

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 54.057:549.642.41+543.572.3+543.442.2+543.422.3-74+543.456

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЯ, ВЫДЕЛЕННОГО
ИЗ СЕРПЕНТИНОВ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ β -ВОЛЛАСТОНИТА

© 2020 г. А. Р. Исаакян^{a,*}, Н. О. Зулумян^a, С. А. Меликян^a, А. А. Бегларян^{a,b}

^a Национальная академия наук Республики Армения, Институт общей и неорганической химии, Ереван, 0051, Армения

^b Ереванский государственный университет, Ереван, 0025, Армения

*e-mail: Isahakyananna@yahoo.com

Поступила в редакцию 06.11.2019 г.

После доработки 06.11.2019 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Исследовано взаимодействие гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с гидросиликагелем, выделенным из серпентинов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Установлено, что при использовании данного гидросиликагеля в качестве SiO_2 удастся избежать многочасовую автоклавную обработку и обычным перемешиванием в условиях атмосферного давления нагретой до температуры кипения суспензии, приготовленной из указанных реагентов, получить такие аморфные интермедианты, которые при отжиге в температурном интервале 800–850°C превращаются в наноразмерные кристаллы β -волластонита.

Ключевые слова: серпентин, гидросиликагель, олигомерные силикатные анионы, ларнит, β -волластонит

DOI: 10.31857/S0044453720100143

Новый подход к химической обработке серпентинитов¹ позволил получить из серпентиновых минералов наряду с соединениями магния и железа(III) гидросиликагель, содержащий до 7% аморфного диоксида кремния SiO_2 [1, 2]. По сути, гидросиликагель является конденсатом кремниевых кислот, образованных из различных силикатных анионов (орто- $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, три- $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ и т.п.), в свою очередь, выделенных выщелачиванием из структуры серпентина [3, 4].

Недавние исследования показали, что данный гидросиликагель может не только успешно применяться в качестве источника кремнезема для получения силикатов стронция и бария при низких температурах, но и значительно упростить процедуру их получения методом осаждения в жидкой среде и разработать новые методики, обеспечивающие синтез монофазы наноразмерных кристаллов ортосиликата стронция Sr_2SiO_4 (20–40 нм) и метасиликата бария (25–80 нм) [5–7].

Полученные результаты натолкнули на идею расширить область применения гидросиликагеля и изучить его взаимодействие с гидроксидом еще одного элемента второй подгруппы – кальцием Са, что возможно также позволит получать из не-

го силикаты кальция, в частности, β -волластонит (β - CaSiO_3), более простым способом. Один из наиболее распространенных методов получения синтетического β - CaSiO_3 , основанный на отжиге промежуточной твердой фазы, предварительно полученной в жидкой среде путем взаимодействия гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кремнеземом содержащими реагентами, весьма энергоемкий, поскольку требует автоклавные условия и многочасовую обработку [8–14].

Напомним, что β -волластонит – неорганический полимер, обладающий рядом параметров, таких как высокая химическая стойкость, низкая теплопроводность, игольчатый габитус частиц, высокая температура плавления, исключительная белизна, которые делают его экологически чистым, безопасным материалом многоцелевого назначения: в качестве сорбента, наполнителя, армирующей добавки в композиционных материалах, при производстве бумаги и в качестве пигмента [15–22].

В настоящей работе с помощью методов рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) анализов и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовалось взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с гидросиликагелем, выделенным из серпентиновых минералов, и термическое превращение образующихся интерме-

¹ Серпентинит – горная порода, состоящая в основном из минерала серпентин $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

диантов в силикаты кальция, в частности в β -волластонит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве диоксида кремния использовали гидросиликагель (SiO_2 5.8%), полученный по разработанной методике [2] из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения).

