

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»  
Геологический факультет  
Направление подготовки 05.03.01 Геология  
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа  
на тему «Влияние условий синтеза на структуру и морфологию  
каолинита»

Выполнила студентка  
3-ого курса 314-ой группы  
Кортункова Софья Александровна  
Научные руководители:  
к.х.н., в.н.с. Ксенофонов Д.А.  
к.г.-м.н., в.н.с. Крупская В.В.

Москва, 2024 г.

## Оглавление

Введение .....	3
ГЛАВА I. Гидротермальный синтез и строение каолинита .....	4
1.1. Глинистые минералы и особенности их строения .....	4
1.2. Строение минералов группы каолинита .....	6
1.3. Морфология минералов группы каолинита .....	9
1.4. Гидротермальный синтез пористых алюмосиликатов группы каолинита.....	11
ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....	13
2.1 Синтез каолинита.....	13
2.1.1 Подготовка шихты .....	13
2.1.2 Гидротермальный синтез.....	16
2.2. Рентгенодифракционный анализ .....	18
2.3. Расчет индексов кристалличности .....	20
2.4. ИК-спектроскопия .....	21
2.5. Сканирующая электронная микроскопия.....	22
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	24
3.1. Рентгенодифракционный анализ .....	24
3.2. Индексы кристалличности .....	27
3.3. ИК-спектроскопия .....	27
3.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	31
ГЛАВА IV. Влияние условий гидротермального синтеза на характеристики каолинитов .....	37
Выводы.....	39
Список литературы .....	40

## ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы каолинита являются важными полезными ископаемыми, которые используются в промышленности как адсорбенты, наполнители например, бумаги (улучшается яркость, непрозрачность, гладкость изделия, восприимчивость чернил и удобство печати), добавляются в краски на водной основе, используются как стабилизаторы эмульсий и могут служить источниками оксидов алюминия и кремния в синтезе цеолитов. Каолинит – один из важнейших глинистых минералов, используемый в керамических изделиях из-за его физических и химических свойств, которые придают керамике пластичность, прочность, цвет, огнеупорность, легкость заливки, водопоглощение и контролируемость усадки. Широкое применение в различных сферах объясняется набором полезных характеристик, одной из которых являются морфология частиц (Johnson et al., 2014).

Целью данного исследования являлось изучение влияния условий синтеза на структуру и морфологию каолинита.

Для достижения поставленной цели в рамках курсовой работы решались следующие задачи:

1. Проведение гидротермального синтеза каолинита в разных условиях;
2. Определение состава и структурных особенностей синтезированных каолинитов с применением метода порошковой рентгеновской дифракции;
3. Исследование особенностей структуры синтезированных каолинитов при помощи ИК-спектроскопии;
4. Изучение морфологии частиц синтезированных каолинитов методом сканирующей электронной микроскопией.

В качестве теоретической базы для выполнения работы были использованы публикации по междисциплинарным наукам, посвященным исследованию глинистых минералов.

Работы по синтезу и анализу синтезированных каолинитов проведены в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН под руководством в.н.с., к.г.-м.н. Крупской В.В. и выполнялись в рамках госзадания ИГЕМ РАН.

# ГЛАВА I. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАОЛИНИТА

## 1.1. Глинистые минералы и особенности их строения

Глинистые минералы являются самыми распространенными и разнообразными породообразующими компонентами верхней оболочки Земли (Sethurajaperumal et al., 2021). Группа глинистых минералов принадлежит к разряду важнейших представителей слоистых и слоисто-ленточных силикатов. Их распространение по Земной коре обширно, и они являются неотъемлемой частью состава горной породы. Примерно 40-50% верхней части литосферы составляют глинистые минералы, играющие ключевую роль в геологических процессах и формировании почвенного покрова.

Принадлежность глинистых минералов к классу слоистых и слоисто-ленточных силикатов определяет особенности их кристаллических структур.

Структуры основных породообразующих слоистых силикатов можно рассматривать в первом приближении как плотную упаковку анионов О или ОН. Меньшие по размеру катионы (Si, Al) размещаются в тетраэдрических позициях, а более крупные (Fe, Mg, Al) – в октаэдрических. Таким образом, осуществляется чередование тетраэдрических и октаэдрических слоев. Соединяясь между собой, сетки образуют двух- и трехслойные пакеты. В зависимости от строения пакета они называются 1:1, 2:1 и 2:1:1 структуры. 1:1 пакет называют каолинитовым (Пущаровский, 2000).

Кремнекислородные тетраэдры (рис. 1, а) являются важнейшими структурными элементами в строении подавляющего большинства силикатов и являются координационными полиэдрами, сложенными кислородом вокруг кремния (Бетехтин, 2008). Три атома кислорода образуют плоскость в основании тетраэдра, в то время как четвертый атом кислорода находится на вершине, образуя апикальный кислород. Радиусы атомов кремния ( $R \approx 0,39 \text{ \AA}$ ) и кислорода ( $R \approx 1,32 \text{ \AA}$ ) определяют геометрию этой структуры. В правильном кремнекислородном тетраэдре расстояние между кислородами в основании составляет  $2,61 \text{ \AA}$ , а расстояние между атомом кремния и кислородом  $\approx 1,61 \text{ \AA}$ .

Эти тетраэдры объединяются, образуя непрерывную двумерную тетраэдрическую сетку, где базальные кислороды выстраиваются в одной плоскости, а апикальные - в другой. Эта уникальная структура играет ключевую роль в формировании свойств и характеристик глинистых минералов.

Другой важный структурный элемент, характерный для многих минералов, – октаэдр, состоящий из шести атомов кислорода или гидроксильных групп. В центре этого октаэдра, зачастую, находятся атомы алюминия, железа или магния (рис. 1, б). Группировка атомов кислорода и гидроксиллов в октаэдре образует грани, между которыми располагается

катион. Расстояние между кислородами (О-О) в правильных октаэдрах составляет 2,60 Å, а расстояние между гидроксильными группами (ОН-ОН) – 2,94 Å. Отдельные октаэдры соединяются друг с другом, образуя октаэдрическую сетку, где соседние октаэдры имеют общее ребро, а кислородные (гидроксильные) атомы граней октаэдров формируют плоскость. Этот структурный элемент играет ключевую роль в формировании свойств и характеристик многих минералов, включая глинистые материалы и слоистые силикаты.

В зависимости от валентности катиона, находящегося в центре октаэдра, имеют различное строение октаэдрических сеток. Сетки, в октаэдрических позициях которых находятся двухвалентные катионы, все вакантные позиции заняты и образуют, так называемые октаэдрические слои. В случае заселения октаэдрических позиций трехвалентными катионами 1/3 всех позиций остается вакантной, в связи с чем такая октаэдрическая сетка имеет строение, сходное к гидраргиллитовым слоям (Пушаровский, 2000).

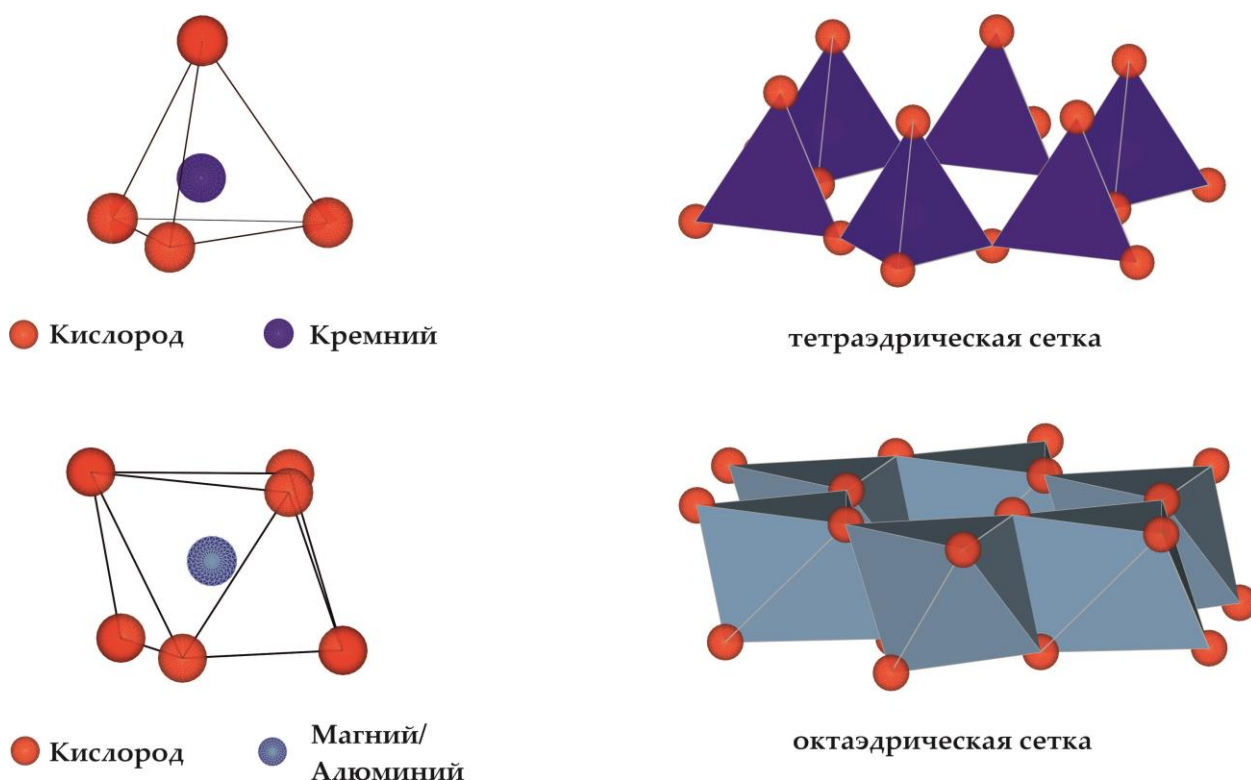


Рис.1. Схематичное изображение структурных элементов глинистых минералов:  
 - кремнекислородного тетраэдра и сетки кремнекислородных тетраэдров (верхний ряд),  
 - алюмо-кислород-гидроксильного октаэдра и октаэдрической сетки (нижний ряд)  
 (по Осипов, Соколов, 2013)

В плоскости сочленения двух сеток (тетраэдрической и октаэдрической) 2/3 атомов кислорода – общие для октаэдрических и тетраэдрических сеток, а 1/3, состоящая из

гидроксидов октаэдрической сетки, не связана с тетраэдрами и находится прямо под «дыркой» гексагональной ячейки атомов кислорода в тетраэдрической сетке (рис.2). Сетки, образуя слой, удерживаются вместе Ван-дер-Ваальсовыми связями между базальными атомами кислорода тетраэдрической и гидроксидными октаэдрической сетки. Слои плотно скреплены водородными связями, которые ограничивают расширение и реактивную площадь внешними поверхностями.

## 1.2. Строение минералов группы каолинита

Каолинит это глинистый минерал, принадлежащий к группе слоистых силикатов, обладающий химической формулой  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и имеющие следующий химический состав:  $\text{SiO}_2$  - 46,54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 39,5 % и  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,96 %. К минералам группы каолинита относятся также его полиморфы: галлуазит, диккит и накрит. Минералы группы каолинита имеют слоистую структуру с 1:1 слоем

По характеру заполнения октаэдрического слоя каолинит относится к диоктаэдрическим минералам. Детальные рентгеновские и электронографические исследования, проведенные Г. Бриндли, Б.Б. Звягиным, В.А. Дрицем и другими показали, что минерал обладает триклинной структурой со следующими параметрами кристаллической решетки:  $a=5.14 \text{ \AA}$ ,  $b=6.893 \text{ \AA}$ ,  $c=7.37 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=91.93^\circ$ ,  $\beta=105.05^\circ$ ,  $\gamma=89.80^\circ$ ; пространственная группа  $C1$  (Осипов, Соколов, 2013).

