

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ
КАОЛИНИТА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ© 2023 г. Ю. А. Аликина¹, *, О. Ю. Голубева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Проведен анализ данных рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной степенью кристалличности. Образцы были получены в гидротермальных условиях в щелочной и нейтральной средах с различной продолжительностью синтеза. Показано, что с увеличением времени синтеза наблюдается постепенный переход аморфной фазы в кристаллическую, что отражается на ИК-спектрах смещением полос, связанных с колебаниями групп в октаэдрических и тетраэдрических сетках. Первая полоса валентных колебаний гидроксильных групп при 3628 см^{-1} появляется через трое суток гидротермальной обработки в нейтральной среде, а в щелочных условиях при той же длительности обработки наблюдаются еще две полосы при 3687 и 3668 см^{-1} . Обнаруженные изменения в ИК-спектрах соответствуют появлению характеристических рентгеновских отражений галлуазита по данным РФА. Таким образом, ИК-спектроскопия может быть рассмотрена как метод качественной оценки степени кристалличности.

Ключевые слова: алюмосиликаты, каолинит, галлуазит, гидротермальный синтез, ИК-спектры

DOI: 10.31857/S0132665123600309, **EDN:** ENAWKG

Алюмосиликаты подгруппы каолинита имеют общий состав $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и представлены следующими поли типами: каолинит, дикиит, накрит и галлуазит-7 Å (дегидратированный галлуазит). Данные минералы относятся к слоистым силикатам структурного типа 1 : 1 и состоят из одной тетраэдрической кремнекислородной и одной октаэдрической алюминий-кислородно-гидроксильной сетки. Поли типы отличаются различным расположением октаэдрических позиций в соседних слоях [1, 2]. Галлуазит-10 Å (гидратированный галлуазит) с составом $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также относится к подгруппе каолинита.

Инфракрасная спектроскопия является ценным инструментом не только для изучения различных упорядоченных и неупорядоченных поли типов данных алюмосиликатов, но и для понимания механизма кристаллизации каолинитов [3, 4].

В данной работе показаны различия в ИК-спектрах синтетических образцов галлуазита в зависимости от длительности гидротермальной обработки и степени их кристалличности.

Синтез алюмосиликатов подгруппы каолинита проводили путем гидротермальной обработки аморфного геля состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при температуре 220°C в течение 1, 3 и 7 сут. В качестве реакционной среды были выбраны раствор гидроксида натрия с

pH 12 и деионизированная вода (pH 7). Полученные продукты кристаллизации промывали и сушили при 100°C в течение 12 ч. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3, CuK_α -излучение, режим работы – 40 кВ/40 мА; полупроводниковый точечный детектор (0D) – линейный (1D), θ - θ геометрия, диапазон измерений $2\theta = 5^\circ$ – 70° (шаг $2\theta = 0.01^\circ$). ИК-спектроскопия была выполнена на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с Фурье-преобразованием при комнатной температуре (Shimadzu Corporation, Киото, Япония). Все спектры получены за 50 сканирований в диапазоне от 4000 до 350 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Образцы для измерений были изготовлены прессованием исследуемых порошков с KBr в вакууме. Концентрация образца в KBr составляла 1 мас. %.

Как было показано ранее [5], обработка гелей состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при температуре 220°C способствует кристаллизации алюмосиликатов со структурой галлуазита со смешанной морфологией частиц. В течение 1–2 сут синтеза первичной морфологией частиц являются тонкие слои. По мере увеличения времени кристаллизации между слоями образуются отдельные сферические частицы со средним диаметром менее 200 нм. С дальнейшим увеличением продолжительности синтеза диаметр сфер постепенно возрастал и достиг 200–500 нм (220°C, 7 сут), при этом в небольшом количестве стали появляться пластины, а тонкие слои исчезли. Преобладающая морфология частиц, синтезированных в среде NaOH (pH 12), имеет сферическую форму с диаметром порядка 70–150 нм, который с течением времени не менялся [6].

Согласно дифрактограммам, приведенным на рис. 1, в нейтральной среде кристаллическая фаза начинает формироваться спустя 1 сут гидротермальной обработки, при этом базальный рефлекс (001) отсутствует, остальные выражены крайне слабо и имеют вид широких полос. Через трое суток на дифракционной картине образцов наблюдаются рентгеновские отражения при 7.17 и 3.57 Å, характерные для минералов подгруппы каолинита [7]. Преобладающие рефлексы обнаружены при $2\theta = 11.8^\circ$ – 12.0° , 20.07° , 24.9° , 35.1° , 38.1° , 55.08° и 62.2° , что соответствует плоскостям (001), (100), (002), (110), (003), (210) и (300). Интенсивность и отчетливость характеристических рефлексов со временем увеличилась, что, вероятно, связано с появлением частиц с пластинчатой морфологией. Таким образом, через 7 сут был получен хорошо закристаллизованный галлуазит. По дифрактограммам образцов, полученных при pH 12 (рис. 1б) можно заключить, что кристаллизация в щелочной среде происходит быстрее, чем в нейтральной, рефлекс (001) появляется уже спустя 1 сут синтеза, а хорошо закристаллизованные алюмосиликаты можно получить уже через 3 сут термообработки.