Оксид кальция CaO 8677-76 Марки “ч.”, выдержанный 0.5 ч при температуре 1000°C , растворяли в дистиллированной воде для получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Четыре образца суспензий подготавливали из гидросиликагеля и раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В реакционный сосуд вносили навеску гидросиликагеля и добавляли $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые брали в мольных соотношениях $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ (для краткости далее $S : C$), равных 1 : 1, 1 : 2, 1 : 1.4, 1 : 1.6, и суспендировали их в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз ($T : Ж$) 1 : 15. Затем каждый образец нагревали до температуры кипения (95°C) и перемешивали приводной мешалкой в течение 2 ч. Пульпу, образующуюся после обработки каждого образца, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой. Полученный осадок выдерживали при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в сушильном шкафу КВС G-100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша).

Каждый из высушенных образцов подвергали РФА и ДТА от комнатной температуры до 1000°C , а также РФА после ДТА. Масса исследуемых образцов составляла 300 мг для ДТА и 220–240 мг для РФА.

Один из высушенных образцов подвергали полчасовой термообработке при различных температурах в диапазоне от 200 до 900°C . Еще один образец, демонстрирующий наилучшие результаты, был также выдержан 0.5 ч при 800 и 900°C . Значения температур обжига устанавливали и контролировали с помощью муфельной печи Wise Therm F digital (China). Затем каждый термообработанный образец исследовали с помощью РФА.

ДТА был проведен на дериватографе DERIVATOGRAPH Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10°C мин^{-1} .

РФА осуществляли в CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 8^\circ\text{--}80^\circ$ при температуре 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика 2 град мин^{-1} . Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

Средний размер частиц в конечном продукте был автоматически рассчитан с помощью про-

граммы Match!, используемой известную формулу Шеррера: $L = 0.94\lambda/\beta\cos\theta$, где β – полуширина линии; λ – длина волны; θ – угол дифракции; L – размер кристалла [23].

Микроструктура синтезированного соединения была определена с помощью электронного микроскопа Tesla BS-300 (Чехия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку рентгенограммы трех образцов, приготовленных из реагентов с мольным соотношением $S : C$ 1 : 1, 1 : 2, 1 : 1.4 и высушенных при температуре 100°C , абсолютно одинаковы: на них прослеживаются только рефлексы карбоната кальция CaCO_3 (Card № 83–0578), то в работе приводится дифрактограмма только одного образца с мольным соотношением $S : C$ 1 : 1.4 (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в первичном растворе до получения $S : C$, равного 1 : 1.6, приводит к появлению дополнительных рефлексов непрореагировавшего $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Card № 84–2041) (рис. 1).

Независимо от мольного соотношения исходных веществ $S : C$ на кривых ДТА всех четырех образцов в температурном интервале $100\text{--}800^\circ\text{C}$ наблюдается ряд отличающихся по интенсивности эндотермических эффектов, и один интенсивный экзотермический эффект в области выше 800°C (рис. 2). Ход термогравиметрических (ТГ) и дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых показывает, что эндотермические явления сопровождаются потерей массы, а экзотермический процесс протекает без каких-либо массовых изменений (рис. 2).

Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов, полученных после ДТА, при нагреве до 1000°C промежуточные образцы кристаллизуются в силикаты кальция, а именно в β -волластонит, а в некоторых случаях и в ларнит (Ca_2SiO_4) (рис. 3). Доказательством этого являются интенсивные дифракционные пики β - CaSiO_3 , прослеживаемые на дифрактограммах всех образцов (рис. 3). Из-за идентичности рефлексов отражения, свойственным полиморфным модификациям β -волластонита, моноклинного и триклинного (Card № 84–0654 и № 84–0655 соответственно), синтезируемый β - CaSiO_3 можно считать или одной из форм этих модификаций, или их смесью [24]. Рефлексы моноклинного ларнита (Ca_2SiO_4) (Card № 83–0460) наряду с дифракционными пиками волластонита и оксида кальция CaO (Card № 77–2376) появляются лишь на дифрактограмме образца с мольным соотношением $S : C$ 1 : 1.6 (рис. 3).