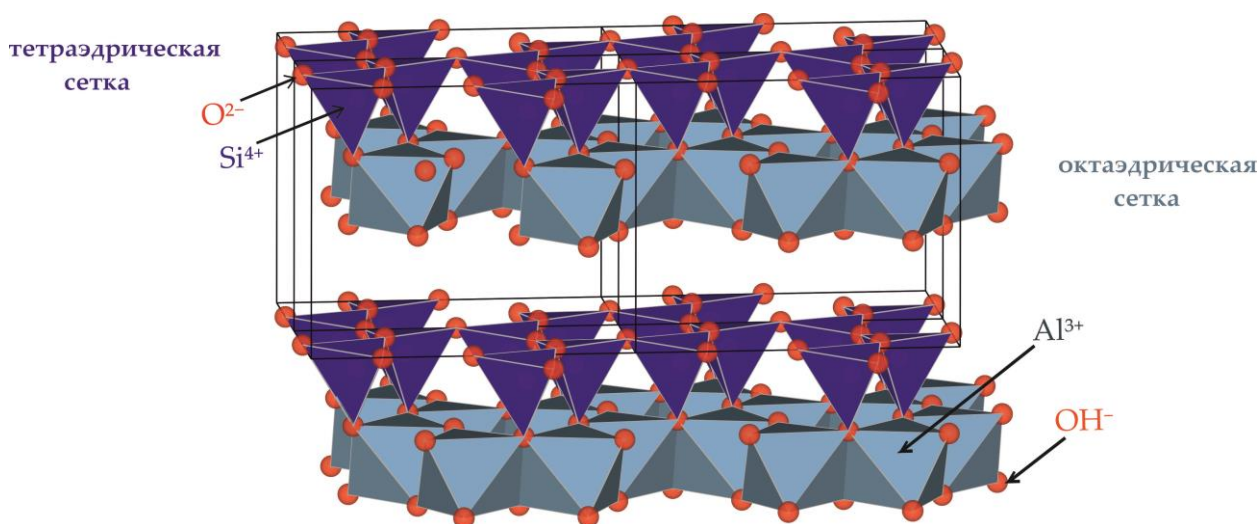


Рис.2. Схема строения каолинитовых слоев

Другими словами, связь физико-химических свойств каолинита и особенностей их кристаллической структуры очень близка. И наиболее существенными среди этих особенностей структуры, согласно множеству опубликованных данных, в общем являются степень дефектности, гидратированности и дисперсности. Многими авторами признается,

что степень кристалличности и размер кристаллитов (толщина микроблоков, как минимальный размер) находятся в прямой зависимости друг от друга. То есть, наиболее совершенные кристаллы (обладающие меньшим количеством линейных и площадных дефектов) будут раскристаллизовываться в более крупных формах. В свою очередь размер микроблоков (толщина частиц) отражает суммарное количество дефектов разного рода (Шлыков, 2006).

Ввиду своей доступности, дешевизны, и их способностью захватывать и высвобождать органические компоненты, глинистые минералы нашли применение в нескольких областях, таких как носитель и доставка лекарственных средств, в промышленности в качестве адсорбентов (тяжелых металлов, красителей, антибиотиков, биоцидных соединений и других органических молекул), наполнителей (Massaro et al., 2020, Голубева, 2022).

Глинистые минералы выделяются своим широким разнообразием изоморфных замещений в кристаллических решетках. Изоморфизм - замена одних катионов другими, имеющими схожие размеры, при этом сохраняется тип кристаллической структуры, но изменяется химический состав и свойства материала. Принято считать, что минералы со структурой 1:1 не подвержены изоморфным замещениям. Однако, при расчете структурных формул было обнаружено, что в ограниченных масштабах такие замещения встречаются. Например, в случае каолинита варьирование общего заряда его слоя может колебаться от 0 до 0.11 элементарного электрического заряда на 1/2 ячейки в зависимости от степени его совершенства. Чаще изоморфизм проявляется в октаэдрической сетке каолинита, где Al частично замещается на  $Fe^{3+}$ , F,  $Mg^{2+}$ , при этом в тетраэдрической сетке изовалентные замещения происходят весьма ограниченно, они характеризуются незначительными изменениями -  $Si^{4+}$  на  $Ti^{4+}$  (Осипов, Соколов, 2013, Голубева и др., 2019).

Электрический заряд является ключевым аспектом, определяющим физико-химические свойства глинистых минералов. При исследовании и классификации этих минералов особое внимание уделяется общей величине заряда и его распределению между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками.

Заряд глинистых минералов формируется в результате различных процессов, происходящих внутри тетраэдрических и октаэдрических сеток, а также на боковых поверхностях кристаллов и ступенях, образующихся на внешних базальных поверхностях кристалла. Наличие заряда в глинистых минералах является основой катионообменных свойств и способности к набуханию. В минералах типа 1:1 поверхностный заряд возникает

как на тетраэдрических, так и на октаэдрических сетках за счет гидролиза связей Si-OH или Al-OH.

Создание электрического заряда внутри кристаллической структуры обусловлено изоморфными замещениями и является частью химической формулы минерала. Этот заряд формируется за счет различных видов зарядов, которые обусловлены разными процессами и локализацией в кристаллической решетке. Заряды, вызванные гетеровалентными изоморфными замещениями в тетраэдрических и октаэдрических сетках, обозначаются как тетраэдрический (x) и октаэдрический (y). Суммарный заряд (x+y) определяет электрический заряд слоя минерала (Осипов, Соколов, 2013, Голубева, 2022).

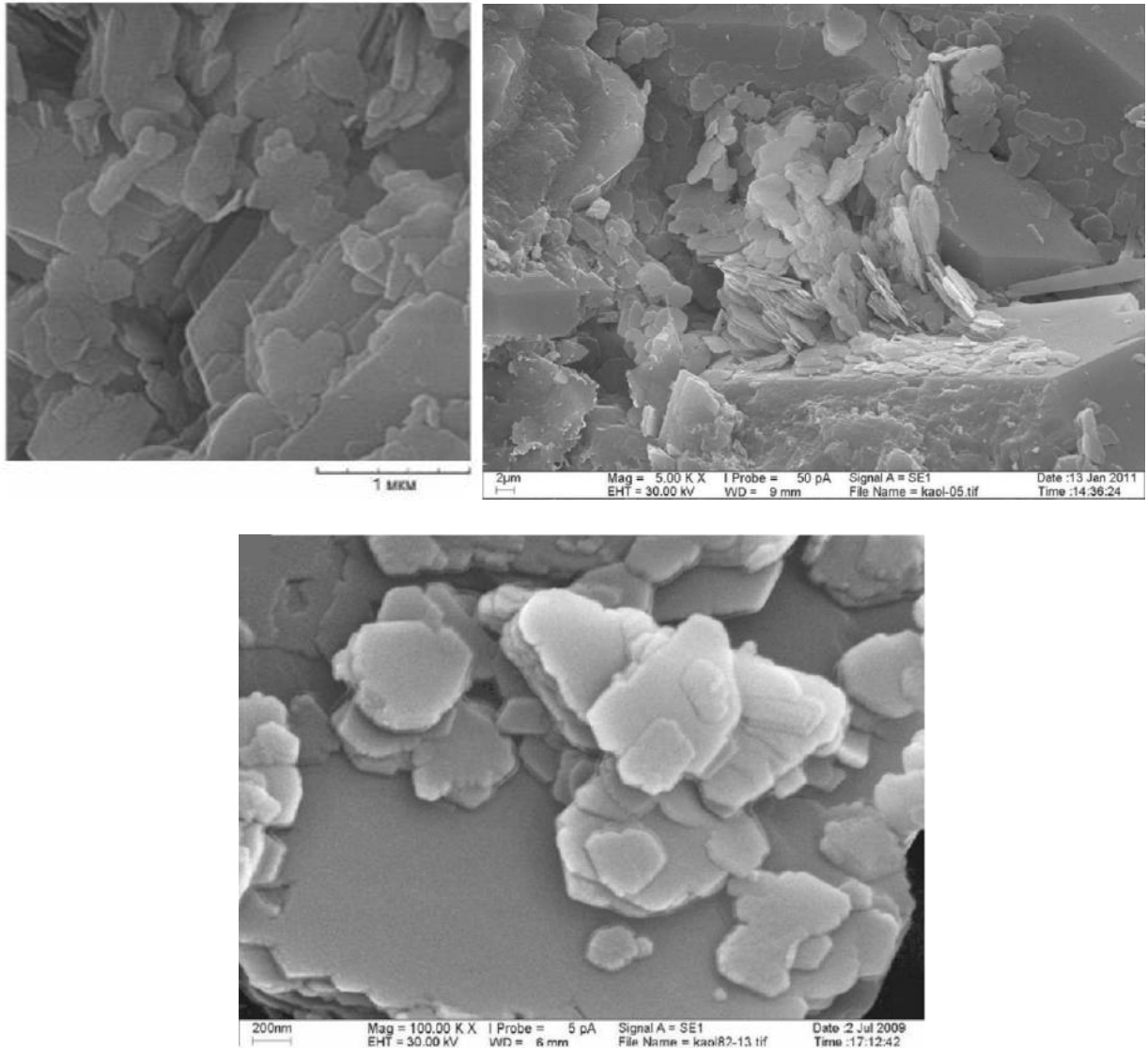


### 1.3. Морфология минералов группы каолинита

Из всех минералов группы каолинита в глинистых породах особенно распространены каолинит и его полиморфная разновидность - галлуазит. В природных условиях минералы из группы каолинита встречаются либо в форме мономинеральных образований, известных как каолины, либо как часть глинистых пород осадочного происхождения. В первом случае они образуются в верхних слоях коры в результате выветривания гранитов, магматитов, гнейсов или при гидротермальном метасоматическом воздействии на кислые эффузивы. Однако наиболее часто минералы группы каолинита встречаются в глинистых породах, где они являются одними из основных минералов, образующих породу (Осипов, Соколов, 2013, Голубева и др., 2019).

Минералы группы каолинита интересны тем, что могут образовывать различную морфологию частиц. Для каолинита характерна в основном пластинчатая морфология, в ряде случаев наблюдаются и образование сферических частиц. Тем не менее, процесс формирования этих частиц остается объектом исследований. Предположительно сферическая морфология каолинита связана с состоянием насыщения их растворов (Bergaya et al., 2011, Голубева и др., 2019).

При использовании растровой электронной микроскопии каолинит обычно обнаруживается благодаря своей характерной псевдогексагональной форме, имеющей четко выраженные грани и углы шестигранника (рис. 4). Контур частиц каолинита обычно четкий, а их длина может варьироваться от 4 до 0.08 мкм, а толщина - от 2 до 0.05 мкм. Также существуют менее кристаллически организованные частицы каолинита с изометрической или пластинчатой формой и менее четкими контурами микрокристаллов. Идентификация таких частиц при помощи электронной микроскопии может быть затруднена из-за их менее выраженной структуры и формы.



*Рис.4. Микрофотографии природного образца каолинита (по Осипов, Соколов, 2013, Голубева и др., 2019)*

## 1.4. Гидротермальный синтез пористых алюмосиликатов группы каолинита

Этапы изменения морфологии алюмосиликатов в зависимости от условий гидротермальной обработки геля представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия гидротермального синтеза 1:1 слоистых силикатов (по Аликина, 2022)

Условия синтеза образцов	Время кристаллизации при данной температуре, сут		
	220°C	300°C	370°C
	6-7 сут.	3-21 сут.	1-12 сут.
Морфология	С (d=200–500 нм), П, НГ, НТ (иногда, в небольших количествах)	С, П, НТ	П (t= 120–200 нм), С (d=200– 500 нм)
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	330±25	34±7	53±12
Сорбционная емкость, мг/г	100±2	25±5	38±5
Фазовый состав	Hal	Kaol, Hal	Kaol, Hal

Обозначения: ТС - тонкие слои; С - сферы; П - пластины; НГ - наногубки; НТ - нанотрубки; d - средний диаметр, нм; t - толщина, нм;  $S_{уд}$  - площадь удельной поверхности, м<sup>2</sup>/г Hal - галлуазит, Kaol - каолинит, P - пирофиллит.

При гидротермальной обработке при температуре 220°C в течение 6-7 суток происходит образование галлуазита сферической морфологии (d=200-500 нм) (пластины, наногубки, нанотрубки образуются иногда, в небольших количествах), с площадью удельной поверхности (S) 330±25 м<sup>2</sup>/г, сорбционной емкостью 100±2 мг/г.

