

## Получаване на Zeolite BEA (Beta)

Димитър Георгиев, Иван Пейчев, Иван Петров, Тодор Михалев

**Receive Zeolite BEA (Beta):** *The present report presents the results of research on the synthesis of Zeolite BEA (Beta), a special purpose method of sol gel technology. This zeolite is synthesized to modify the proton membranes used in Direct methanol fuel cells (DMFCs), and for this purpose should have a set of properties such as high efficiency ratio Si / Al, compatibility with membrane fuel cell (polymer, Nafion), be single morphon type crystal structure. Zeolite synthesis was studied by the methods of XRD, FTIP and SEM studies. An analysis of the properties of the synthesized Zeolite BEA (Beta) and its suitability for the purpose.*

**Key words:** *Zeolite BEA (Beta), Sol gel technology, DMFCs, Structure of zeolites, Properties of zeolites.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Зеолит BEA е познат като един от типовете зеолити с микропореста структура на Зеолит Beta. Той е структуриран на основата на сръстването на два или три полиморфни типа кристални образвания [1,2]. Топологията и структурата на Зеолит BEA представлява особен интерес на изследователите в тази насока, поради големите канали и пори в системата, както и на голям обем на микропори. Също така в структурата на този зеолит, съществуват в различна степен активни места, които са полезни в редица реакции свързани с качествата му като катализатор [3]. Други полезни свойства на Зеолит BEA са неговата топлинна и химична стабилност, висока степен на селективност и висока киселинност [4,5].

Зеолит Beta има 12-членна пръстенна система, като порите на зеолита са триизмерни – два прави канала, всеки с напречно сечение  $0.76 \times 0.64 \text{ nm}$  и един заплетен канал с размери  $0.55 \times 0.55 \text{ nm}$ . Този зеолит е със структурен идеален състав (в натриева форма - NaBEA) -  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ ,  $n \leq 7$  [6]. Така системата от канали на зеолит Beta има диаметър на порите, които са подобни на други големи пори на молекулни сита като FAU и EMT.

Физикохимичните свойства на зеолит Beta са силно повлияни от рамковото състояние на неговия състав. Така киселинното влияние и хидрофилно/хидрофобните свойства на зеолита, могат да се контролират от отношението на Si / Al, при което за зеолит Beta обхвата на това отношение е 5-200 [7]. Зеолит Beta много лесно кристализира със съотношение Si / Al между 10 и 30. Усилията на изследователите са насочени, към синтез на BEA материали с високи коефициенти на отношението Si / Al, тъй като по този начин се осигурява висока хидрофобност и засилено каталитично поведение и висока степен на сепарационни реакции. В допълнение, този материал не е запалим, може да издържи на температури до 873 K и по-високи, и може много лесно да се регенерира. Освен това, един чист силициев материал с BEA тип топология е от потенциален интерес за нововъзникващите приложения, например, в областта на нанослоеви с ниски диелектрични характеристики за нуждите на микроелектрониката [8].

Едно специфично приложение на Зеолит BEA, представляващо обект на изследванията, представени в настоящия научен доклад е модифициране на мембраните при Директните метанолови горивни клетки (DMFCs). Това са едни от най-атрактивните източници на чиста енергия, тъй като имат незначително въздействие върху околната среда, с различни приложения и възможности в областта на транспорта, за зареждане на преносими компютри, телефони и други мобилни устройства [10,11].

Основните проблеми, свързани с използването на тези системи, са сравнително ниската скорост на окислителната реакция на метанола на анодния катализатор, дехидратацията на мембраната (Nafion /сулфонова киселина) при

температури, по-високи от 100-120°C, както и нежелателното явление "methanol cross-over" (директно преминаване на метанол през мембраната).

В тази връзка, се проявява особен интерес към т.н. композитни мембрани, в които целево са въведени съединения, притежаващи силен афинитет към водните молекули. В специализираната литература се срещат публикации за използване на композитни Nafion мембрани, съдържащи фино разпръснати керамични прахове ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  и  $TiO_2$ ) [12]. Всъщност ролята на този неорганичен пълнител е да се подобри задържането на водата в мембраната, което позволява работа при високи температури и увеличаване на прехода на гориво. Допълнителният ефект от такава мембрана е намалянето на ефекта "methanol cross-over". Добре известно е, че физическата адсорбция на вода с материали, като силициев диоксид например (един от най-използваните неорганични пълнители), се определя главно от функционалните групи върху повърхността на тези оксиди. Подобни съображения могат да бъдат направени и за други хигроскопични неорганични материали, в случая зеолитите.