Для выяснения всех термически индуцированных процессов и фазовых превращений, протекающих в промежуточных соединениях при нагреве,

был проведен детальный РФА одного из интермедиантов, полученного после термообработки при различных температурах в диапазоне от 200 до 900°C. В качестве объектов исследований был выбран промежуточный образец, синтезированный из исходных реагентов с мольным соотношением S : C 1 : 1.6.

При выдержке образца в температурном интервале 200–500°C на рентгенограмме кроме рефлексов отражения оксида кальция и карбоната кальция, интенсивность которых медленно падает при повышении температуры отжига, никакие дифракционные пики не регистрируются (рис. 4). Термообработка до 700°C приводит к полному разложению карбоната кальция и началу формирования силикатов кальция, на что указывает исчезновение рефлексов отражения, свойственных карбонату кальция, и появление слабых, едва заметных дифракционных пиков, характерных для β -CaSiO₃ и Ca₂SiO₄ (рис. 4). Дальнейший нагрев образца до 900°C уже приводит к возрастанию их интенсивностей, особенно для β -волластонита (рис. 4).

Эндотермические эффекты, наблюдаемые на кривых ДТА в области низких температур (100–210°C), вызваны удалением из синтезированных промежуточных веществ, адсорбированной и кристаллической воды, что косвенно указывает на образование гидросиликата кальция (рис. 2). Эндотермический пик с минимумом при 493°C, прослеживаемый на кривой ДТА образца с S : C 1 : 1.6 (рис. 2), обусловлен процессом разложения непрореагировавшего избытка гидроксида кальция на воду и оксид кальция, рефлексы которого прослеживаются на соответствующих рентгенограммах (рис. 3). Из РФА следует, что эндотермический эффект, едва заметный на кривых ДТА в области 600–700°C, вызван процессом разложения карбоната кальция. Следующий эндотермический процесс в температурном интервале в 700–800°C, скорее всего обусловленный процессом дегидроксиляции гидроксисиликатов кальция, образующихся при перемешивании, плавно переходит в яркий экзотермический пик в области 810–850°C (рис. 2). Наиболее стремительный интенсивный экзотермический эффект наблюдается для образца с S : C 1 : 1.4. Сопоставление результатов РФА с ДТА указывает на то, что экзотермические пики данных образцов вызваны процессом образования силикатов кальция. Для образцов с мольным соотношением S : C 1 : 1, 1 : 1.2 и 1 : 1.4 они, главным образом, обусловлены формированием кристаллов β -волластонита, а с S : C 1 : 1.6 – также и ларнита, который образуется немного раньше, при более низких температурах, о чем свидетельствует экзотермический эффект с максимумом при 825°C, едва прослеживаемый в виде плеча (рис. 2). Отметим, что гид-

