

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ
ЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2022 г. О. Ю. Голубева*

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: olga_isc@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.08.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Исследована морфология частиц алюмо-магниевого монтмориллонита различного химического состава, синтезированного в условиях ступенчатой гидротермальной термообработки гелей в диапазоне от 200 до 300°C. Проведено сравнение морфологий частиц, синтезированных в условиях статической и ступенчатой термообработки. Показана возможность получения частиц со сферической и губчатой морфологиями с различной пористостью, зависящими от условий термообработки и химического состава монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллонит, гидротермальный синтез, морфология

DOI: 10.31857/S0132665122600431

Монтмориллонит — глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, обладающий способностью к сильному набуханию и имеющий ярко выраженные сорбционные свойства [1, 2]. В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены соединения со структурой монтмориллонита заданного химического состава и с определенными пористо-текстурными характеристиками. Так, ранее в работах [3, 4] была показана возможность синтеза алюмосиликатов со структурой монтмориллонита, отвечающих общей химической формуле $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$), с различной степенью изоморфного замещения магния на алюминий в октаэдрических слоях. Монтмориллонит получали при температурах от 200 до 350°C, автогенном давлении от 20 до 70 МПа, продолжительности синтеза от 5 до 288 ч. Было установлено, что наибольшее влияние на кристаллизацию монтмориллонита оказывает температура и продолжительность синтеза. Размер частиц образцов в плоскости, перпендикулярной оси *c*, составлял 20 ± 3 нм и не зависел от условий синтеза и химического состава образцов. В зависимости от условий синтеза при статической термообработке исходных гелей были получены как деламинированные образцы в форме нанослоев, в ряде случаев закручивающиеся в трубки, так и образцы с пакетной структурой.

Исследование влияния условий синтеза слоистых силикатов со структурой каолинита показало возможность их получения с различной морфологией [5, 6]. Так, изменяя условия гидротермальной обработки исходных гелей, были получены образцы каолинита со сферической, трубчатой, пластинчатой и наногубчатой морфологиями. Образцы с различной морфологией значительно отличались по физико-химическим свойствам, сорбционной способности и биологической активности [5, 6].

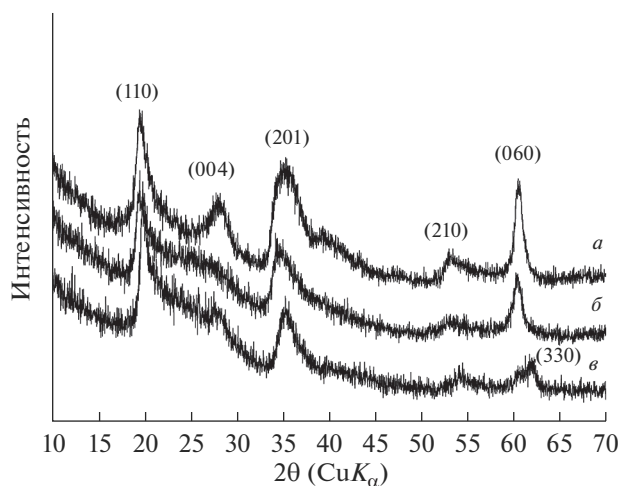


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов монтмориллонита, синтезированных в условиях ступенчатой термообработки: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в).

Целью работы было изучить возможность получения монтмориллонита с различной морфологией частиц. Синтез проводили из высушенных гелей соответствующих составов. В качестве исследуемых образцов было выбрано 3 состава монтмориллонита, отвечающего химической формуле $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, различающихся степенью замещения магния в октаэдрических слоях на алюминий: с $x = 1$ ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, аналог природного сапонита), $x = 0.9$ ($\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $x = 0.5$ ($\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Гидротермальную обработку гелей проводили в водной среде в стальных автоклавах с платиновыми тиглями с использованием ступенчатого режима термообработки: 200°C (24 ч)– 250°C (24 ч)– 300°C (24 ч).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов (рентгеновский дифрактометр D8-Advance, Bruker). Получены однофазные образцы со структурой монтмориллонита, о чем свидетельствует положение характерных пиков отражений hkl 19° (110), 28° (004), 35° (201), 60° – 62° ((060) и (330)). Характер дифрактограмм свидетельствует об изменениях в структуре образцов по мере увеличения степени замещения атомов магния на алюминий и переходе диоктаэдрической структуры образцов ($2\theta = 60.8$, $d = 1.48 \text{ \AA}$, (060)) в триоктаэдрическую ($2\theta = 62.3$, $d = 1.52 \text{ \AA}$, (330)).