За подобряване на протонната проводимост на Nafion мембраната при висока температура, са използвани пълнители от природни зеолити, като шабазит, клиноптилолит и морденит [13].

В тази връзка, за нашите нужди е необходимо да се синтезира подходящ зеолит, като „пълнител“ в мембраната. За тази цел важно условие е зеолитът да е съвместим с мембраната (полимерна, Nafion), да бъде монофазен и да бъде с наноразмери. Всичко това е възможно да се постигне със синтезирането на Zeolite BEA (beta) с тези качества.

#### ИЗЛОЖЕНИЕ

За получаване на Zeolite BEA с избран методът на зол-гелната технология. Синтезът на зеолита включва следните технологични етапи: предварителна подготовка на изходни работни разтвори; подготовка на изходен гел, хидротермален синтез в автоклавен реактор; промиване, изсушаване и активиране на получения зеолит [14].

Като изходни суровини за получаване на зеолит BEA се използват чисти химични реактиви: натриев хлорид ( $NaCl$ ), „Merck“, чистота > 99 %; калиев хлорид ( $KCl$ ) „Merck“, чистота > 86 %; колоиден  $SiO_2$  (Silika fumed), „Aldrich“; тетраетиламониев хидроксид (Tetraethyl ammonium hydroxide - TEAOH): „Aldrich“, 40 wt % воден разтвор на TEAOH, „Fluka“, чистота > 95 % и дейонизирана вода.

Задачата на научната работа е да се синтезира зеолит BEA, с формула от изходните компоненти  $K_2O-1.85Na_2O-12.2(TEA)_2O-Al_2O_3-50SiO_2-660H_2O$ , който да бъде монофазен и с наноразмери.

За целта е подготвена изходна гелообразна смес от две работни композиции. Първата (А) е приготвена от изходните количества на  $NaCl$ ,  $KCl$  и дейонизирана вода, като към тях се прибавя TEAOH (40 wt % воден разтвор). Композицията се хомогенизира при температура - 90°C, 30 min, с постоянен рефлукс. Втората композиция (В) съдържа аморфен (колоиден)  $SiO_2$  и дейонизирана вода и е получена при температура Т- 60°C, хомогенизиране - 60 min и рефлукс.

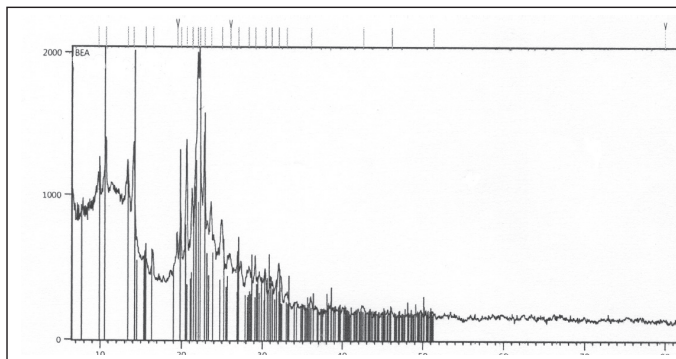
Общата гелна композиция се получава като композиция А се внася внимателно в композиция (В), при постоянно разбъркване (срязване), при температура Т- 80°C, 60 min, с рефлукс. Същата се прехвърля в тefлонов съд и се подлага на термична обработка в автоклавен режим при температура 140 °C, в продължение на 72 h.

Следва окончателната обработка на зеолита. Този етап от синтеза на зеолит BEA включва промиване, изсушаване и активиране на кристализирания продукт. Промиването се провежда с дейонизирана вода, с цел да се премахне излишното количество на натриеви съединения, нереагирали при синтез на основната кристална маса. На практика това се постига чрез многократно промиване със

загрята до 90°C дейонизирана вода и непрекъснато хомогенизиране на суспензията. След всяко промиване следва центрофугиране. Това продължава докато се постигне рН 7-8 в системата.