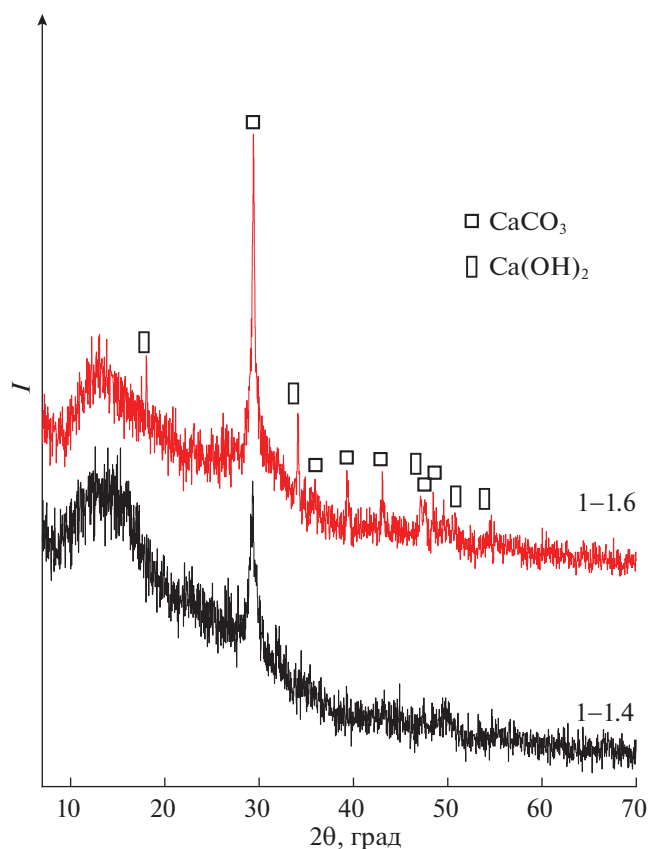


Рис. 1. Дифрактограммы образцов-интермедиантов, полученных из Ca(OH)₂ и гидросиликагеля. Мольное соотношение S : C : 1 : 1.4, 1 : 1.6.

роксисиликаты кальция не обнаруживаются на рентгенограмме, поскольку находятся в аморфном состоянии.

Рефлексы одинаковой интенсивности регистрируются на дифрактограмме интермедианта с S : C 1 : 1.4, выдержанного 0.5 ч при 800 и 900°C (рис. 5). Согласно уравнению Шеррера средний размер синтезируемых частиц составляет 80–100 нм.

Исследование морфологии образца с S : C 1 : 1.4, полученного после термообработки при 800°C, показало, что синтезируемые кристаллы β -волластонита отличаются монодисперсностью (рис. 6).

Из экспериментальных данных следует, что в процессе перемешивания исходных реагентов, взятых в мольных соотношениях S : C 1 : 1–1.4, Ca(OH)₂ реагирует с олигомерными силикатными анионами, составляющими данный гидросиликагель, образуя аморфные гидроксисиликаты кальция, которые при нагреве до 800°C кристаллизуются в β -CaSiO₃. Увеличение концентрации Ca(OH)₂ до получения отношения S : C, равного 1 : 1.6, способствует дальнейшему разделению этих олигомерных анионов до ортосиликатных