При температуре 300°C в течение 3-21 суток могут быть получены образцы каолинита с трубчатой (средний размер 1500 нм в длину и 300 нм по внешнему диаметру) и пластинчатой морфологией частиц (со средней длиной 1200 нм и толщиной 200 нм) с площадью удельной поверхности (S) 34±7 м<sup>2</sup>/г, сорбционной емкостью 25±5 мг/г.

При температуре 370 °C в течение 1-12 суток могут быть получены образцы со смешанной морфологией (каолинит + галлуазит), однако повышение температуры делает пластинчатую морфологию частиц преобладающей. Толщина пластин 120–200 нм, а

средний диаметр сфер 200-500 нм. Площадь удельной поверхности (S)  $53 \pm 12$  м<sup>2</sup>/г, сорбционная емкость  $38 \pm 5$  м/г.

Установлено, что сорбционная емкость алюмосиликатных образцов определяется особенностями их строения, пористыми характеристиками и поверхностными свойствами (зарядом и распределением активных центров на поверхности), а биологическая активность – морфологией и химическим составом частиц (Бразовская и др., 2022).

Уникальные структурные особенности слоистых алюмосиликатов делают их перспективными материалами для использования в качестве наноконтейнеров для хранения лекарств, пористых матриц для стабилизации наночастиц и кластеров, разработки носителей лекарств пролонгированного действия, а также в качестве энтеросорбентов (Голубева, 2020).

## ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1 Синтез каолинита

#### 2.1.1 Подготовка шихты

В качестве прекурсора  $Al_2O_3$  использовали нитрат алюминия ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , ч.д.а., а для  $SiO_2$  – 3 различных растворителя: кремнезоль Nanosil-40M, тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $(C_2H_5O)_4Si$  и концентрированный раствор аминосиликата.

Аминосиликат получали путем растворения диоксида кремния в 12% водном растворе метиламина при массовом соотношении 20:100.

12% метиламин готовили разбавлением исходного 39,5% метиламина (х.ч.) дистиллированной водой. Смешение осуществляли на лабораторном шейкере в герметичной полипропиленовой емкости порядка 2-х недель до образования гомогенного раствора. Конечная концентрация по диоксиду кремния составила 14,8%. Для гидролиза и полимеризации использовался концентрированный аммиак (ч.д.а.), разбавленный дистиллированной водой 1:3 по массе.

#### **Расчет компонентов**

Расчет производился с учетом структурной формулы классического каолинита -  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ , которой соответствуют содержания оксидов - 46,5 мас. %  $SiO_2$  и 39,5 мас. %  $Al_2O_3$ . В таблице представлены количества исходных компонентов, рассчитанные на 1 г конечного каолинита, то есть на 0,465 г диоксида кремния и 0,395 г окиси алюминия.

#### **Расчет алюминия**

Во всех 3-х случаях количество алюминия одинаково. В 1 моль (375 г) 9-ти водного нитрата содержится 51 г оксида алюминия. Следовательно, для 0,395 г требуется 2,904 г исходного нитрата. Во всех случаях на первой стадии синтеза готовился концентрированный водный раствор нитрата путем смешения исходного реактива с равным по массе количеством воды.

#### **Расчет кремния**

- 1) Кремнезоль. 1 мл исходного золя содержит 0,511 г диоксида кремния. На 1 г каолинита требуется 0,91 мл кремнезоля.
- 2) ТЭОС. В 1 моль (208,33 г) содержится 60,01 г диоксида кремния. Следовательно, на 1 г каолинита требуется 1,614 г ТЭОС. При плотности 0,933 г/мл данная масса соответствует объему 1,73 мл.
- 3) Аминосиликат. Концентрация раствора аминосиликата по диоксиду кремния составляет 14,8% масс. На 1 г каолинита требуется 3,142 г исходного АС.

Количественные соотношения компонентов синтеза для получения 1 г каолинита указаны в таблице 2.

Таблица 2. Количественные соотношения реагентов для синтеза 1 г каолинита

№	AlNO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ТЭОС	Аминосиликат
1	2,904 г	0,91 мл	-	-
2	2,904 г	-	1,614 г	-
3	2,904 г	-	-	3,142 г

*Синтез 1: «Наносил»*

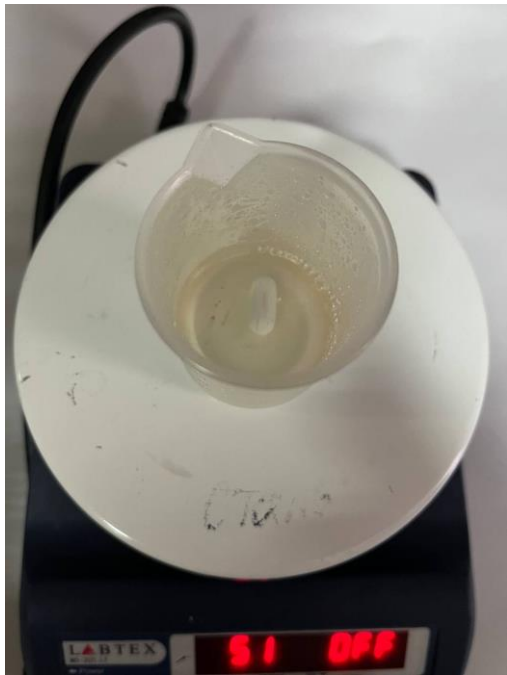
3,13 г девятиводного нитрата алюминия растворили в 3,32 г воды и перемешивали магнитной мешалкой (рис.5, а), после полного растворения при температуре 40°C (рис.5, б) к прозрачному раствору по каплям прибавлялся 1 мл кремнезоля (скорость добавления 1 мл/мин). При этом система сохраняла однородность и прозрачность (рис.5, в и г). Спустя 1 час гомогенизации по каплям добавляли раствор аммиака до pH=5,5 (рис.5, д).

*Синтез 2: «ТЭОС»*

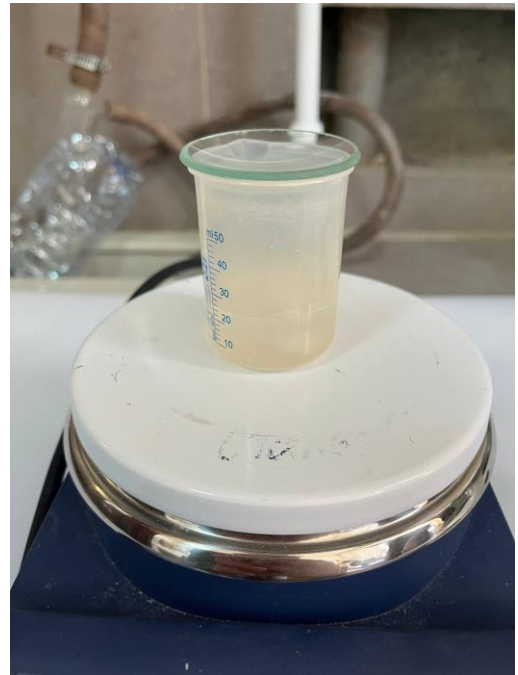
8,1 г девятиводного нитрата алюминия, растворили в 5 г воды при температуре 40°C и перемешивали магнитной мешалкой. После полного растворения нитрата к системе прибавлялось 10 мл ТЭОС, затем приливалось 40 мл этанола (96%) до образования гомогенной прозрачной микроэмульсии. Спустя 30 минут перемешивания в систему под контролем pH по каплям вводился раствор аммиака, со скоростью 1 мл/мин до значения pH=5,5.

*Синтез 3: «Аминосиликат»*

5,81 г девятиводного нитрата алюминия растворяли в 6 мл дистиллированной воды до полной гомогенизации на магнитной мешалке. К раствору, также находящемуся на мешалке, по каплям добавляли 7,54 г раствора аминосиликата со скоростью 1 мл/мин. При этом в объеме раствора возникали гелевые частицы, равномерно распределяющиеся по всему объему при перемешивании. Спустя 30 минут гомогенизации по каплям добавляли раствор аммиака до pH=5,5.



а



б



в



г



д

*Рис.5. Подготовка шихты для синтеза 1 (а-перемешивание магнитной мешалкой, б – нагревание при 40°, в,г – прибавление по каплям 1 мл кремнезоля, д – полученный гель с рН=5,5*

Во всех трех рецептурах шихты, в результате подщелачивания систем, формировались гели (объемные осадки). Гели переносились в полипропиленовые стаканчики и высушивались в термошкафу с конвекцией воздуха при 60°C до постоянной массы в течение 10 часов. Высушенные гели измельчались в фарфоровой ступке и количественно переносились в керамические тигли для прокаливания. Прокаливание высушенных гелей проводилось в течение 4-х часов при 550°C для полного удаления нитрата аммония, аминов и органических соединений. Полученная шихта дополнительно измельчалась в ступке до однородности.

## 2.1.2 Гидротермальный синтез

Для получения глинистых минералов широко используются методы гидротермального синтеза. Суть этих методов можно свести к тому, что происходит создание условий, при которых нерастворимые в обычных условиях вещества, в результате воздействия на них повышенных температур, давлений, а также растворителей, переходят в растворимое состояние с последующей перекристаллизацией за счет химических реакций. Это позволяет моделировать происходящие в природных системах процессы в условиях лабораторных экспериментов.

Гидротермальный синтез осуществляется в герметичных кристаллизационных сосудах – автоклавах, способных выдержать большие давления и температуры. Метод гидротермального синтеза позволяет получать при относительно низких температурах кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, а также фаз, получение которых другими методами невозможно.

Для осуществления гидротермального синтеза каолинитов в данной работе использовались нержавеющие автоклавы с фторопластовыми вкладышами объемом 50 см<sup>3</sup> (рис. 6).



*Рис. 6. Автоклав для гидротермального синтеза*

Для проведения синтеза 1 г шихты помещали в тефлоновые автоклавы, содержащие расчетные количества воды для создания требуемого давления (см. Табл. 3). Требуемые значения рН устанавливали добавлением 1 мл/мин 0,1Н раствора аммиака. Для обработки



использовались давления 50 и 80 МПа. Давление в автоклаве рассчитывалось по коэффициентам заполнения в соответствии с таблицами Кеннеди (Kennedy G.C., 1958). Затем автоклавы ставились в печь сопротивления и нагревались до 250°C. После выключения печи автоклавы охлаждались до комнатной температуры. Длительность синтеза составила 3, 5 и 7 суток.

После остывания автоклавы открывались и их содержимое переносилось в центрифужные кюветы, где отделялось от жидкой фазы путем центрифугирования (5 мин,  $\nu=15300 \text{ мин}^{-1}$ ) и удаления надосадочной жидкости. Затем полученный осадок дважды промывался дистиллированной водой, количественно переносился в керамические чашки и сушился в течение 8 часов при температуре 105°C. Отмытые и высушенные образцы дополнительно измельчались в фарфоровой ступке. В таблице 3 представлены основные параметры поставленных экспериментов, а также рН растворов до и после синтеза каолинитов.

*Таблица 3 – Условия постановки экспериментов по гидротермальному синтезу каолинитов рецептур при температуре 250°C*

Синтез (источник Si)	рН исходное	Условия синтеза		рН после синтеза
1 (Наносил)	8,25	p=80 МПа	5 суток	6,35
	9,25	p=50 МПа	3 суток	6,50
		p=50 МПа	5 суток	
		p=50 МПа	7 суток	
2 (ТЭОС)	6,31	p=80 МПа	5 суток	5,11
		p=50 МПа	5 суток	6,11
3 (Аминосиликат)	6,85	p=50 МПа	5 суток	5,20

## 2.2. Рентгенодифракционный анализ

Для определения фазового состава и исследования особенностей строения полученных синтезированных образцов был использован метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Дифракция рентгеновских лучей происходит, когда луч определенной длины волны отражается от атомных плоскостей при определенных углах падения (рис. 7). При этом происходит интерференция, возможная при условии, когда разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, составляет целое число  $n$  длин волн. Условие дифракции:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Это уравнение является основой расчета межплоскостных расстояний  $d$  по известной величине длины волны излучения  $\lambda$  и экспериментально измеренных значений углов  $\theta$ , при этом  $n$  представляет собой натуральное число.

