроанализатор, работещ при 20 kV. Термогравиметричният (DT) и диференциално термичният анализ (DTA) са направени с термичен анализатор Stanton Redcroft STA 780 при скорост на нагряване 10 °/min в поток от аргон. Образците са изследвани със сканиращ електронен микроскоп Philips 515. Рамановите спектри са снети използвайки тройно монохроматорна система Jobin-Yvon T64 000, снабдена с CCD камера и Olympus BH<sub>2</sub> микроскоп, а инфрачервените спектри със спектрофотометър FTIR Bruker IFS113 с разделителна способност 2  $\text{cm}^{-1}$ , използвайки KBr.

### Резултати и обсъждане

Синтезирани са следните фази:  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2,5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$ ;  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гейдонаит);  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон);  $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (кенияит). На табл. 1 и фиг. 1 е представена зависимостта на фазовия състав от началния изходен гел в синтезираните фази. Повече внимание е отделено на изследването на първите три фази, за които публикувани данни липсват или са съвсем оскъдни, както и на кенияита, който не е цирконосиликат (Kostov-Kytin, Kalvachev, 2004).

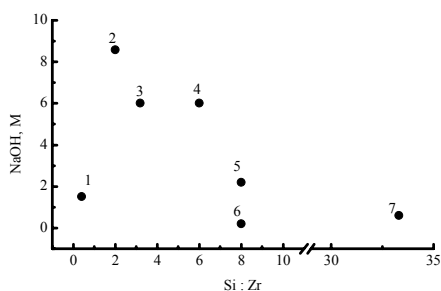
**Таблица 1.** Реакционни условия за фазите, получени в системата  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-1000\text{H}_2\text{O}$  при  $200^\circ\text{C}$

No	Концентрация (молове)			Време (дни*)		Фазов състав	Литература
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	от	до		
1	13.30	3.3	1.3	3	20	$\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	настоящото изследване
2	77.30	4.6	9.1	3	20	$\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$	
3	54.30	3.6	11.4	3	20	$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
4	54.30	3.6	21.4	2	5**	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF 26-1387
5	19.64	1.8	14.3	4	20	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PDF 88-0048
6	1.80	1.8	14.3	1	4	$\text{ZrSiO}_4$	PDF 06-0266
7	5.00	1.5	50	3	4***	$\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20.5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PDF 20-1157

\* първата колонка показва начало на кристализацията, а втората - края на периода, в който фазата остава чиста според данните от XRD

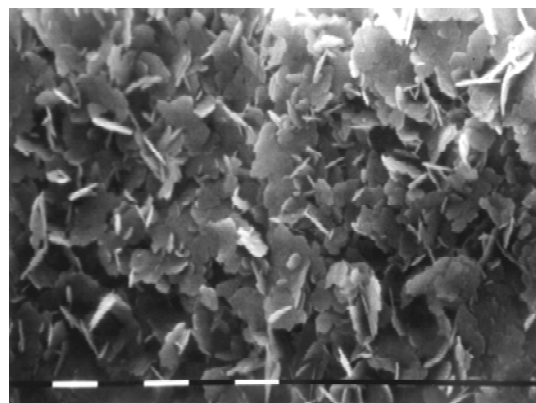
\*\* след този период гейдонаитът се превръща в  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*\*\*след този период кенияитът се превръща в кварц



**Фиг. 1.** Зависимост на фазовия състав от съдържанието на началния гел.

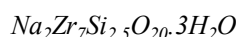
1 –  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$ ;  
3 –  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гейдонаит);  
5 –  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 6 –  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон);  
7 –  $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20.5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (кенияит). Номерата на фазите отговарят на тези на опитите, представени в таблица 1.