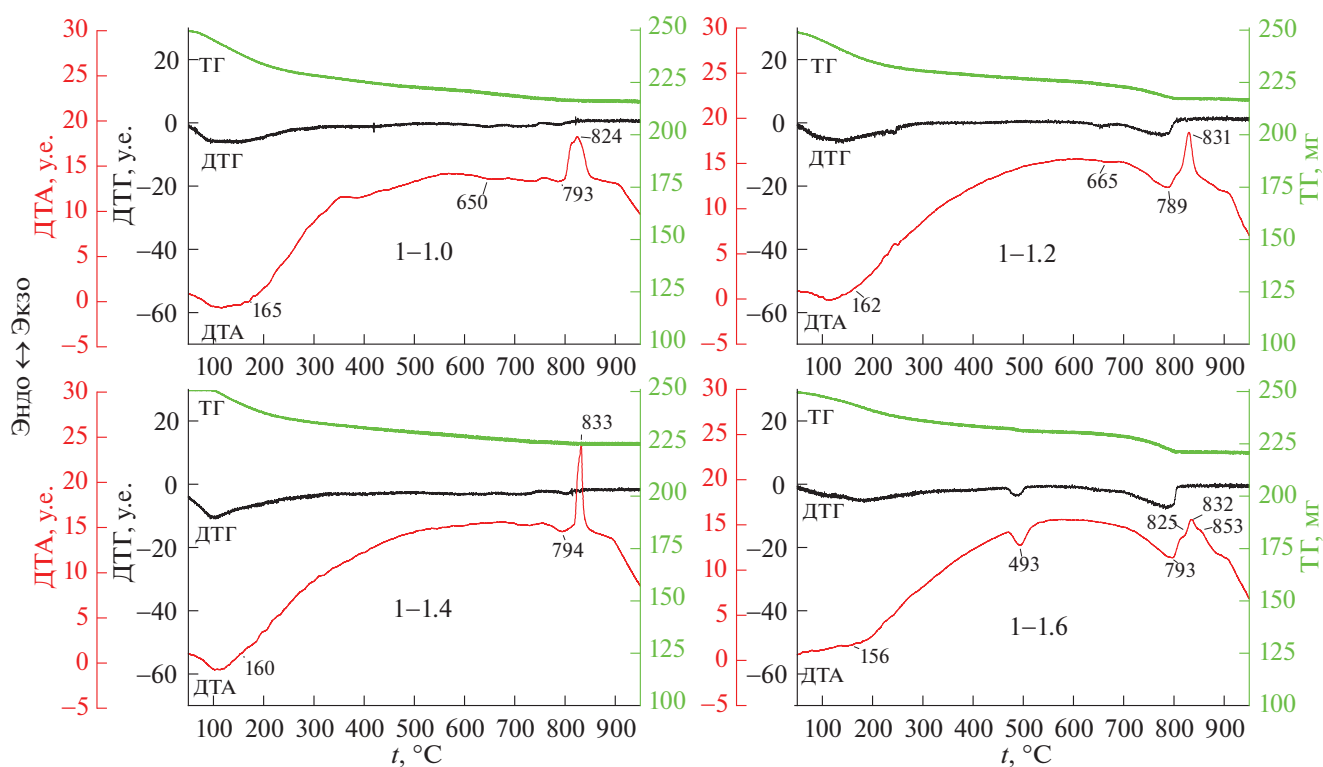


Рис. 2. Кривые ДТА образцов-интермединтов, полученных из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликагеля. Мольное соотношение S : C = 1 : 1, 1 : 1.2, 1 : 1.4, 1 : 1.6.

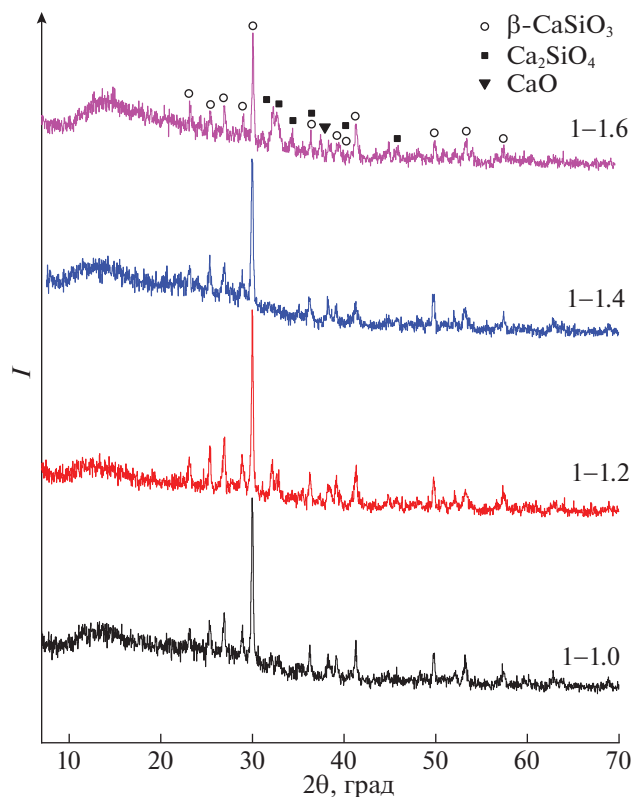


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных после ДТА. Мольное соотношение S : C = 1 : 1, 1 : 1.2, 1 : 1.4, 1 : 1.6.