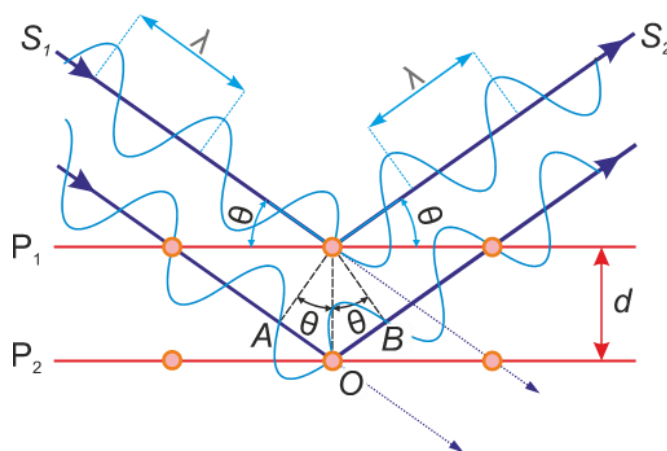


Рис. 7. Физические основы рентгеновской дифракции и закон Брэгга-Вульфа. 1, 2- атомные плоскости в кристалле, S1-падающий луч, S2-отраженный луч,  $\theta$ -угол между рентгеновским лучом и атомной плоскостью (по Шеин, 2013)

Для анализа фазового состава и структурных особенностей образцов, полученных в ходе синтеза, использовался рентгеновский дифрактометр на кафедре инженерной геологии – Ultima-IV (Rigaku, Япония).

Дифрактометр представляет является высокоточным прибором и состоит из нескольких ключевых узлов: источника рентгеновского излучения, гониометра с системой рентгеновской оптики и регистрирующего устройства (детектора).

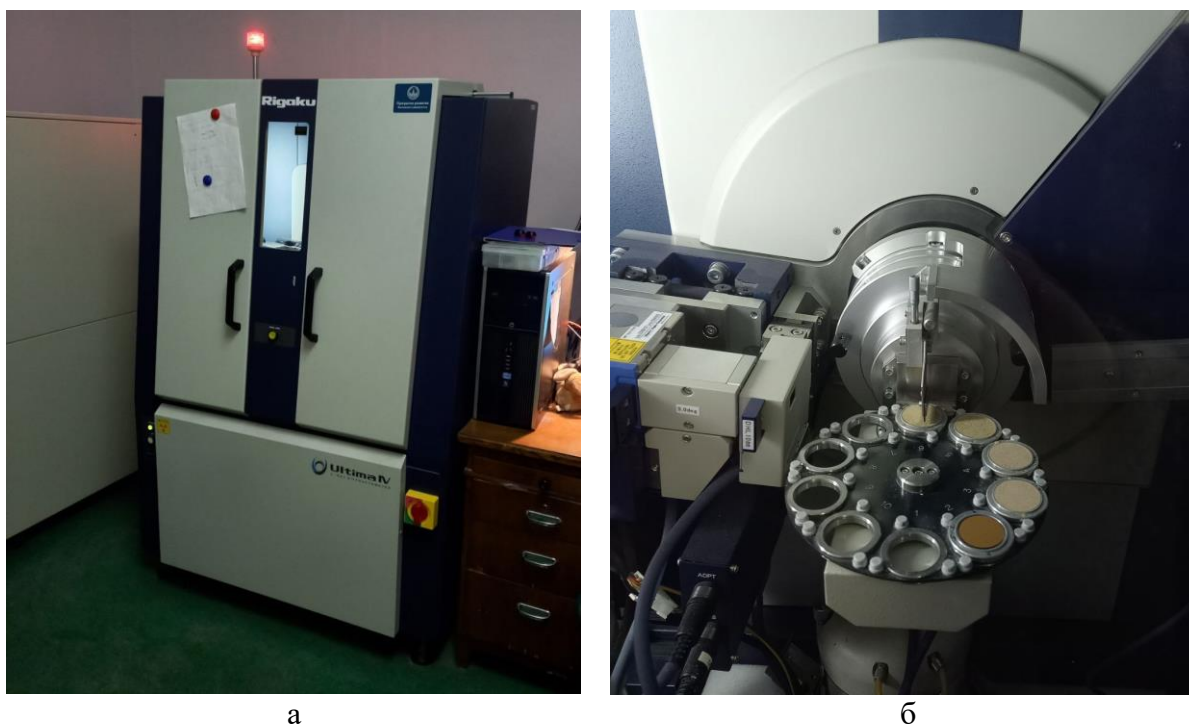
Приготовление препарата для диагностики и количественного анализа состоит из следующей последовательности:

1. Проба массой 1-1,5 г тщательно измельчается в агатовой ступке.

2. После измельчения проба помещается в кювету, которая предварительно установлена на чистую поверхность. Это позволяет легко убрать излишки пробы, например, с помощью листа кальки или аналогичного материала.

3. Пробу просеивают через сито 0,1 мм в кювету, добиваясь, полного ее заполнения.

4. Излишки пробы в кювете срезают тонким ровным лезвием, так чтобы поверхность препарата совпадала с бортами кюветы (рис.8) (Крупская и др., 2019).



а б  
*Рис.8. Дифрактометр Ultima-IV (Rigaku, Япония) (а), образцы в кюветах дифрактометра (б)*

Диагностика фазового состава проводилась методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 в программном пакете Jade 6.5, компании MDI. Параметры получения дифракционных картин были выбраны оптимальными для получения полного представления об изучаемых образцах. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка Си-анодом с напряжении 40 кВ-40 мА, снижения влияния Си К<sub>β</sub> использовался фильтр из никелевой фольги, угловой диапазон измерений составил- 3-65°2θ, шаг по углу сканирования 0.02°2θ, система фокусируемых щелей фиксированная. Для ускорения съемки и повышения качества экспериментальных данных использовался полупроводниковый детектор нового поколения - DТех/Ultra: скорость сканирования - 3°2θ/минуту.

### 2.3. Расчет индексов кристалличности

Характерной особенностью большинства образцов каолинитов является их дефектная структура. Дефекты в структуре каолинита, по большей части, относятся к типу порядок беспорядок и обусловлены различным уложением слоев. Наиболее наглядно дефектность структуры каолинитов проявляется на рентгеновских порошковых дифракционных картинах, которые различаются по положению пиков, их разрешению и интенсивности (рис. 9). Вместе с тем базальные отражения  $00l$  практически у всех каолинитов достаточно интенсивные и узкие, что указывают на довольно большое количество параллельных когерентно рассеивающих слоев (Sakharov et al., 2016). Установлено, что наиболее существенное влияние на емкостные и сорбционные свойства оказывает степень порядка в упаковке слоев, причем дефекты типа произвольных трансляций смежных слоев или субупаковок в значительной мере увеличивают физико-химическую активность каолинита (Грунтоведение, 2005).

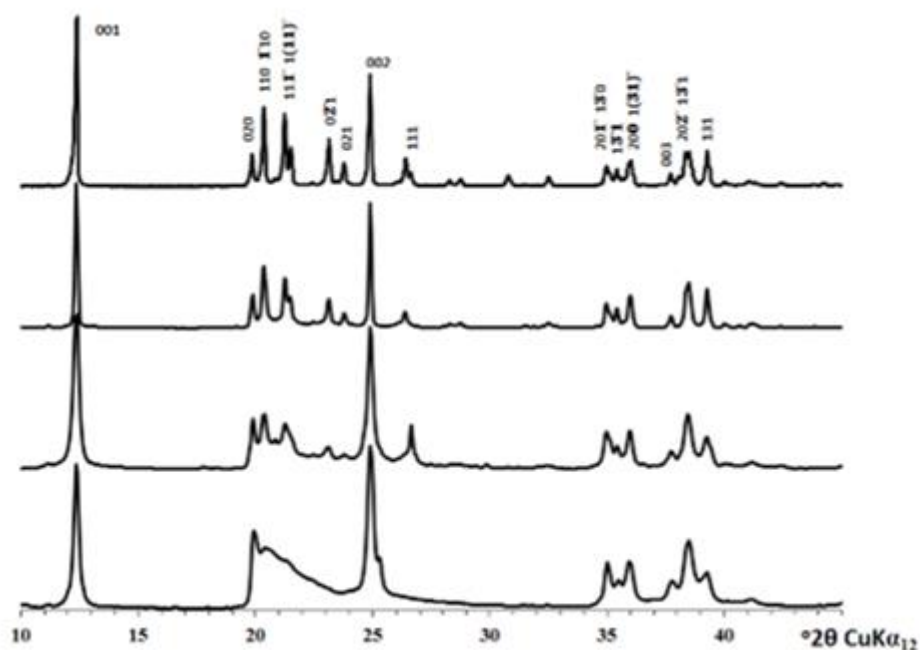


Рис. 9. Дефектность структуры каолинитов (по Sakharov et al., 2016)

Для оценки совершенства структуры каолинитов, как для промышленных целей, так и для решения геологических вопросов, часто применяют, так называемые, индексы “кристалличности” AGFI или индексы Хинкли, рассчитываемые по формуле

$$I_H = (A + B)/A_t,$$

где A - высота пика (110) над линией, соединяющей впадину между пиками (110) и (020) и фоном за пиком (111); B - высота пика (111) над линией, соединяющей впадину между пиками (110) и (020) и фоном за пиком (111);  $A_t$  - высота пика (110) над общим

фоновым шумом (рис. 10, а);

$$AGFI = \frac{I_A + I_B}{2 \cdot I_C},$$

где  $I_A, I_B, I_C$  - высоты фигур А, В и С соответственно (рис. 10, б) (Sakharov et al., 2023).

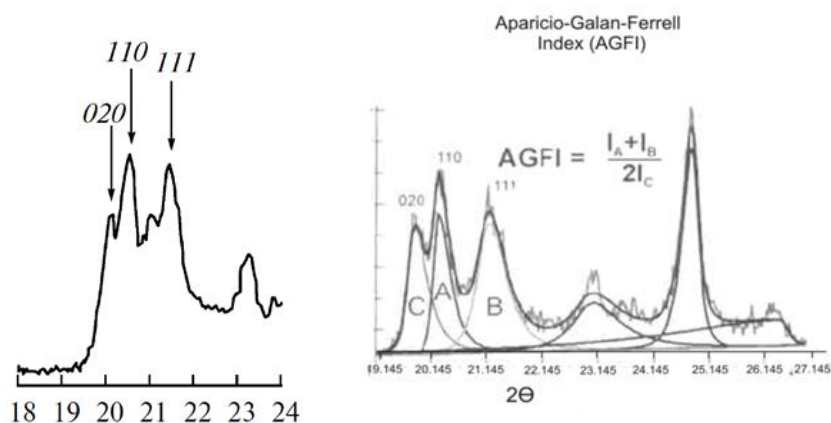


Рис. 10. а – рефлексы, используемые для подсчета индекса кристалличности AGFI и Хинкли (Киселева, 2011); б – расчет с помощью этих рефлексов (Aparicio, 2006)

При ухудшении кристалличности разрешение данного участка дифрактограммы будет уменьшаться, и соответственно будет уменьшаться значение индекса кристалличности.

## 2.4. ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия представляет собой важный раздел оптической спектроскопии, который занимается получением, анализом и применением спектров поглощения, испускания и отражения в инфракрасной области спектра. Этот метод анализа в основном направлен на изучение молекулярных спектров, поскольку в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

При исследовании методом ИК-спектроскопии основное внимание уделяется записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение происходит за счет колебаний атомов в молекулах, которые делятся на валентные (изменение расстояний между атомами) и колебательные (изменение углов между связями). Переходы между различными колебательными состояниями квантуются, что приводит к образованию спектра поглощения в инфракрасной области, где каждому колебанию соответствует определенная длина волны. Основанные на этой способности ИК-спектры позволяют идентифицировать функциональные группы в молекуле (C=O, O-H, CH<sub>2</sub> и пр.). Однако, следует отметить, что

метод ИК-спектроскопии не всегда обеспечивает однозначную идентификацию вещества, так как может обнаруживать смеси нескольких веществ. Тем не менее, он остается незаменимым инструментом для анализа химических соединений.