На рис. 2 приведены результаты исследования морфологии синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss Merlin instrument (Oberkochen, Germany)). Для сравнения представлены также электронные микрофотографии образцов, синтезированных в условиях статической термообработки гелей соответствующего состава при 350°C в течение трех суток. Из полученных результатов следует, что ступенчатая термообработка гелей, соответствующих составу сапонита $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, приводит к формированию образца с закрытыми порами, что, скорее всего, скажется на сорбционной способности образца в сторону ее снижения. Ступенчатая термообработка геля, отвечающего составу $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приводит к формированию как тонких слоев, так и сферических частиц. Возможность формирования сферических частиц для слоистых силикатов со структурой монтмо-

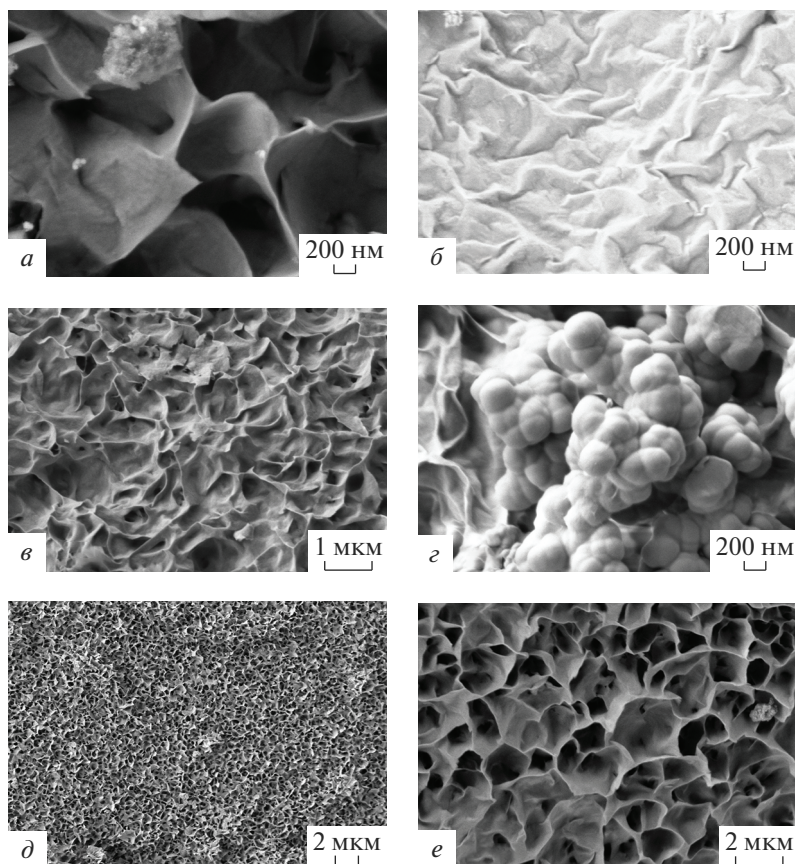


Рис. 2. Результаты исследования морфологии образцов методом СЭМ: образцы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки, соответственно (а, б), образцы $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки, соответственно (в, г), образцы $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки (д, е) соответственно.

риллонита описывается впервые. Для образцов, синтезированных из гелей составов $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в условиях ступенчатой термообработки характерно формирование губчатых структур с открытой пористостью. Такая же морфология характерна и для монтмориллонита этого же состава, полученного при статической термообработке. Такие структуры вероятнее всего будут обладать наибольшей сорбционной способностью.

Таким образом, результаты исследования влияния режима термообработки исходных гелей на морфологию формирующихся из них частиц монтмориллонита показали возможность получения частиц с различной морфологией. Морфология частиц определяется как режимом термообработки, так и химическим составом монтмориллонита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bergaya F., Lagaly G.* Chapter 1. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Editor(s): Faïza Bergaya, Benny K.G. Theng, Gerhard Lagaly, Developments in Clay Science, Elsevier, Volume 1, 2006, P. 1–18.
2. *Везенцев А.И., Королькова С.В., Буханов В.Д.* Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости. Серия естественные науки. 2010. №9 (80). Вып. 11. С. 119–123.
3. *Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Мокеев М.В.* Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физико-химические свойства. // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 753–763.
4. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271–276.
5. *Аликина Ю.А., Калашикова Т.А., Голубева О.Ю.* Сорбционная способность алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 54–64.
6. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khatova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.