

УДК 620.187:661.183.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. ДАШЕВСКИЙ, А. М. РУБИНШТЕЙН

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ NaY, CeNaY И CrNaY

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 III 1976)

Цеолиты имеют очень сложное, ажурное строение кристаллов и регулярную тонкопористую структуру. Поэтому они являются очень интересными объектами для электронно-микроскопического исследования и для визуальных наблюдений за морфологическими изменениями при той или иной обработке. К сожалению, эти исследования сложнее, чем кажется на первый взгляд. Очень тонкие детали структуры делают метод реплик совершенно неприемлемым. Поэтому наибольшие трудности заключаются в подготовке препаратов для непосредственной съемки и электронно-микроскопического исследования. Необходимо получение столь тонких образцов, чтобы их толщина не маскировала деталей структуры, что требует очень высокой и специальной техники работы. Этими трудностями, вероятно, и объясняется отсутствие в литературе публикаций по электронно-микроскопическому изучению цеолитов со снимками, удовлетворительно передающими тонкие детали морфологии.

В течение ряда лет в Институте органической химии АН СССР разрабатывались методы приготовления препаратов катализаторов и адсорбентов для прямого (в отличие от реплик и т. п.) электронно-микроскопического исследования. Для этой цели был предложен метод ультратонких срезов (¹⁻³), давший очень хорошие результаты для ряда объектов (^{4, 5}), но, как указано в (³), не применимый в некоторых случаях из-за затрудненности полимеризации образующих блок мономеров в присутствии исследуемого объекта. С таким случаем мы столкнулись в данной работе, в связи с чем вынуждены были готовить препараты другим разработанным у нас методом, который будет описан после его применения к широкому кругу объектов.

Известно, что цеолиты легко поддаются модифицированию простыми методами, в том числе и ионным обменом. В проведенной работе по обмену ионов Na цеолита NaY на ионы церия и на ионы хрома мы применили электронную микроскопию, преследуя две цели: 1) выяснение вопроса о том, к каким изменениям структуры цеолита приводит ионный обмен и 2) выяснение возможностей электронно-микроскопического метода для решения подобных вопросов, возникающих при изучении адсорбентов и катализаторов.

Для достижения поставленных в настоящей работе целей следовало использовать объекты с большой степенью обмена с тем, чтобы отличия замещенных цеолитов от исходного были достаточно велики. Поэтому электронно-микроскопическому исследованию были подвергнуты не содержащие связующих материалов, высушенные, но не прокаленные цеолит NaY с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,3$, цеолит CeNaY, со степенью обме-