ИК-спектры поглощения каолинта были получены при помощи ИК Фурье-спектрометра VERTEX 70/70v фирмы Bruker, Германия. Съёмка образцов производилась в средней области ( $4000-400\text{ см}^{-1}$ ) в условиях вакуумной откачки с точностью 249 сканирований/мин. Приготовление препарата для диагностики и количественного анализа состоит из следующей последовательности: образец массой 0,0005 г переносят в ступку, добавляют каплю спирта и растирают пестиком до полного растворения/высыхания спирта, затем порошок KBr массой 200 мг высыпают в ступку с образцом и перемешивают до однородности. Из данной смеси с помощью пресса изготавливается таблетка, которая помещается в специальную приставку для съёмки ИК-спектрометре.

Для съёмки были подготовлены KBr-таблетки, которые предварительно прогревались при  $110^{\circ}\text{C}$  в течение суток. Обработка (выравнивание фона, оформление спектра) полученных результатов была проведена при помощи программы OPUS 7.0. Выравнивание фона производилось в автоматическом режиме при помощи полинома третьей степени.

## **2.5. Сканирующая электронная микроскопия**

Сканирующая электронная микроскопия является единственным методом, позволяющим непосредственно наблюдать детали морфологии микронного и субмикронного размера в образцах. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) позволяет исследовать микростроение ненарушенных образцов в широком диапазоне увеличений от оптических ( $\times 5$ ) до электронно-оптических (2000000). Предельное разрешение современных СЭМ достигает 0,5 нм. В основу работы СЭМ положен телевизионный принцип развертки тонкосфокусированного электронного пучка в растр (кадр) по поверхности образца. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца в нем возникает зона возбуждения, из которой начинается генерация различных сигналов: вторичные электроны, отраженные электроны, электромагнитное излучение, характеристическое излучение и ряд других. Каждый из этих сигналов несет информацию, которая может быть использована для определения различных характеристик образца.

Наиболее важную информацию для качественных морфологических исследований и количественного анализа по СЭМ-снимкам несёт сигнал вторичных электронов (ВЭ), отраженных электронов (ОЭ) и катодолюминисценция (КЛ) - электромагнитное излучение

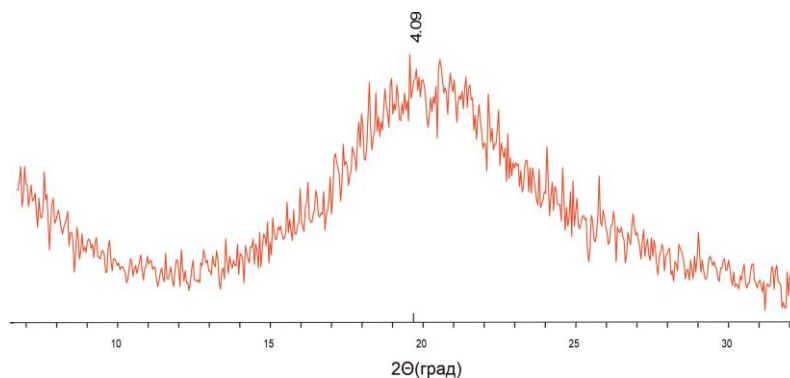
в видимой части спектра. Методика подготовки образцов для исследования микростроения существенно влияет на качество получаемой информации.

Образцы синтезированного каолинита наносились на двусторонний проводящий скотч. После этого на образец наносилось золотое напыление. Исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа «JSM-IT500» (Япония) во вторичных электронах (детектор вторичных электронов SED). Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении в 20kV, рабочем расстоянии 10 мм, при высоком вакууме (HV).

## ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1. Рентгенодифракционный анализ

Проведенный фазовый анализ всех синтезированных образцов показал, что вне зависимости от рецептуры приготовления шихты, выбранного давления и длительности синтеза произошел синтез кристаллической фазы, соответствующей природному каолиниту. Примесных фаз, также полученных в результате гидротермального синтеза, а также следов исходной шихты не наблюдается (рис. 11).



*Рис. 11. Рентгеновская дифракционная картина шихты*

Природные каолиниты характеризуются четко выраженной целочисленной серией рефлексов (001), кратных межплоскостному расстоянию около 7.15 Å. Полученные рентгеновские дифракционные картины синтезированных образцов соответствуют природным каолинитам с межплоскостными расстояниями базальных рефлексов  $d = 7,21; 3,57; 2,34; 1,54$  Å для первой рецептуры (Наносил);  $d = 7,20; 3,58; 2,34; 1,54$  Å для второй рецептуры (ТЭОС);  $d = 7,20; 3,58; 2,34; 1,54$  Å для третьего (Аминосиликат).

Также, хорошо упорядоченный каолинит легко идентифицируется по четко разрешенным рефлексам 020, 110 и 111. Причем с увеличением степени дефектности каолинита, соотношение их интенсивностей изменяется. Как правило, интенсивность рефлекса 020 становится больше, чем у 110 и 111. В диапазоне углов, отвечающих за упорядоченность каолинита из трех рецептур ( $d=4,47; 4,37; 4,17$  Å) наблюдается увеличение интенсивности рефлексов от синтеза 2 (ТЭОС) к синтезу 1 (Наносил), далее к синтезу 3 (Аминосиликат) (рис. 12). Интенсивность рефлекса (020) приближается к интенсивности 110 и 111 в синтезах 1 (Наносил) и 2 (ТЭОС), следовательно, степень дефектности каолинитов выше, чем в синтезе 3 (Аминосиликат).



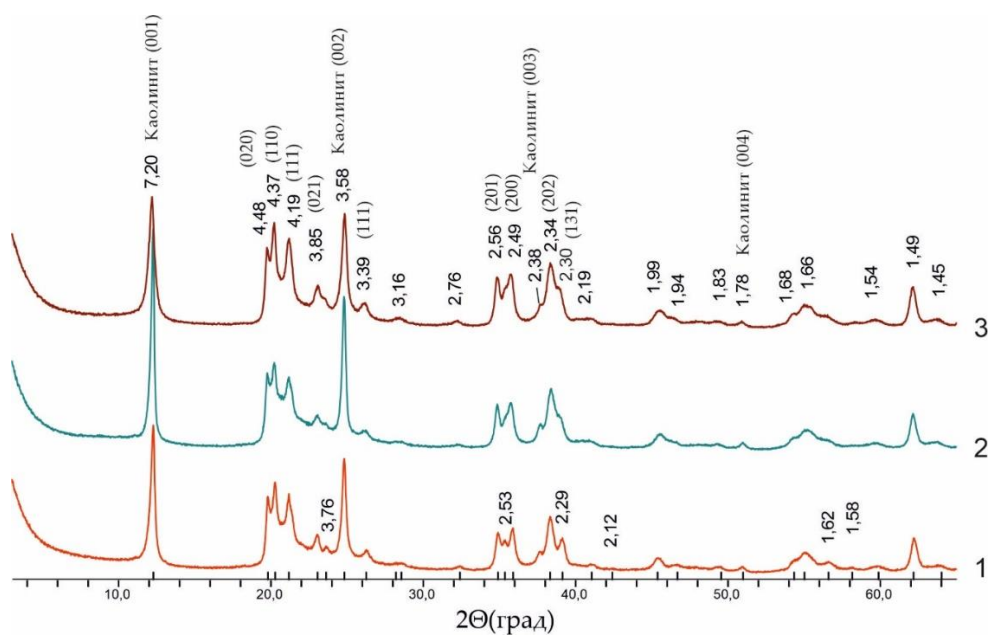


Рис. 12. Рентгеновские дифракционные картины образцов каолинита из трех рецептур: 1-Наносил, 2-ТЭОС, 3-Аминосиликат; 5 дней при 50 МПа

При анализе образцов, синтезированных с разным давлением для синтеза 2 (ТЭОС) характерно снижение интенсивности рефлексов, в диапазоне углов ( $d=4,47; 4,38; 4,17 \text{ \AA}$ ), при повышении давления от 50 до 80 МПа (рис. 13). При 80 МПа интенсивность рефлекса 020 приближается к интенсивности рефлекса 110, следовательно, каолинит из 2-го синтеза (ТЭОС) имеет большую дефектность, чем при 50 МПа.

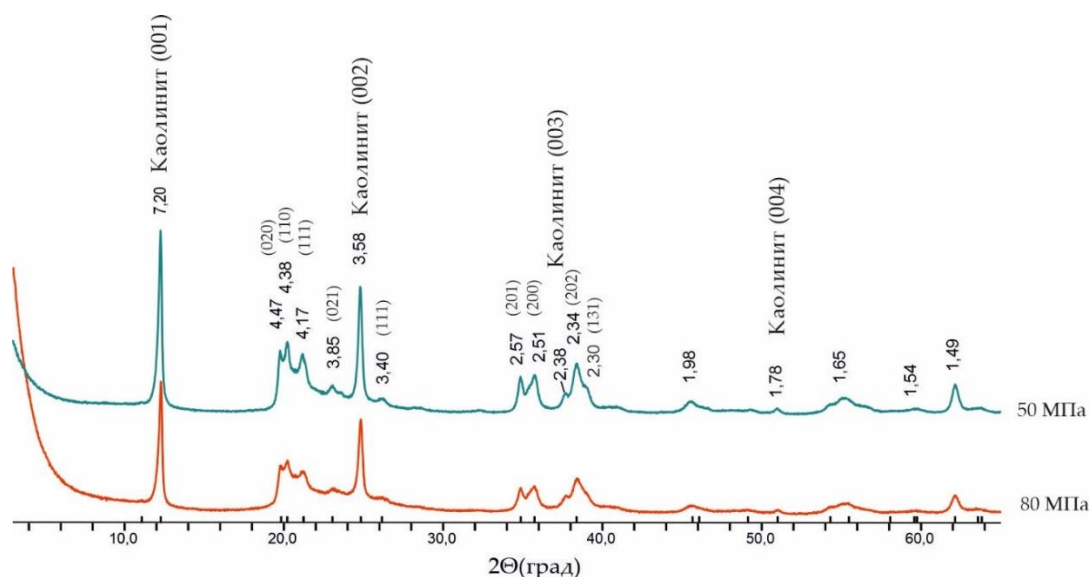


Рис. 13. Рентгеновские дифракционные картины образцов каолинита, полученных при синтезе с ТЭОС 50 МПа и 80 МПа

При изменении длительности выдержки шихты в автоклаве - 3, 5 и 7 дней наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, в диапазоне углов ( $d=4,47; 4,38; 4,17$

Å), с 3 дней до 7 дней (рис. 14). Интенсивность рефлекса 020 на 1-й дифрактограмме приближена к интенсивности 110, тем самым подтверждает плохую упорядоченность каолинита (увеличение дефектности слоя), по сравнению с каолинитом при 5 и 7 днях выдержки (табл. 4).

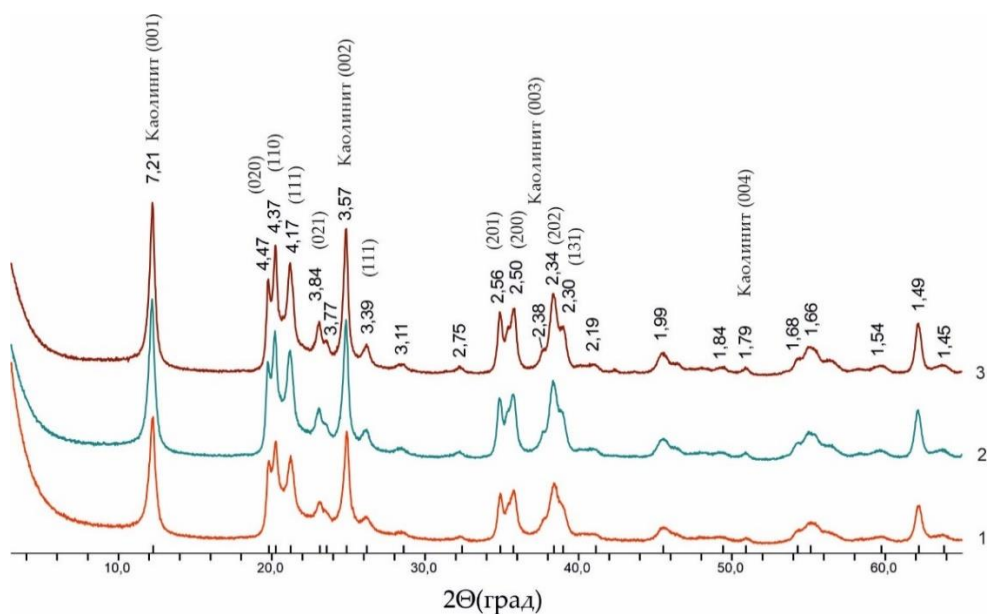


Рис. 14. Рентгеновские дифракционные картины образцов каолинита, полученных при синтезе с Наносил при разной длительности экспозиции: 1 - 3 дня; 2 - 5 дней; 3 - 7 дней при 50 МПа

При анализе образцов, синтезированных с разным давлением для синтеза 1 (Наносил) характерно увеличение интенсивности рефлексов, в диапазоне углов ( $d=4,47; 4,38; 4,17$  Å), при повышении давления от 50 до 80 МПа (рис. 15).

