

Б. М. МАСЛЕННИКОВ, С. Б. КАПИЛЕВИЧ, И. А. ЛОБОДЮК

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 7 VI 1974)

В связи с применением диатомитов, силикагелей, аэросилов, белых саж в качестве сорбентов и носителей для катализаторов представляют большой интерес данные о микроструктуре этих веществ. Рентгенографические исследования показали, что эти материалы рентгеноаморфны, а проводимые электронографические исследования носили лишь качественный характер (¹, ²).

Рентгеноаморфность может указывать не только на отсутствие кристалличности у исследуемого материала, но и на высокую дисперсность кристаллических частиц, при которой рентгенографическим методом установить структуру веществ в силу специфики самого метода практически невозможно. В случае электронной дифракции длина волны используемого излучения примерно на два порядка меньше, чем у рентгеновского излучения. Именно поэтому электронографически можно идентифицировать дисперсные фазы в тех случаях, когда рентгеновские методы оказываются бессильными.

Ниже приводятся результаты электронографических исследований образцов диатомита, аэросила, силикагеля, нанесенных в виде тонкодисперсного порошка на поддерживающие коллоидные пленки-подложки, укрепленные углем. Все исследования были проведены на электронном микроскопе УЭМВ-100К, перестроенном на режим электронографа. Электронограммы всех исследованных образцов без предварительной подготовки последних имеют вид, присущий электронограммам с аморфных веществ.

Многочисленными исследованиями (¹⁻³) установлено наличие «хемо» и «физио» сорбированной воды в кремнеземистых материалах.

Проявлению кристаллической структуры, по-видимому, мешает вода, сорбированная на поверхности исследуемых кремнеземистых образцов, что обусловлено спецификой геометрии поверхности SiO₂, выражающейся в том, что поверхностные атомы кремния для завершения тетраэдрической конфигурации удерживают гидроксильные группы. Для удаления воды образцы прокаливали в течение 5 час. при температуре 800° С. Вид электронограмм после такой прокалки образцов не изменился. Очевидно, при этом удаляется только «физиосорбированная» вода, а «хемосорбированная» остается. Для удаления ее образцы перед снятием электронограммы выдерживали в вакууме при температуре 700° в течение 10 мин. После такой прокалки порошок образца помещали на пленке-подложке в электронный микроскоп и снимали электронограмму. На рис. 1 (см. вклейку к стр. 633) приведены электронограммы образцов диатомита, аэросила, силикагеля и контрольного образца кристобалита ИРЭА, а в табл. 1 — значения межплоскостных расстояний, определенных из уравнения Брэгга:

$$d = \frac{2n\lambda L_0}{D} = \frac{K_{\text{прибора}}}{D},$$

где d — межплоскостное расстояние, D — диаметр колец для кольцевых электронограмм или расстояние между симметричными рефлексам для точечных электронограмм, измеряемые линейкой (⁴), K — постоянная прибора, равная в нашем случае 40,5.

Таблица 1

Образец	D, мм	d, Å	Табличные значения
Диатомит	9,4; 16,2; 24,5; 27,2; 31,5	4,31; 2,50; 1,65; 1,49; 1,28	4,31 (100); 2,49 (27); 1,69 (8); 1,44 (5); 1,24 (4); α -тридимит
Аэросил	9,4; 19,5; 27,5; 36,5; 46,0; 54,0	4,31; 2,08; 1,47; 1,14; 0,88; 0,75	То же
Силикагель	9,4; 19,0; 27,5; 29,0; 36,5	4,31; 2,13; 1,47; 1,399	» »
Кристобалит ИРЭА	10,0; 16,0; 19,5; 24,5; 26,5; 34,0; 39,0	4,05; 2,52; 2,08; 1,65; 1,53; 1,19; 1,03	4,04 (100); 2,48 (32); 2,11 (5); 1,69 (5); 1,53 (4); 1,20 (1); 1,09 (3); α -кристобалит

Постоянную прибора определяли по эталонным веществам, используя для этой цели окись магния, золото, хлористый натрий, а затем проверяли расчетным путем. По полученным значениям межплоскостных расстояний по справочникам (⁵, ⁶) идентифицировали структуру исследуемых образцов кремнеземистых материалов.

Как видно из данных табл. 1, структура исследованных образцов представлена α -тридимитом. Это согласуется с выводом из работы Влеескенса (⁷), изучавшего влияние температуры на степень покрытия поверхности кремнезема гидроксильными группами. Найденное им предельное значение насыщения поверхности гидроксильными группами, равное 4,6, соответствует состоянию, при котором на каждый поверхностный атом Si приходится по одной гидроксильной группе. Такая поверхность, по заключению Влеескенса, может быть представлена либо тридимитом, либо кристобалитом, так как грани их несут тоже по 4,6 атома Si на 100 Å².

Могут возникнуть опасения, что зафиксированная кристаллическая структура исследованных образцов является следствием прокалки образцов в вакууме перед снятием электронограммы.

В пользу установленного нами факта наличия кристаллической структуры у образцов диатомита, аэросила и силикагеля до прокалки в вакууме говорит следующее: во-первых, невозможность получения электронограммы с контрольного образца кристобалита ИРЭА (структура последнего была проверена рентгенографически) без предварительной прокалки и тождество получаемой после прокалки электронограммы с α -кристобалитом. Во-вторых, трудно предположить, что аэросил, получаемый пиролизом паров SiCl₄ в пламени водорода при 1400° имеет аморфную структуру, а при кратковременном (10 мин.) нагреве в вакууме до 700° переходит в кристаллическое состояние. Кроме того, было замечено, что со всех прогретых в вакууме образцов, с которых были сняты затем электронограммы, получить повторно их после того, как образцы полежат на воздухе несколько часов, невозможно. По-видимому, за это время поверхность образцов заново регидратировалась.

Научно-исследовательский институт
по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова
Москва

Поступило
26 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Оккерсе, Пористый кремнезем, В сборн. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М., 1973, стр. 233. ² А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, «Наука», 1967. ³ Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, 1959. ⁴ Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, М., 1972. ⁵ Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, 1964. ⁶ В. И. Мухеев, Рентгенометрический определитель минералов, т. 1, 1957. ⁷ G. M. Vleeskens, Thesis University of Technology, Delft, The Netherlands, 1959.