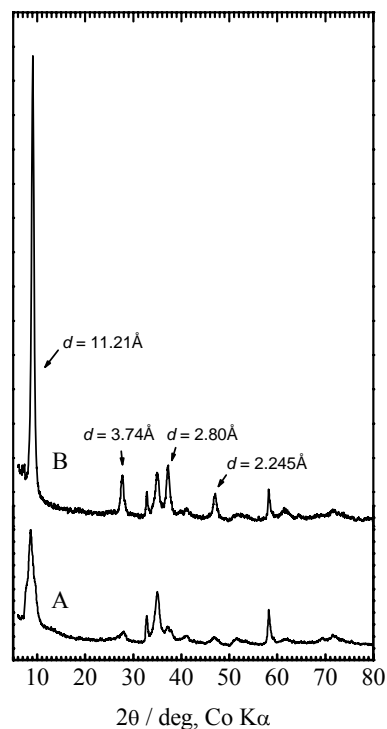
**Фиг. 2.** SEM-фотография на  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , синтезиран за 20 денонощия,  $M = 1 \mu\text{m}$

За пръв път е синтезиран кенияит в реакционна среда, съдържаща цирконий. Чисти кристални образци са получени при  $200^\circ\text{C}$  от гел с моларен състав  $1.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{ZrO}_2-10 \text{SiO}_2-200\text{H}_2\text{O}$  и синтезно време 72-96 часа. Кенияит с ниска степен на кристализация се образува още на втория ден от началото на синтеза. След четвъртия ден се наблюдава превръщането му в кварц, но следи от кенияит се регистрират до десетия ден. При същите условия без използване на  $\text{ZrCl}_4$  този слоист натриев силикат се образува за по-малко от 24 часа. Почти веднага обаче започва превръщането му в кварц, като последният е единствен краен продукт след 48 часа. Тези резултати не подкрепят наблюденията на Muraishi (1989) за ролята на хлорните йони като агент, ускоряващ формирането и последващите трансформации на кенияита, и същевременно насочват вниманието към присъствието на цирконий като стабилизиращ фактор при образуването на кенияит в изследваната система (Kostov-Kytin, Kalvachev, 2005).

#### Характеристика на новите натриеви цирконосиликати



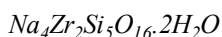
Фиг. 2 показва морфологията на тази фаза, приготвена за 20 дни, следвайки условията, дадени в табл. 1. Фините зърнести образци са съставени от тънки люспи с площ от около  $1 \mu\text{m}^2$  и наноразмерна дебелина. Този



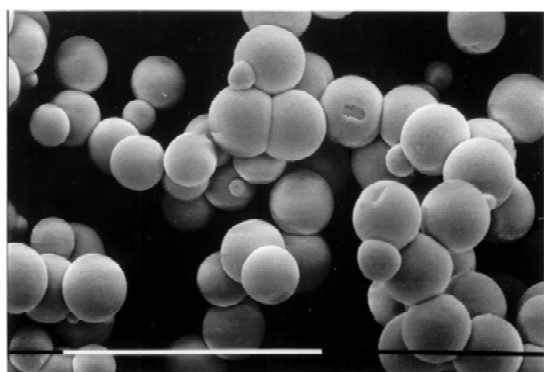
**Фиг. 3.** Прахова рентгенова дифрактограма на  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , синтезиран за: А) 5 денонощия; В) 20 денонощия

размер и морфологията са причина за уширяване на пиковите и намаляване на тяхната интензивност, както се вижда на рентгеновата дифрактограма (фиг. 3). С удължаване на продължителността на синтеза се наблюдава увеличаване на интензитета на някои рефлексии, като отношението на техните  $d$  стойности указва принадлежността им към една базална серия. Според електронно-сондовите микроанализи тази фаза съдържа (wt. %): 59.06 Zr, 6.87 Si и 4.16 Na. Тези стойности са много близки до теоретично изчислените за формулата  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с молекулна маса = 1129: Zr - 59.41%; Si - 6.53%; Na - 4.28%.