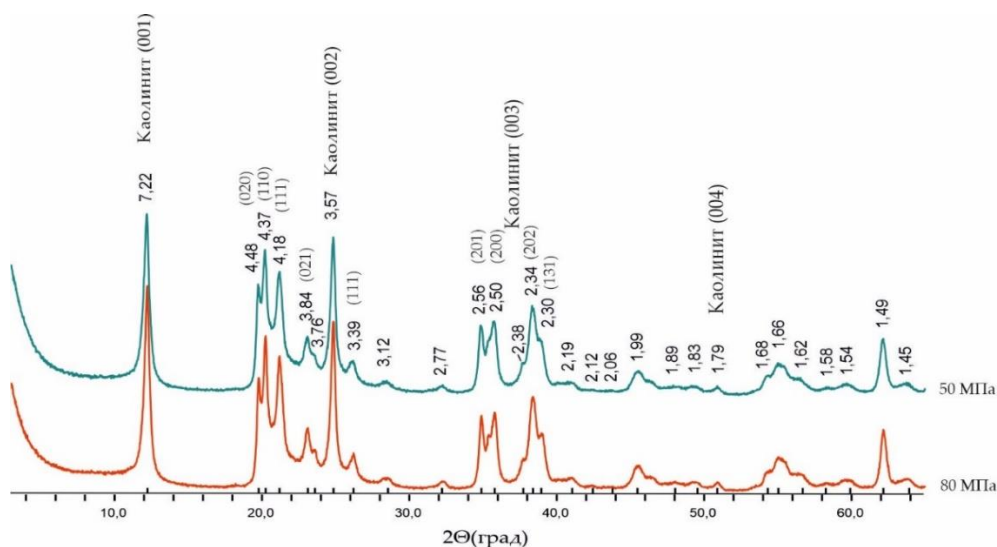


Рис. 15. Рентгеновские дифракционные картины образцов каолинита, полученных при синтезе с Наносил 50 МПа и 80 МПа

### 3.2. Индексы кристалличности

Индекс кристалличности позволяет оценить суммарный эффект разупорядоченности в количественном выражении. Расчет индекса кристалличности каолинитов производится по рефлексам 020 – 110 – 111 (рис.12, 13, 14, 15). При расчете индексов кристалличности была получена информация об упорядоченности каолинита в зависимости от рецептуры приготовления шихты, а также при разных давлениях и длительностях синтеза, отраженная в *таблице 4*.

*Таблица 4 – Упорядоченность каолинита в зависимости от условий синтеза при 250°C*

Рецептура	$\tau$ , сут.	p, МПа	pH после синтеза	T, °C	Индекс кристалличности (Хинкли), упорядоченность
Наносил	3	50	6,50	250	1,35 Плохо упорядоченный
	5				1,42 Хорошо упорядоченный
	7				1,47 Хорошо упорядоченный
	5	80	6,35		1,49 Хорошо упорядоченный
ТЭОС	5	50	6,11		1,16 Плохо упорядоченный
		80	5,11		1,11 Плохо упорядоченный
Аминосиликат	5	50	5,20		1,28 Плохо упорядоченный

Для рецептуры Наносил индекс кристалличности каолинита по Хинкли (табл. 4.) повышается при изменении условий синтеза: увеличение давления - с 50 до 80 МПа, а также времени синтеза – с 3 до 7 дней, что свидетельствует об упорядочении кристаллической решетки. Исключение составляет рецептура ТЭОС – при изменении давления параметров, индексы кристалличности уменьшаются, при этом во всех случаях каолинит является плохо упорядоченным. Про изменение индексов кристалличности в синтезе 3 (Аминосиликат) сказать трудно, так как был проведен один опыт.

### 3.3. ИК-спектроскопия

На рисунках 16, 17, 18 и 19 представлены ИК-спектры образцов, профиль и положение полос, характерных для каолинита. В средней области инфракрасного спектра глинистых минералов можно выделить два важных диапазона:

1) 400-1200 см<sup>-1</sup> - область колебаний Si-O и Al-O-Si тетраэдрической и, в меньшей степени, октаэдрической сетки;

2) 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  - область колебаний OH (октаэдрической сетки и межслоя).

В области OH валентных колебаний наблюдаются полосы 3693, 3668, 3651, 3621  $\text{cm}^{-1}$ . В области Si-O и Al-O-Si колебаний - наиболее интенсивные полосы: 1034 ( $\nu$  Si-O), 1009 ( $\nu$  Si-O), 915 ( $\delta$  OH), 787 (Si-O), 752 (Si-O перп), 692 (Si-O перп), 541 ( $\delta$  Al-O-Si), 472 ( $\delta$  Si-O-Si), 431 ( $\delta$  Si-O)  $\text{cm}^{-1}$ .

Область валентных колебаний гидроксидов каолинита представлена полосами при 3694, 3669, 3652 и 3620  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 3620  $\text{cm}^{-1}$  возникает из-за валентных колебаний одиночных «внутренних» гидроксильных групп ( $\nu(\text{OH}_{\text{in}})$ ), связанных с октаэдрическими катионами, но находящихся в основном в плоскости апикальных атомов кислорода, которые связывают тетраэдрические и октаэдрические сетки. Остальные три полосы обусловлены связанными валентными колебаниями неэквивалентных «внутренних» групп OH, расположенных на поверхности диоктаэдрической сетки. В каждом образце наблюдается полоса 3433  $\text{cm}^{-1}$  – скорее всего связана с аморфной фазой. Полоса в районе 1636 и 3433  $\text{cm}^{-1}$  относится к адсорбированной воде. Полосы 544-540, 473-471 и 434-431  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями Al-O-Si, Si-O-Si и Si-O (Madejova, Komadel, 2001).

Отношение и степень разрешенности полос 1010-1034-1080-1114  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют степень упорядоченности слоя. При приближении равенства пар полос 1010-1034  $\text{cm}^{-1}$  и 1080-1014  $\text{cm}^{-1}$  друг к другу, каолиниты можно отнести к минералам с относительно высокой степенью упорядоченности внутри слоя. Увеличение интенсивности пары полос 1010-1034  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению к интенсивности пар полос 1080-1014  $\text{cm}^{-1}$  говорит об уменьшении степени упорядоченности (то есть об увеличении дефектности слоя).

В ИК-спектрах из трех рецептур в синтезе 3 (Аминосиликат) наблюдается увеличение интенсивности пары полос 1011-1039  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению к интенсивности пар полос 1014-1080  $\text{cm}^{-1}$ , что говорит о плохой упорядоченности каолинита (рис. 16). В синтезе 2 (ТЭОС) при увеличении давления от 50 и 80 МПа (рис. 17) понижается интенсивность и разрешенность полос 3693  $\text{cm}^{-1}$ , 3651  $\text{cm}^{-1}$  и 3620  $\text{cm}^{-1}$  в области валентных колебаний OH, что отражает увеличение дефектности слоя. На рисунке 18 каолинит, который синтезировался в течение 7 дней в синтезе 1 (Наносил), имеет характерную интенсивную полосу 1085  $\text{cm}^{-1}$ , по сравнению с полосами в данной области при 3 и 5 днях выдержки. Это признак хорошо упорядоченного каолинита. При изменении давления с 50 до 80 МПа в синтезе 1 (Наносил) (рис.19) наблюдается увеличение разрешенности и интенсивности полос в области валентных колебаний OH, а также в области валентных Si-O колебаний 1010-1034  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует об увеличении упорядоченности каолинита.

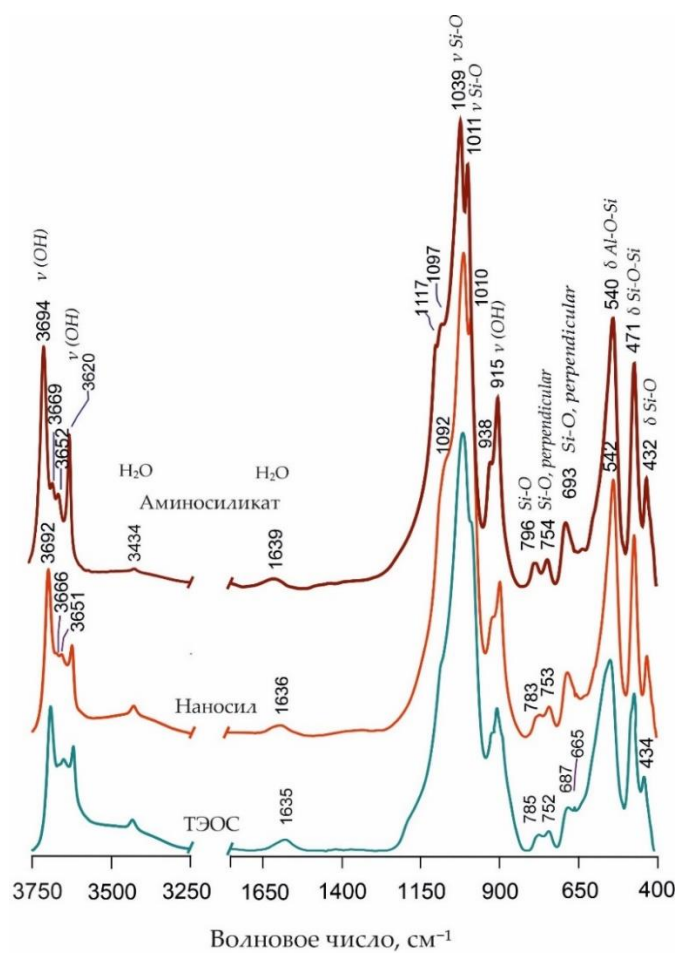


Рис. 16. Инфракрасные спектры образцов каолинита из трех рецептов

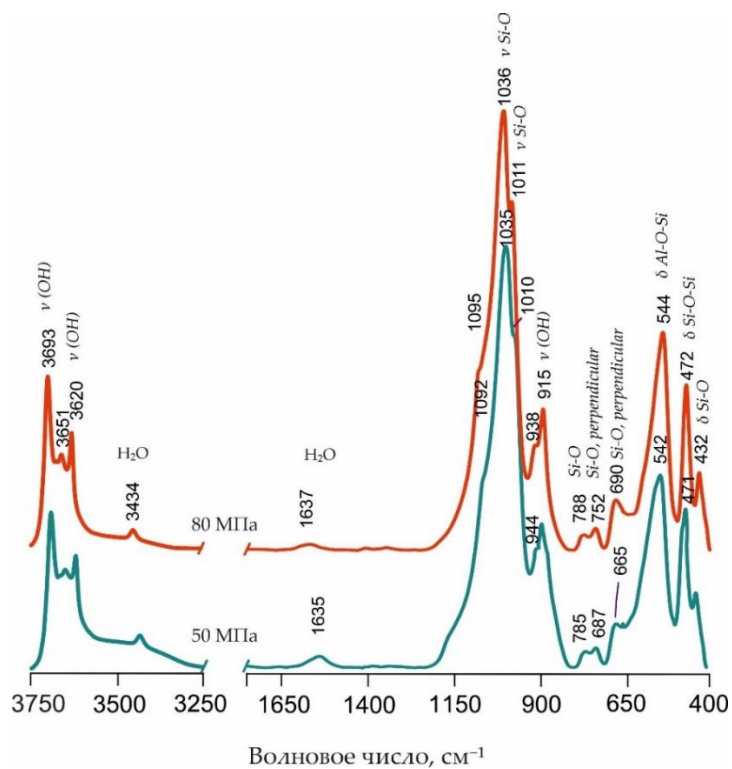


Рис.17. Инфракрасные спектры синтезированных каолинитов (синтез ТЭОС) при давлении 50 и 80 МПа