На ИК-спектрах (рис. 2а) полученных алюмосиликатов можно наблюдать сужение и постепенное смещение в сторону меньших волновых чисел полосы колебания Si–O. Так, у исходного геля она находится при 445 см^{-1} , у образца, синтезированного в течение 7 сут – при 430 см^{-1} , что в некоторой степени отражает упорядочивание кремнекислородных сеток [4]. Для полосы колебания Si–O–Si отмечается обратное явление, с течением времени происходит смещение в ближневолновую область с 460 до 470 см^{-1} (табл. 1).

Полоса, отнесенная к внутривибрационным деформационным колебаниям Si–O–Al^{VI} (Al^{VI} – алюминий в октаэдрическом положении) при 567 см^{-1} (1 сут), с течением времени сместилась в область 544 см^{-1} (7 сут). Также, спустя 7 сут синтеза появилась полоса при 689 см^{-1} (деформационное колебание Si–O), а полосы при 544, 471 и 434 см^{-1} стали более отчетливыми. Таким образом, интенсивность данных полос возрастает с увеличением времени синтеза и соответствует степени упорядоченности галлуазита, что согласуется с данными рентгенофазового анализа [8].

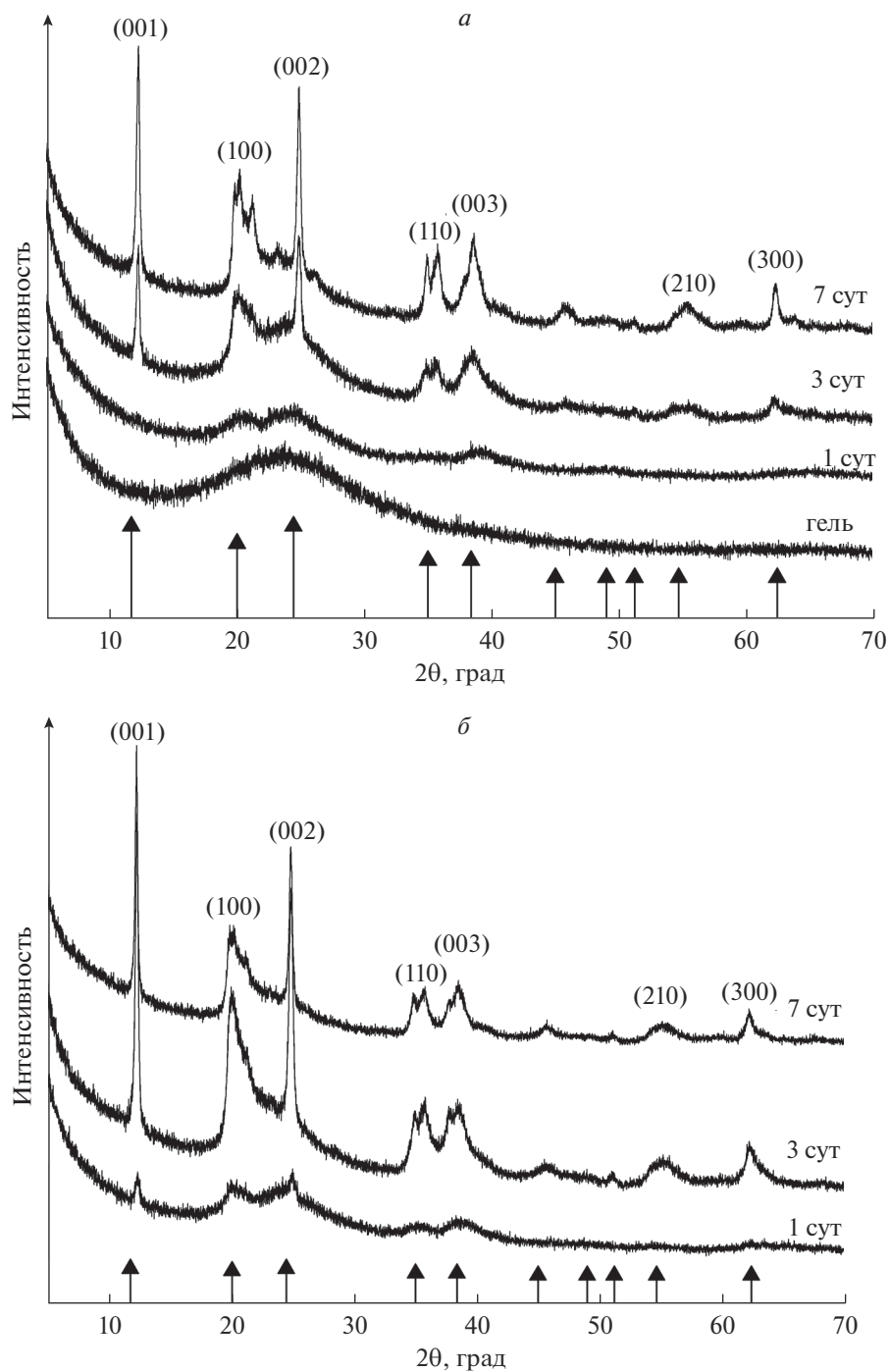


Рис. 1. Дифрактограммы синтетических алюмосиликатов, полученных в различных условиях: в нейтральной среде (*a*), в щелочной (pH 12) (*б*).

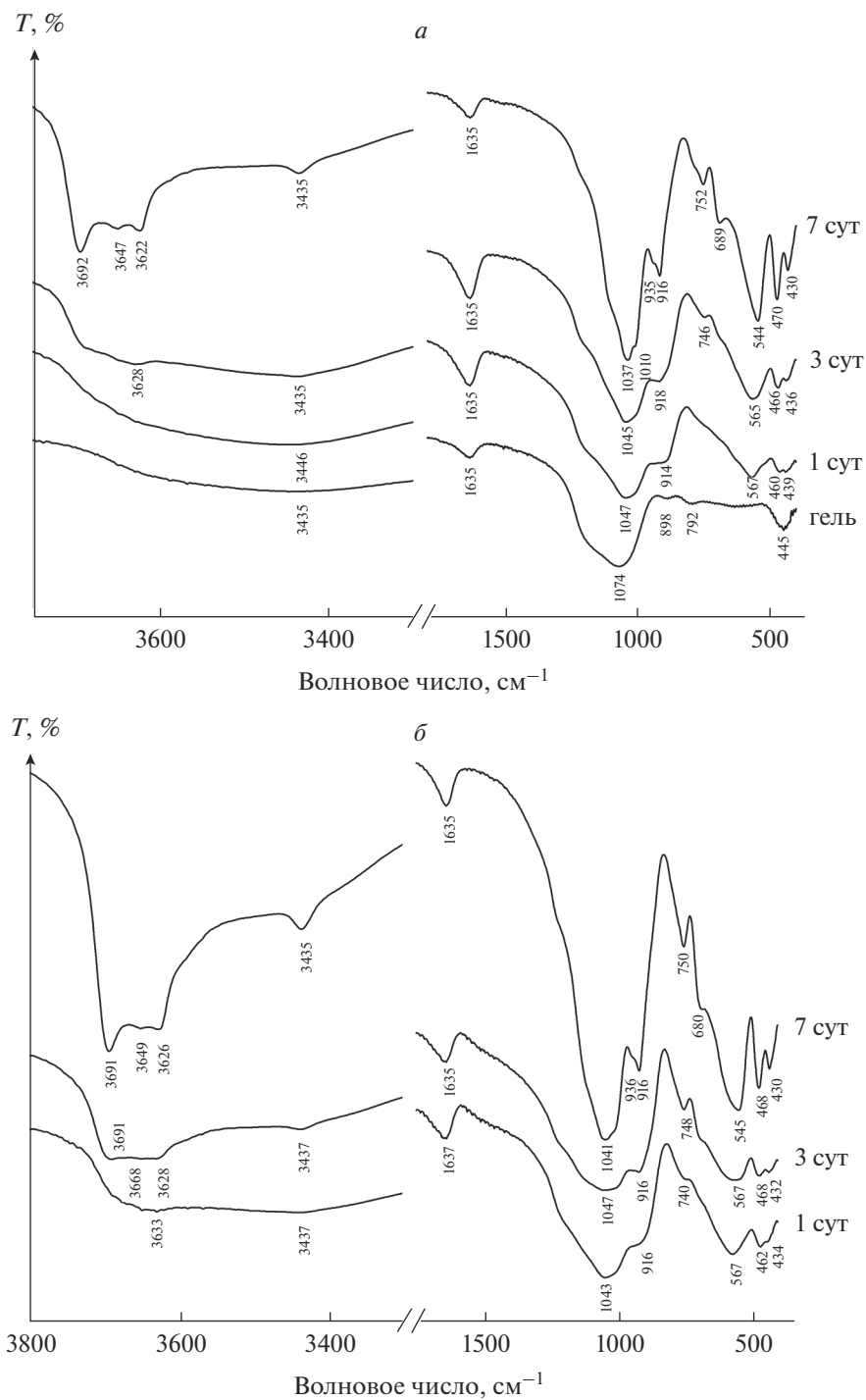


Рис. 2. ИК-спектры синтетических алюмосиликатов, полученных в различных условиях: в нейтральной среде (а), в щелочной (рН 12) (б).