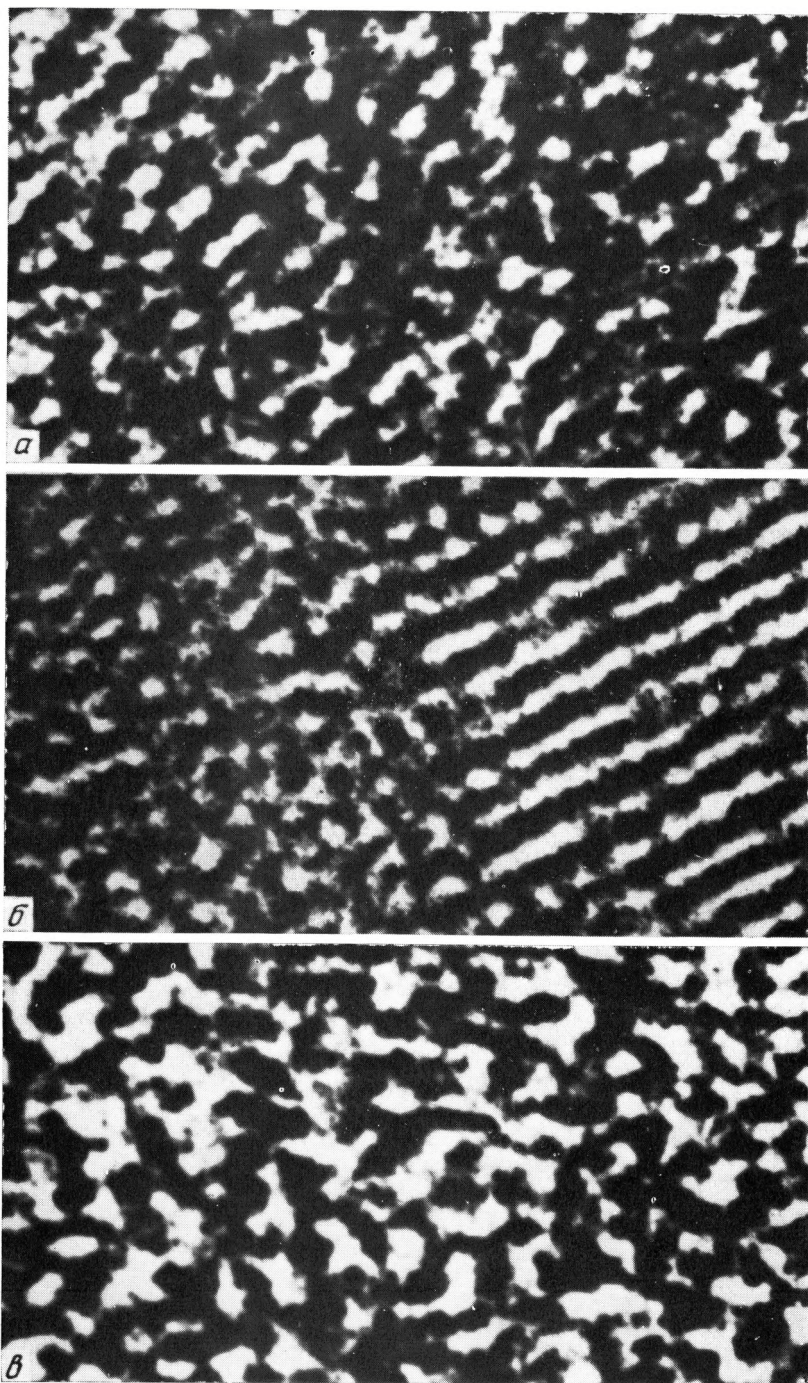


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки цеолита NaY (а), цеолита CeNaY (б) со степенью замещения ионов Na на ионы Ce, равной 68%, и цеолита CrNaY (в) со степенью замещения Na^+ на Cr^{3+} , равной 80%. $4 \times 40\,000\times$

на Na на Ce, равной 68%, и цеолит CrNaY со степенью обмена 80%, в которых отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ также составляло 4,3*.

Обмен ионов натрия на ионы церия и хрома производился при 20° с 0,1*N* растворами нитратов церия и хрома, pH 3—4, с последующей полной отмывкой нитрат-иона и сушкой при 120° на воздухе. При этом практически не удавалось достичь степени обмена Na на Ce^{3+} и Cr^{3+} , превышающей 66—68%. Для достижения максимальной степени обмена он был осуществлен с нитратом хрома в две стадии. I стадия, с количеством 0,1*N* раствора нитрата хрома, соответствующим по расчету 100% обмена, осуществлена при 20°С, после чего нитрат был отмыт. Вторая стадия — обработка цеолита таким же количеством свежего раствора нитрата хрома проведена при 80°, т. е. в значительно более жестких условиях. При этом степень обмена составила 80,3%.

Электронно-микроскопические снимки выполнены с увеличением 120 000 на микроскопе Тесла BS613, разрешающая способность которого была доведена до 3 Å. Оптическим путем увеличение доводили до 4 340 000. На снимках видна неправильная эллиптическая и искаженная эллиптическая форма окон. Согласно Н. В. Белову, окна фожазита наклонены к оси каналов вдоль [110] и поэтому сечение каналов эллиптическое, хотя они и образованы правильными двенадцатиугольниками. Приводя соответствующий рисунок, Белов пишет: «мы видим простое геометрическое объяснение этой особенности каналов: создающие их окна поочередно и в разные стороны наклонены к оси канала» (см. (6), рис. 33, 38б).

На рис. 1а представлена структура исходного цеолита NaY, на рис. 1б CeNaY и на рис. 1в CrNaY, с указанными выше степенями обмена. Измерения, проведенные на снимке, изображенном на рис. 1а, показали, что окна цеолита NaY (белые отверстия) имеют размер 7—9 Å, что соответствует литературным данным.

Замещение 68% ионов натрия на ионы церия (рис. 1б) приводит к заметному сужению окон, диаметр которых по электронно-микроскопическим измерениям уменьшается до 5—7 Å. Это можно объяснить тем, что ионы церия в высушенных, но не прокаленных образцах располагаются в окнах, ведущих в полости цеолитной структуры. На электронно-микроскопической картине следов аморфизации или других видов разрушения кристаллической структуры не наблюдается. Снимок CeNaY интересен также тем, что он, благодаря малой толщине препарата, очень отчетливо показывает строгую периодичность структуры в левой части поля рис. 1б. Проведенные на рис. 1б промеры показывают, что межплоскостное расстояние равно ~14 Å, что достаточно точно совпадает с литературными данными по межплоскостным расстояниям $d=14,3$, с определенными рентгенографически для плоскости (111) цеолита типа Y (7). На некоторых электронно-микроскопических снимках цеолита CrNaY также отчетливо видны участки, подобные изображенным на рис. 1б, с ясно выраженной периодичностью. Существенное же отличие при 80% замещении ионов натрия на ионы хрома (рис. 1в) заключается в том, что оно приводит к значительному увеличению окон, причем их видимый размер возрастает до 9—12 Å. Это однозначно свидетельствует о частичном разрушении структуры цеолита, непосредственно в процессе обмена ионов Na на ионы Cr.

Этот вывод подтверждается тем, что на рентгенограммах CrNaY интенсивности рефлексов значительно ослаблены по сравнению с рефлексами на рентгенограммах NaY и CeNaY. Возможной причиной частичного разрушения структуры цеолита при таких больших степенях обмена на ионы Cr^{3+} может быть требующаяся для этого жесткость условий, поскольку степень обмена 80% достигалась лишь при повторной обработке цеолита раствором нитрата хрома при повышенной (80°) температуре.

* За любезное предоставление образцов цеолитов для настоящего исследования авторы приносят благодарность проф. Г. Бремеру и д-ру Ф. Фогту.

Полученные в настоящей работе результаты убедительно показывают, что при надлежащей методике приготовления препаратов для съемки, электронная микроскопия дает очень четкие результаты и позволяет проследить тонкие морфологические изменения даже в случае таких сложных структур, как цеолиты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский, Приборы и стенды, тема 3, № П-56-520, 1956. ² А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 350. ³ А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 431. ⁴ А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1350. ⁵ М. И. Дашевский, В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн, ДАН, т. 225, № 1, 123 (1975). ⁶ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 52. ⁷ D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, Use, N. Y. — London, 1974, p. 369, t. 4.90.