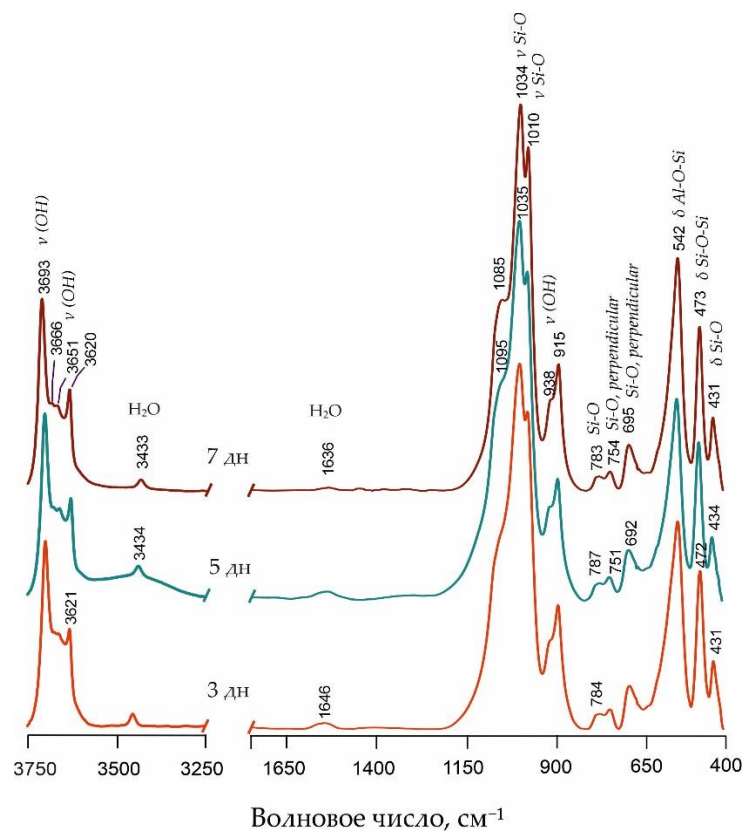


Рис.18. Инфракрасные спектры синтезированных каолинитов (синтез Наносил) при 3, 5 и 7 днях экспозиции

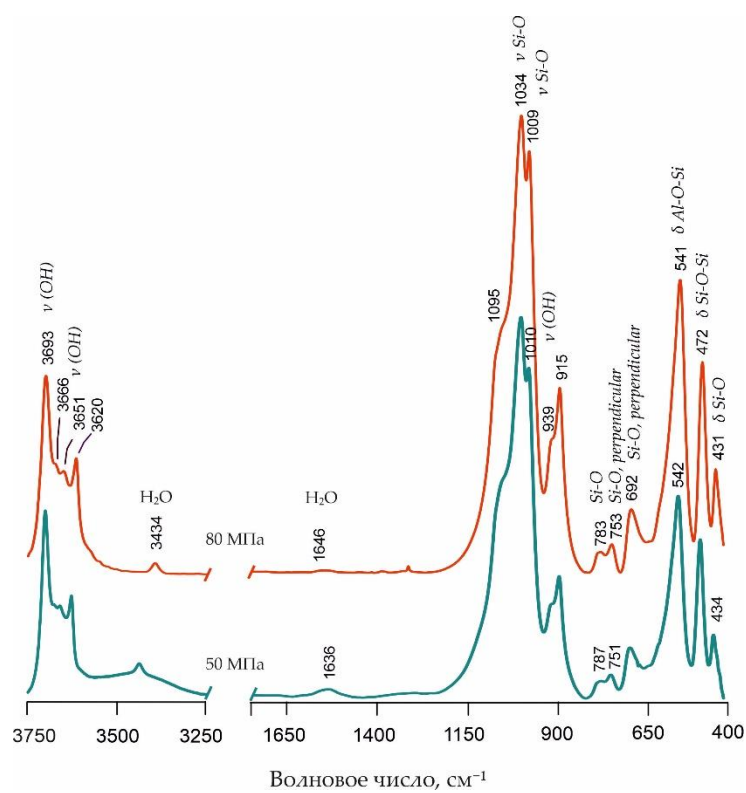


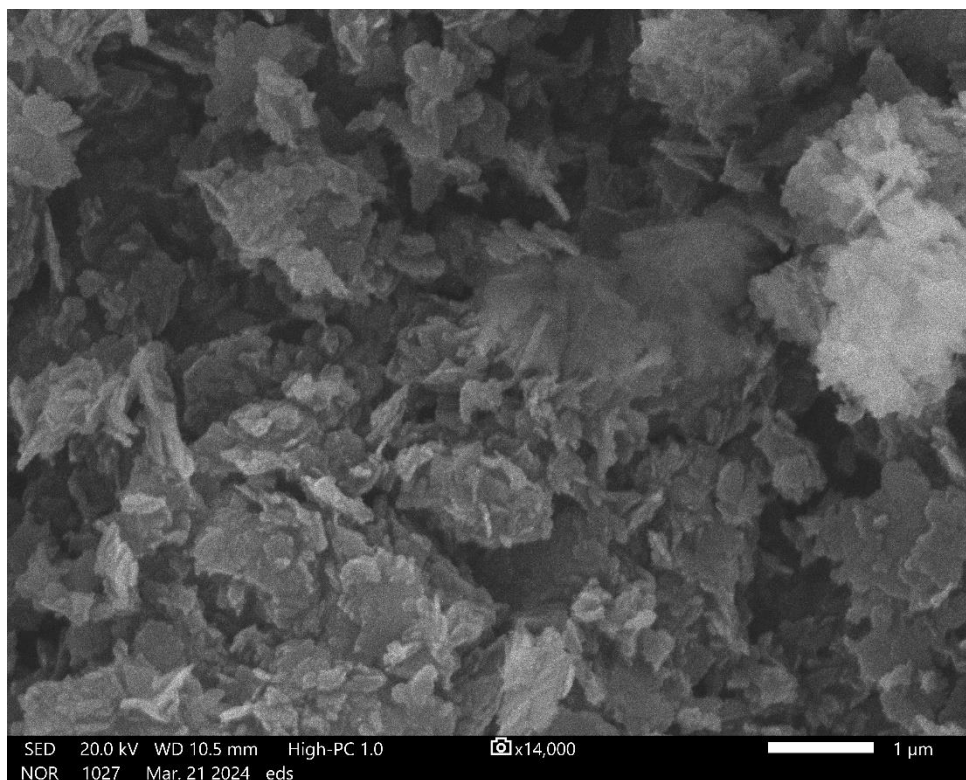
Рис. 19. Инфракрасные спектры синтезированных каолинитов (синтез Наносил) при 50 и 80 МПа

### 3.4. Сканирующая электронная микроскопия

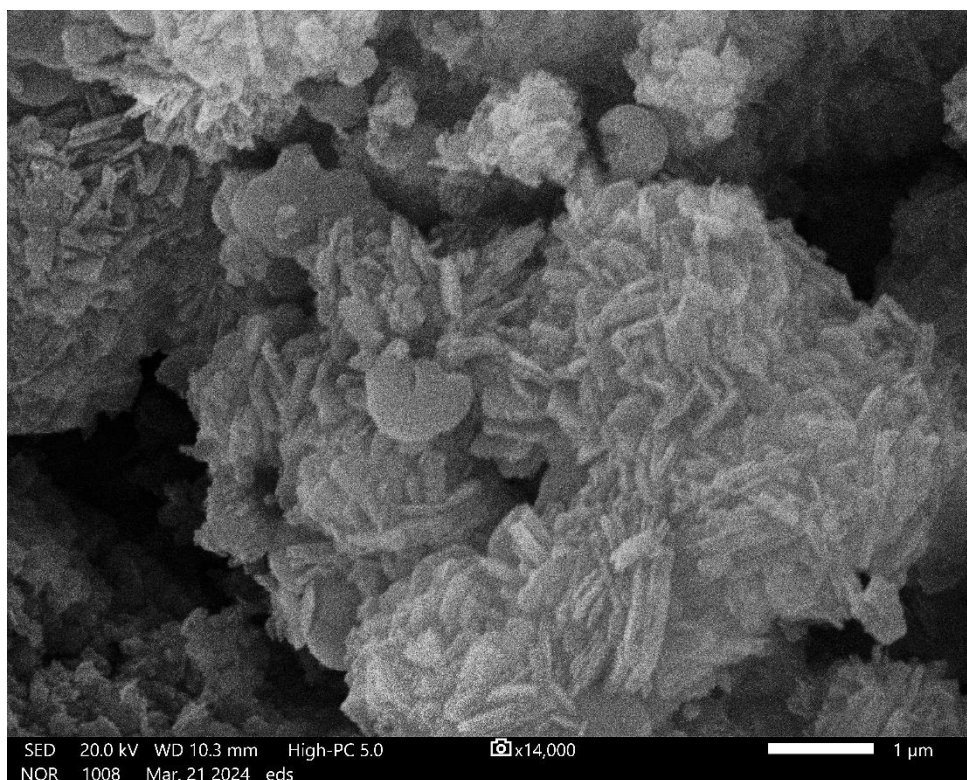
Морфология частиц синтезированных каолинитов исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии.

В образце синтеза 1 (Наносил) длительностью 5 суток при 50 МПа наблюдаются агрегаты мелких ( $\approx 200$  нм) частиц каолинита гексагональной формы (рис. 20). В синтезе 2 (ТЭОС) в аналогичных условиях образец представлен двумя фазами. Первая фаза – крупные частицы (до 1 мкм) сфероидальной формы. Вторая фаза – частицы каолинита пластинчатой формы с четкими гранями (рис. 21).

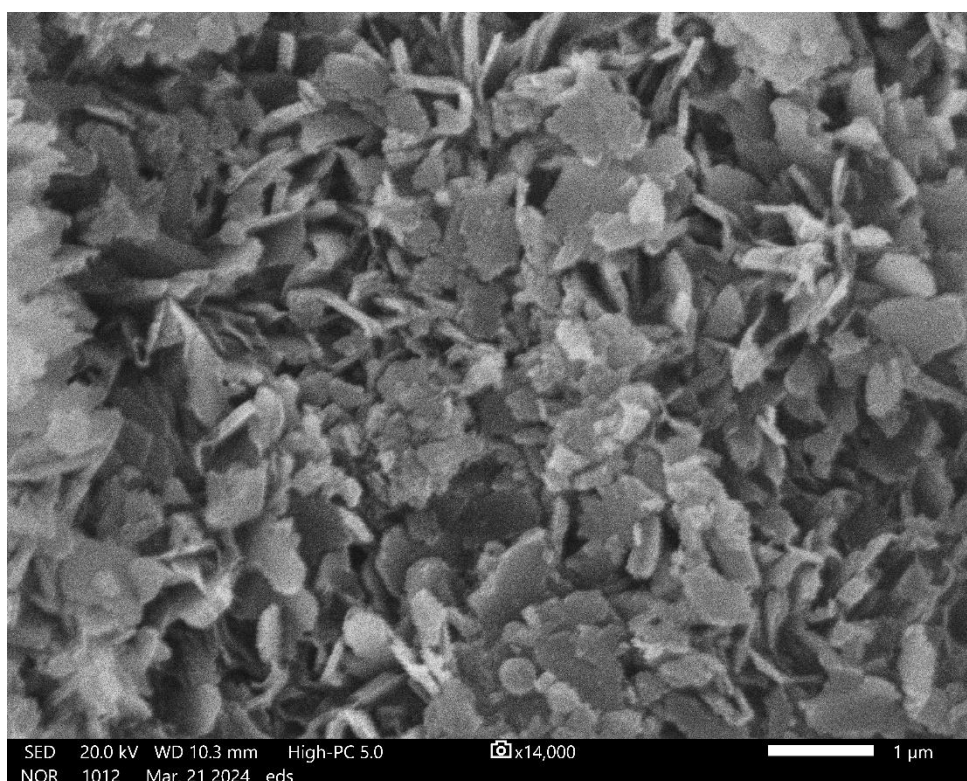
В синтезе 3 (Аминосиликат) частицы разделяются по морфологическим признакам на 2 фазы: тонкие уплощенные частицы каолинита размерами до 1 мкм с четкими краями и небольшого количества сфероидальных частиц размерами до 200 нм (рис. 22).