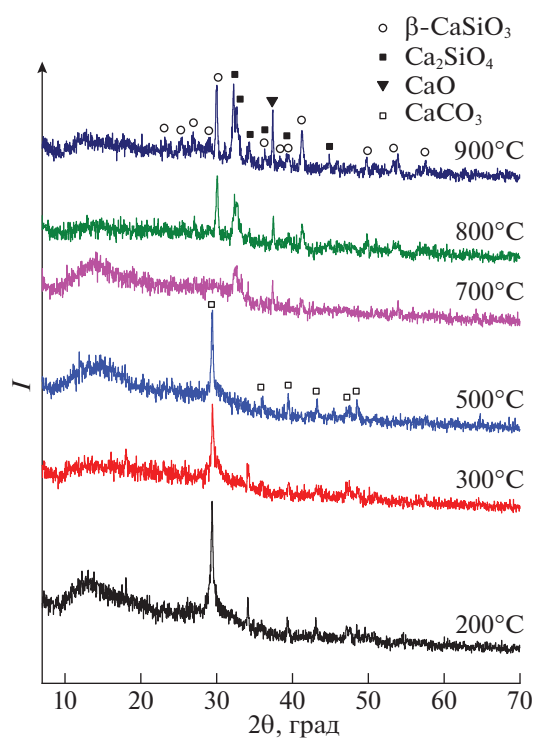


Рис. 4. Дифрактограммы термообработанного при различных температурах интермединта, полученного из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликагеля с мольным соотношением S : C = 1 : 1.6.

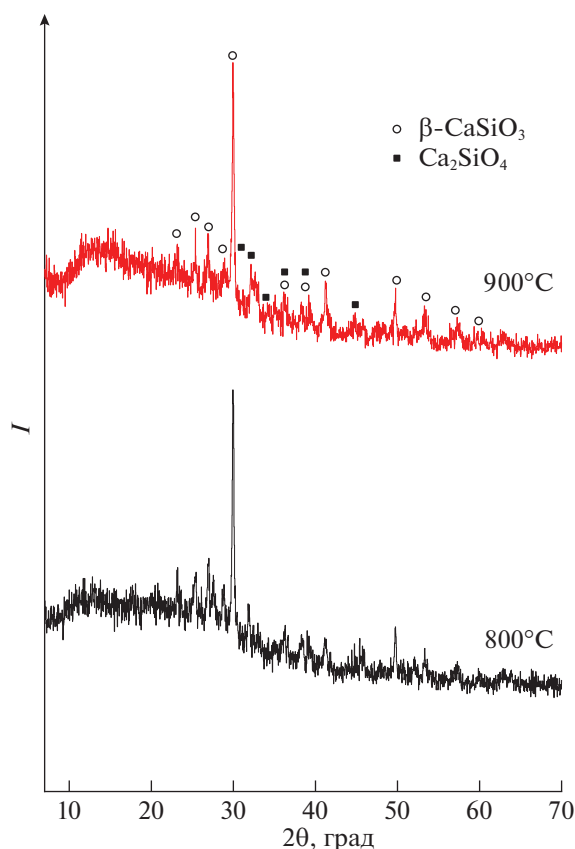


Рис. 5. Дифрактограммы термообработанного в течение 0.5 ч при 800 и 900°C образца, полученного из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликагеля с мольным соотношением $S : C = 1 : 1.4$.

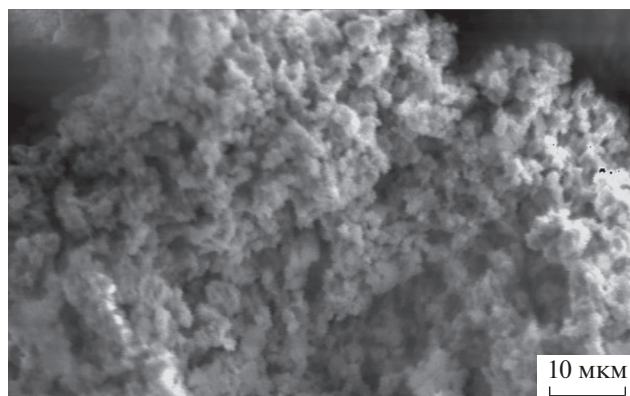


Рис. 6. Микрофотография конечного образца, синтезированного термообработкой в течение 0.5 ч при 800°C интермедианта, приготовленного из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликагеля с мольным соотношением $S : C = 1 : 1.4$.