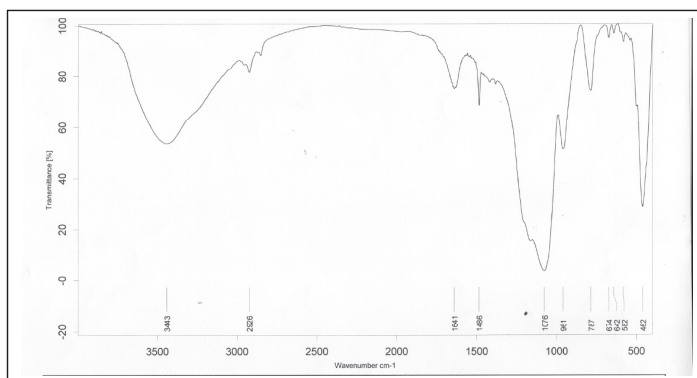
Сушенето на промитите зеолити се извършва във вакуум сушилен шкаф при 80°C в продължение на 24 h, като зеолитът се нанася на тънък пласт в стъклен съд. Активирането на зеолита се извършва, чрез термообработка с цел окончателно отстраняване на водата от зеолита. Това се провежда в муфелна пещ при температура 550-600°C и времетраене - до 2h.

По методите на IR спектроскопия, XRD и SEM е изследвана структурата на получения синтетичен продукт, като резултатите са сравнени с тези от литературни данни [14,15].



Фиг. 1. XRD на синтезиран Zeolite BEA

На фиг. 1 е представена дериватограма на синтезирания Зеолит BEA. На същата се виждат характерните за Зеолит BEA максимуми при 1 0.65°, 14.09°, 21.97°, 22.23° и 22.81°, които съвпадат с посочените по литературни данни в [15,16].

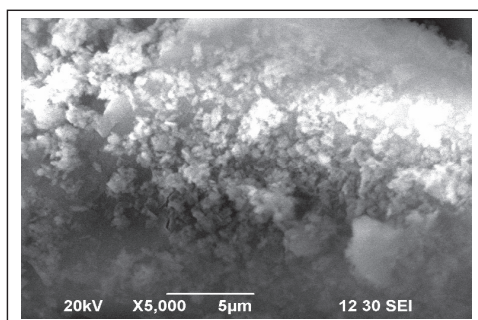


Фиг. 2. IR спектър на синтезиран Zeolite BEA

На фиг. 2 е показана IR спектър на синтезирания Zeolite BEA. С нарастване на силикатния модул ( $n_{Si}/Al \sim 50$ ), в сравнение със зеолитите NaA, NaX и NaY, ивицата на поглъщане в областта 800 – 1300  $cm^{-1}$  силно се променя, съхранявайки своя интензитет. Максимумът от остър преминава в заоблен и се измества с над 40  $cm^{-1}$  (1033  $cm^{-1}$ , NaY).

Присъстващите в спектрите ивици на поглъщане  $1641$  и  $1486\text{ cm}^{-1}$ ,  $1654$  (NaA),  $1652$  (NaX) и  $1648$  (NaY)  $\text{cm}^{-1}$  се отнасят към деформационните колебания на водата, адсорбирана от зеолитите ( $\delta_{\text{OH}}$ ). Характерната ивица на поглъщане при  $1486\text{ cm}^{-1}$  за зеолитите тип X и Y, не съществува.

Ивиците на поглъщане, които се намират в средната и дясната област на FT-IR – спектъра, са свързани с основните колебания на тетраедрите  $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$  в зеолитния скелет. Най-интензивните ивици на поглъщане, както се вижда от фиг. 3, се намират в областите  $850 - 750$ ;  $650 - 530$  и  $470 - 440\text{ cm}^{-1}$ . Тези ивици на поглъщане се отнасят към асиметричните, симетричните и деформационните колебания на връзките T-O вътре в самите тетраедри. Изместването на максимумите от  $667\text{ cm}^{-1}$  (NaA),  $689$  (NaX)  $\text{cm}^{-1}$  и  $719\text{ cm}^{-1}$  (NaY) е свързано с нарастването на силикатния модул за зеолитите. Подобна тенденция на изместване се наблюдава и при ивиците при  $465$  (NaA),  $457$  (NaX) и  $442$  (NaY)  $\text{cm}^{-1}$ , което обикновено се приписва на деформационните колебания на O-пръстени (вериги) в силициево-алумоокислородните тетраедри [15].