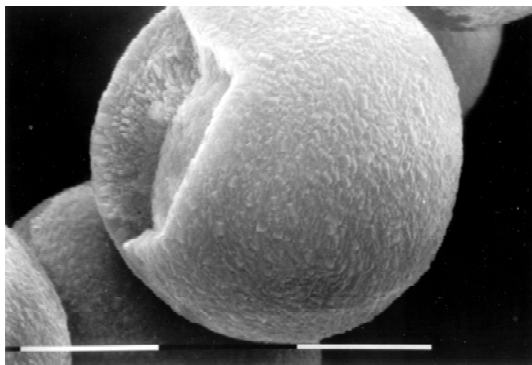
При допускане, че тегловната загуба от 5.1 wt. % между 120°C и 450°C се дължи изцяло на структурна вода, е изчислено, че предложената формула съдържа 3 мола  $\text{H}_2\text{O}$ . Поетапното освобождаване на структурна вода се дължи на различното влияние на околните атоми в хода на термичното третиране. При по-нататъшно нагряване фазата остава стабилна до над 800°C.



Еднаквостта на зърната (фиг. 4) и постоянството на  $d$ -стойностите са указание, че при описаните условия на синтез тази фаза остава стабилна и без следи от примеси или фазови превръщания. Според електронно-сондовите микроанализи тя съдържа (wt. %): 28.63 Zr, 19.42 Si, и 14.08 Na, което отговаря по следния начин на стехиометрията във формулата



а)

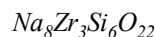


б)

Фиг. 4. SEM-фотографии на  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , синтезиран за 20 денонощия, а)  $M = 100 \mu\text{m}$ , б)  $M = 10 \mu\text{m}$

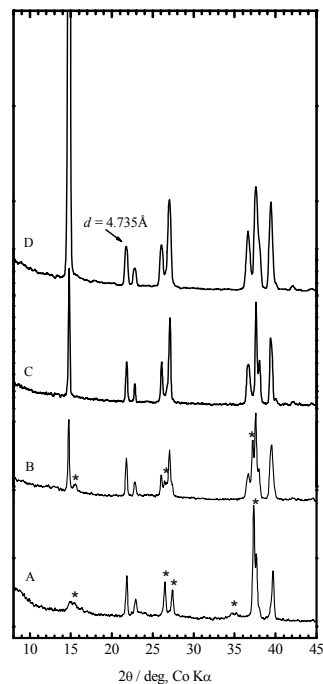
$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , молекулна маса = 671: Zr-27.19%; Si-20.93%; Na-13.72%.

TG-DTA кривите на синтезираната фаза показват тегловна загуба от 5.5% в температурния интервал 100–450°C. Приемайки, че тази стойност се дължи изцяло на загуба на вода, е изчислено, че предложената формула съдържа 2 мола  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Фазата остава стабилна до над 900°C.



В хода на синтеза този материал претърпява промени, за което свидетелстват праховите рентгенограми (фиг. 5). Те се изразяват в последователна поява, изчезване и вариации в интензитета на рефлексите. Все пак праховите рентгенограми на получените образци за периода между 14<sup>то</sup> и 20<sup>то</sup> денонощия не се отличават, маркирайки по този начин края на кристалната еволюция на това съединение. Допуска се, че на по-ранните етапи се образува прекурсорна фаза, чийто разпад впоследствие предоставя строителни единици за стабилния растеж на новата фаза. Опитите за фазова идентификация въз основа на праховите рентгенограми не дадоха резултат.

Електронно-сондовите микроанализи на образци, синтезирани между 14<sup>то</sup> и 20<sup>то</sup> денонощия, показват следния състав (wt %): 27.83-28.12 Zr, 17.10-17.70 Si и 18.19-18.52 Na. Въз основа на тях е изчислена следната формула:  $\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$  с молекулна маса 978.17: Zr - 27.98%; Si - 17.22%; Na - 18.81%. TG-DTA кривите показват тегловна загуба от около 1 wt. % в температурния обхват, типичен за освобождаването на адсорбирана вода. Фазата остава стабилна до около 600°C.