единиц и формированию таких промежуточных гидросиликатов кальция, из которых наряду с β -волластонитом формируется ларнит. Оптимальное соотношение, обеспечивающее высокий выход β - CaSiO_3 – $S : C = 1 : 1.4$.

Итак, гидросиликагель, выделенный из серпентинового минерала, может не только успешно применяться в качестве кремнезем содержащего реагента для получения наноразмерного β -волластонита, но и позволяет значительно упростить технологию его получения, исключая автоклавную обработку и сокращая длительность синтеза и термообработки. В результате обычного двухчасового перемешивания в условиях атмосферного давления кипящей водной суспензии, приготовленной из данного гидросиликагеля и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, взятых в мольном соотношении $S : C = 1 : 1.4$, образуется такой гидросиликат кальция, получасовая термообработка которого при 800°C оказывается достаточной для формирования наноразмерных кристаллов β -волластонита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganesyanyan Z.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 6. P. 1020. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060353>
2. Пат. РФ 2407704 С2 (опубл. 2010). Способ комплексной обработки серпентинитов.
3. *Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A., Beglaryan H.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 2. P. 1003. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3483-7>
4. *Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. № 2. P. 1201. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6705-6>
5. *Beglaryan H.A., Melikyan S.A., Terzyan A.M. et al.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1395. <https://doi.org/10.1134/s0036023618110025>
6. *Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08035-9>
7. *Beglaryan H.A., Melikyan S.A., Zulumyan N.H. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 291. P. 111263. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111263>
8. *Ismail H., Shamsudin R., Abdul Hamid M.A.* // Materials Science & Engineering. C, Materials for biological applications. 2016. V. 58. P. 1077. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.030>
9. *Wu H., Yang J., Ma H.W., Wang M.W.* // Integrated Ferroelectrics. 2013. V. 146. № 1. P. 144. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.789777>
10. *Yazdani A., Rezaie H.R., Ghassai H., Mahmoudian M.* // J. Ceram. Process. Res. 2013. V. 14. № 1. P. 12.
11. *Lin K., Chang J., Liu X., Ning C.* // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2010. V. 7. № 2. P. 178. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02474.x>
12. *Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G., Grigoryan G.O.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 5. P. 583. <https://doi.org/10.1134/s0040579508050163>
13. *Lin K., Chang J., Chen G. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 300. № 2. P. 267. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.215>

14. *Lin K., Chang J., Lu J.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 24. P. 3007.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.034>
15. *Садрашева А.* // *Ползуновский Альманах* 2016. № 3. С. 189.
16. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. и др.* // *Перспективные материалы.* 2017. № 9. С. 40.
17. *Ding Q., Zhang Z., Wang C. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 115. № 1. P. 675.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3171-7>
18. *Morsy R., Abuelkhair R., Elnimr T.* // *Silicon.* 2014. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s12633-014-9243-x>
19. *Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 95. № 1. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.002>
20. *Yun Y.-H., Yoon C.-H., Kim Y.-H. et al.* // *Ceram. Int.* 2002. V. 28. № 5. P. 503.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00002-0)
21. *Negmatov N.S., Abdullaev Z.Z.* // *Glass Ceram.* 2001. V. 58. № 11. P. 396.
<https://doi.org/10.1023/a:1014914526841>
22. *Kokubo T.* // *Biomaterials.* 1991. V. 12. № 2. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90194-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F)
23. *Langford J.I., Wilson A.J.C.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. № 2. P. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
24. *Tolliday J.* // *Nature.* 1958. V. 182. № 4641. P. 1012.
<https://doi.org/10.1038/1821012a0>