Таблица 1. Волновые числа и соответствующие им группы в спектрах синтетических образцов и природного галлуазита

Группа	Исходный гель	Синтез в pH 7			Синтез в pH 12			Природный галлуазит
		1 сут	3 сут	7 сут	1 сут	3 сут	7 сут	
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	445	439	439	430	434	432	430	435
$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$		460	460	470	462	468	468	466
$\delta(\text{Al}-\text{O}-\text{Si})$	—	567	567	544	567	567	545	538
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	689	—	—	680	688
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	752	740	748	750	754
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	792	—	—	—	—	—	—	790
$\delta(\text{OH}_{\text{in}})$	898	914	914	916	916	916	916	912
$\delta(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	935	—	—	935	938
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	1010	—	—	—	—
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1074	1047	1047	1037	1043	1047	1041	1058
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	1635	1635	1635	1635	1645	1635	1635	1647
OH	3435	3446	3446	3435	3437	3437	3435	—
$\nu_4(\text{OH}_{\text{in}})$	—	—	—	3622	3633	3628	3626	3622
$\nu_3(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_2(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	3647	—	3668	3649	—
$\nu_1(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	3692	—	3687	3691	3695

Полоса деформационного колебания $\text{Si}-\text{O}$ при 740 см^{-1} для образцов, синтезированных в нейтральной среде появляется только на 7 сут синтеза, а для алюмосиликатов, полученных при pH 12 уже спустя 1 сут.

Полосы при 915 и 935 см^{-1} относятся к $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$ и возникают из-за колебаний внутренней поверхности OH . Интенсивность полосы 915 см^{-1} увеличивалась со временем обработки, а 935 см^{-1} отмечается только у образца 7 сут. Полоса при 1047 см^{-1} (валентные антисимметричные колебания $\text{Si}-\text{O}$) с течением времени стала более отчетливой и сместилась в область 1037 см^{-1} , сформировалась вторая полоса при 1010 см^{-1} . Широкие полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям OH адсорбированной воды, не смещаются и у всех образцов находятся в области 3435 и 1630 см^{-1} соответственно [9].

Только спустя трое суток гидротермального синтеза в нейтральной среде появилась выраженная полоса при 3628 см^{-1} , характеризующая валентные колебания одиночных внутренних гидроксильных групп (OH_{in}), связанных с октаэдрическими катионами. В щелочных условиях при той же длительности обработки наблюдались еще две полосы при 3687 и 3668 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями неэквивалентных OH -групп внутренней поверхности, расположенных на диоктаэдрической сетке. Появление полос гидроксильных групп между 3700 и 3620 см^{-1} зависит от степени упорядоченности и кристаллического совершенства [10].

Представленные результаты показывают корреляцию данных, полученных методом рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Установлено, что формирование алюмосиликатов со структурой галлуазита происходит за более короткий срок в щелочных условиях (pH 12), что выражается наличием всех полос валентных колебаний гидроксильных групп.

Таким образом, различия в положении и разрешенности полос на ИК-спектрах алюмосиликатов подгруппы каолинита могут служить качественным критерием их кристалличности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // *Clays and Clay Minerals*. 1993. V. 41. P. 738–744.
2. *Murray H.H., Bundy W.M., Harvey C.C.* Kaolin Genesis and Utilization, Special Publication No. 1. USA, Colorado: The Clay Minerals Society. 1993. P. 25–42.
3. *Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A.* New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites // *Clays Clay Miner.* 2021. V. 69. P. 366–388.
4. *Ryu K.W., Jang Y.N., Chae S.C.* Hydrothermal Synthesis of Kaolinite and its Formation Mechanism // *Clays and Clay Minerals*. 2010. V. 58. P. 44–51.
5. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 199. 105879.
6. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.
7. *Dixon J.B., McKee T.R.* Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles // *Clays and Clay Minerals*. 1974. V. 22. P. 127–137.
8. *Yuan J., Yang J., Ma H., Su S., Chang Q., Komarneni S.* Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 13. P. 15611–15617.
9. *Kloprogge J.T.* Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications. Switzerland: Springer. 2019. 434 p.
10. *Farmer V.C.* The Infrared Spectra of Minerals: Monograph 4. London: Mineralogical Society. 1974. 539 p.