Фиг. 5. Прахова рентгенова дифрактограма на  $\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$ , синтезиран за: А) 2, В) 7, С) 14, D) 20 денонощия. Със звездички са маркирани рефлексите на прекурсора.

## Изводи

Проведените в системата  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  синтези без използване на органични реагенти и за сравнително кратко време доведоха до получаването на три нови натриеви цирконосиликатни фази. Получените резултати показват, че  $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{25}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  е фаза със слоиста структура,  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  е микропореста, а  $\text{Na}_8\text{Zr}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}$  е фаза с плътна структура.

В хода на оптимизирането на реакционните условия бе установено, че натриеви цирконосиликати с полезни свойства могат да бъдат получени в алкална среда чрез фино регулиране на молните отношения в началния гел. Синтези, проведени в силноалкална или кисела среда водят до образуването на фази с плътни структури.

За пръв път е синтезиран кенияит в реакционна среда, съдържаща цирконий. Използваните реагенти са  $\text{NaOH}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Кристални образци са получени при  $200^\circ\text{C}$  от гел с моларен състав  $1.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{ZrO}_2-10\text{SiO}_2-200\text{H}_2\text{O}$  и време на синтез 72-96 часа. Резултатите показват, че цирконият е основен стабилизиращ фактор при образуването на кенияит в изследваната система.

## Литература

Алямовская, К., В. Чухланцев. 1970. Гидротермалний синтез некоторых цирконосиликатов натрия. - *Неорганические материалы*, 6, 1437-1440.

- Илюшин, Г., Л. Демьянец, В. Илюхин, Н. Белов. 1983. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе  $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . - *ДАН СССР*, 271, 1133-1136.
- Bortun, A., L. N. Bortun, A. Clearfield. 1997. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties. - *Chem. Mater.*, 9 1854-1864.
- Ferreira, P., A. Ferreira, J. Rocha, M. R. Soares. 2001. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates. - *Chem. Mater.*, 13, 355-363.
- Ilyushin, G., V. A. Blatov. 2002. Crystal chemistry of zirconosilicates and their analogs: topological classification of MT frameworks and suprapolyhedral invariants. - *Acta Cryst. B*, 58, p.198.
- Ilyushin, G., L. N. Dem'yanets. 2002. Hydrothermal Synthesis of  $\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ ,  $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  and  $\text{ZrSiO}_4$  in the system  $\text{KOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . - *Russ. Inorg. Mater.*, 38, 739-744.
- Jale, S. R., A. Ojo, R. Fitch. 1999. Synthesis of microporous zirconosilicates containing  $\text{ZrO}_6$  octahedra and  $\text{SiO}_4$  tetrahedra. - *Chem. Commun.*, 411-412.
- Kostov-Kytin, V., Yu. Kalvachev. 2004. Hydrothermal synthesis and characterization of novel sodium zirconosilicates. - In: "Micro- and mesoporous mineral phases", Rome, December 6-7, 2004.
- Kostov-Kytin, V., Yu. Kalvachev. 2005. Synthesis of kinyaite in Zr-containing reaction medium. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 58, 69-74.
- Muraishi, H. 1989. Crystalization of silica gel in alkaline solution at  $100^\circ\text{C}$  to  $180^\circ\text{C}$ : characterization of  $\text{SiO}_2\text{-Y}$  by comparison with magadaiite. - *Am. Mineral.*, 74, 1147-1151.
- Muraishi, H. 1992. Crystalization of silica gel in alkaline solutions. - *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 65, 761-770.
- Rocha, J., P. Ferreira, Z. Lin, J. R. Agger, M. W. Anderson. 1998. Synthesis and characterization of a microporous zirconium silicate with the structure of petarasite. - *Chem. Commun.*, 1269-1270.
- Rocha, J., M. W. Anderson. 2000. Microporous Titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. - *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801-818.