Фиг. 3. SEM на синтезирания Zeolite BEA

От проведените микроскопски изследвания за синтезирания зеолит BEA се вижда, че кристалните образувания, регистрирани с методите на XRD и IR, са на ниво наноразмери. Това определя (висок силициев модул, наноразмерни кристали) синтезирания зеолит да бъде особено подходящ за използване като пълнител на полимерна протонна мембрана за Директни метанолови горивни клетки (DMFCs).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените изследвания от научната работа дават основание да се направят следните по-важни изводи:

- Изследвана е възможност за получаване на синтетичен зеолит BEA, с формула от изходните компоненти  $\text{K}_2\text{O}-1.85\text{Na}_2\text{O} - 12.2(\text{TEA})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{SiO}_2 - 660\text{H}_2\text{O}$ , по метода на зол-гелната технология. Получен е продукт с доказана структура на зеолит BEA, което е потвърдено от проведените изследвания чрез XRD, IR и SEM.

- Разработена е технология за получаване на зеолит BEA по метода на зол-гелната технология, включваща: получаване на два подходящи разтвора (при температури до  $90^\circ\text{C}$  с рефлукс и непрекъснато интензивно хомогенизиране), синтезиране в автоклавен режим при максимална температура  $140^\circ\text{C}$ , времетраене  $72\text{ h}$ , и окончателна дообработка (промиване, изсушаване и активиране) на зеолита.

- По методите на IR, XRD и SEM е изследвана структурата на получения синтетичен продукт. Установено е, че: синтетичният продукт получен по зол-гелната технология е с: чиста кристална фаза (зеолит BEA); голямо съдържание на силиций

(силикатен модул  $n_{Si}/Al \sim 50$ ); получени са микрокристални образувания. Постигнатите показатели отговарят на основните изисквания за силициево съдържащ пълнител за модифициране на протонна мембрана за Директни метанолови горивни клетки (DMFCs).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mintova, S., Valtchev V., Onfroy T., Marichal C., Knozinger H., and Bein T., Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. *Micropor. Mesopor. Mat.* 90: 2006, 237-245
- [2] Baerlocher, Ch., McCusker, L. B., and Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6 ed. Elsevier, th Amsterdam, Netherlands, 2007
- [3] Chaikittisilp, W., Yokoi, T., and Okubo, T.. Crystallization behavior of zeolite beta with balanced incorporation of silicon and aluminum synthesized from alkali metal cation-free mixture. *Micropor. Mesopor. Mat.* 116, 2008, 188-195
- [4] Matsukata, M., Osaki, T., Ogura, M., and Kikuchi, E.. Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel. *Micropor. Mesopor. Mat.* 56: 2002,1-10
- [5] Borade, R. B. and Clearfield, A., 1996, Preparation of aluminum-rich Beta zeolite. *Micropor. Mater.* 5: 289-297
- [6] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, US Patent 3,308, 069, 1967
- [7] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22, 1998, 1
- [8] S. Mintova, T. Bein, *Adv. Mater.* 13, 2001, 1880
- [9] McNicol, B. D.; Rand, D. A. J.; Williams, K. R. J. *Power Sources* 1999, 83,15-31
- [10] Dillon, R.; Srinivasan, S.; Arico, A. S.; Antonucci, V. In *J. Power Sources, Eight Ulmer Electrochemische Tage, Neu-Ulm, Germany, June 2002*; Garche, J., Gutmann, G., Eds.; Elsevier: New York, 2004; Vol. 127, issue 1-2, pp 112-126
- [11] Watanabe, M.; Uchida, H.; Emori, M. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 3129-3137
- [12] Antonucci, P.L. et al., "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation," *Solid State Ionics*, 1999, vol. 125, pp. 431-437
- [13] Wang, H. et al., "High-surface-area zeolitic silica with mesoporosity," *Journal of Materials Chemistry*, 2001, vol. 11, pp. 2307-2310.
- [14] Schoeman, B.J., E. Babouchkina, S. Mintova, V.P. Valtchev, J. Sterte, The synthesis of discrete colloidal crystals of zeolite beta and their application in the preparation of thin microporous films, *Journal of Porous Materials* 8 , 2001, 13–22
- [15] B. Bogdanov, D. Benev, D.Georgiev, SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDY OF ZEOLITE A TYPE AND X TYPE, *Science & Technologies, Volume I, Number 4*, 2011
- [16] Junko, N., D. Kazunari, *Zeolite News Letter*, v.18, №.4, 2001, 146-152

#### За контакти:

Assoc. prof. D. Georgiev, University "Prof. Dr. Ass. Zlatarov" - Burgas, Department Material Science, Tel. 359 56 716 988; Fax. + 35956880249; e-mail address: dgeorgiev@btu.bg.

**Докладът е рецензиран**