*Рис. 20. Наносил 5 дней 50 МПа*



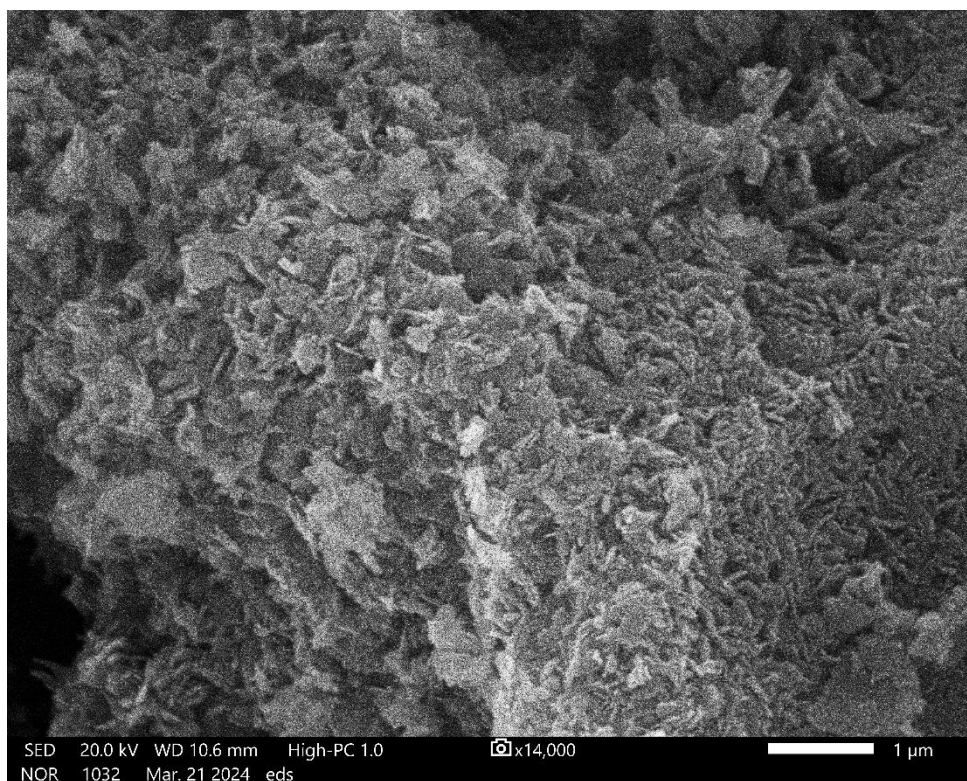
*Рис. 21. ТЭОС 5 дней 50 МПа*



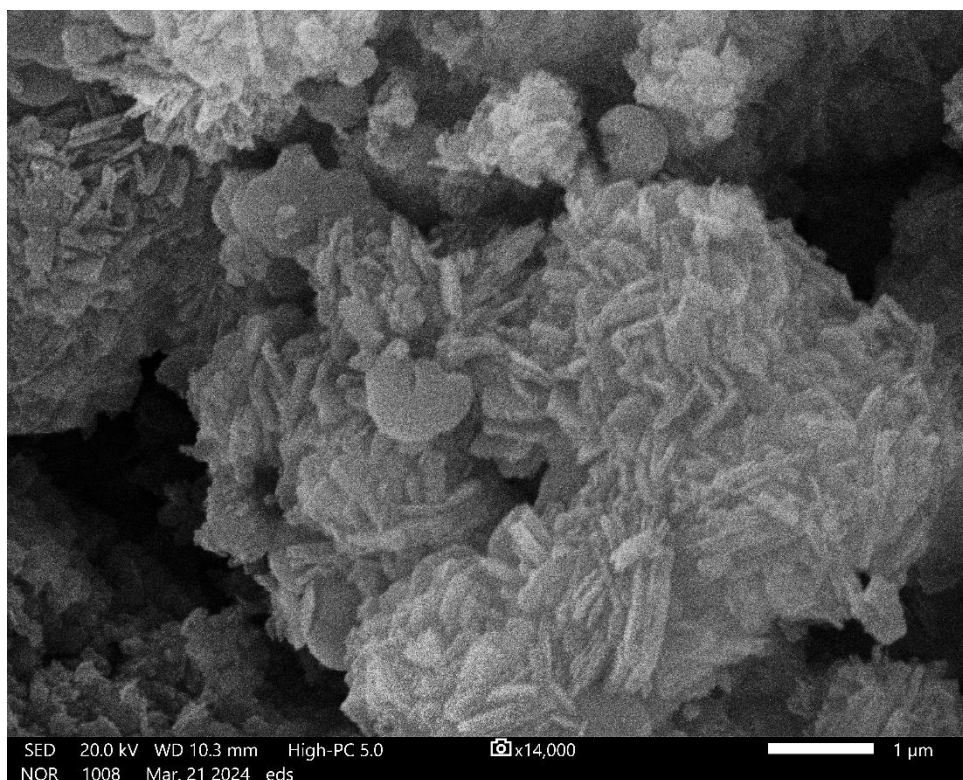
*Рис. 22. Аминосиликат 50 МПа*



Увеличение давления синтеза также влияет на морфологию частиц в синтезированных образцах. В синтезе 1 (Наносил) при 80 МПа в течение 5 суток, как и при 50 МПа, частицы каолинита имеют гексагональную форму, однако агрегаты менее плотные (рис. 23). Также наблюдаются более крупные и хорошо сформированные пластины с  $d=500-600$  нм. В синтезе с шихтой по рецептуре 2 (ТЭОС) с увеличением давления до 80 МПа диаметр сферических частиц возрастал и достиг 600-700 нм, при этом в большом количестве стали появляться крупные частицы с пластинчатой морфологией размером до 600 нм (рис. 24).

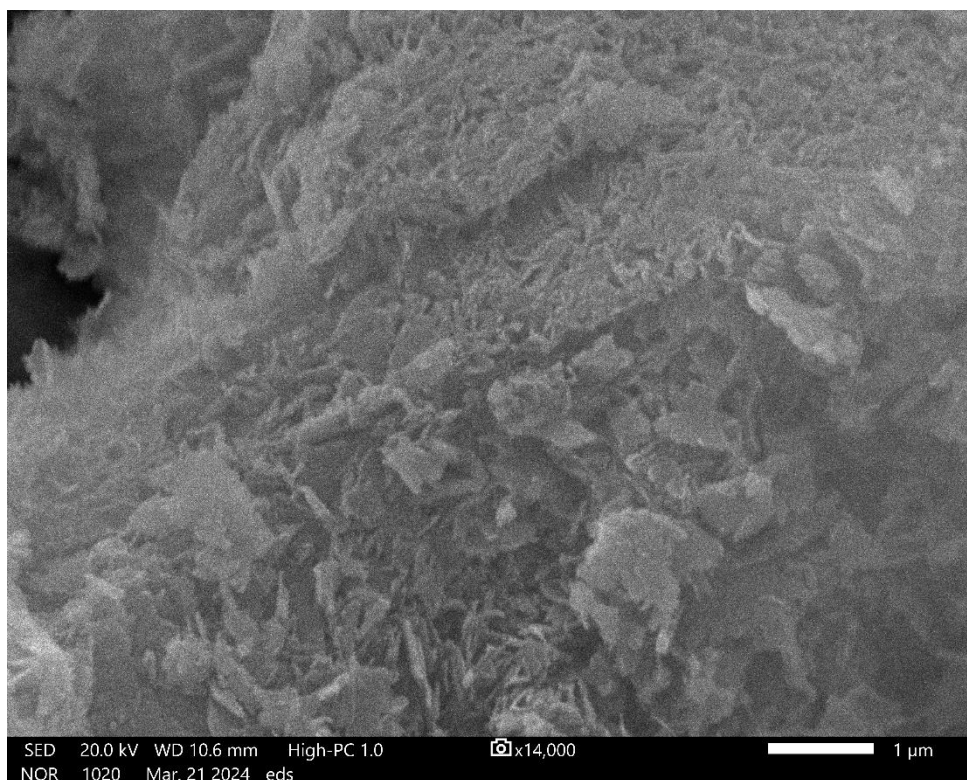


*Рис. 23. Наносил 5 дней 80 МПа*

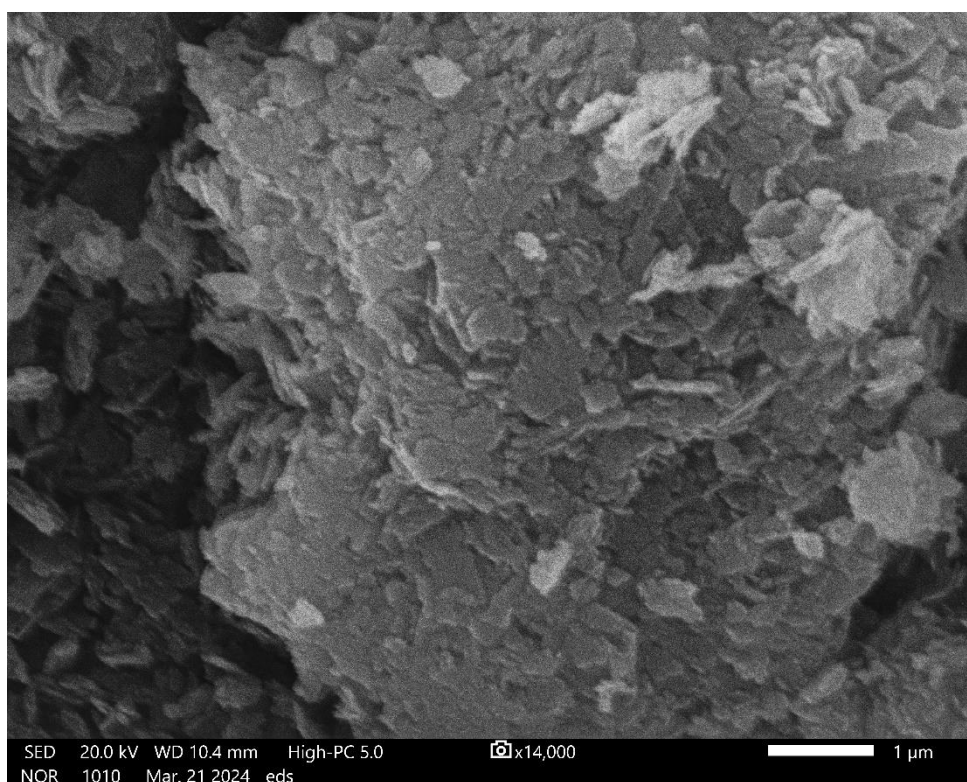


*Рис. 24. ТЭОС 5 дней 80 МПа*

Изменение длительности синтеза также повлияло на морфологию полученных частиц каолинита. Каолинит синтезированный в течение трех дней (рецептура шихты «Наносил») при 50 МПа характеризуется большим количеством мелких пластинок размером до 200 нм пластинчатой формы с четкими краями, образующими крупные агрегаты. Пластины плохо упорядочены (рис. 25). При увеличении времени синтеза до 7 дней в образцах преобладают крупные (до 500 нм) хорошо окристаллизованные кристаллиты каолинита также слагающие агрегаты (рис. 26).



*Рис. 25. Наносил 3 дня 50 МПа*



*Рис. 26. Наносил 7 дней 50 МПа*

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, гидротермальный синтез при температуре 250°C с давлениями 50 и 80 МПа по рецептуре 2 (ТЭОС)

способствует образованию двух фаз: каолинита и частиц со сферической морфологией. Синтез при давлении 50 МПа с шихтой по рецептуре 1 (Наносил) с увеличением времени от 3 до 7 суток способствует увеличению размера кристаллитов каолинита. Увеличение до 80 МПа давления не привело к изменению морфологии кристаллитов, однако сложенный ими агрегат менее плотный. В синтезе 3 (Аминосиликат) в течение 5 дней выдержки при 50 МПа выделяются 2 фазы: тонкие уплощенные частицы каолинита размерами до 1 мкм с четкими краями и небольшого количества сфероидальных частиц размерами до 200 нм.

## ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАОЛИНИТОВ

В ходе работы при помощи гидротермального синтеза были получены каолиниты из шихты трех разных рецептур: 1 – Наносил, 2 – ТЭОС, 3 – Аминосиликат. Образцы проанализированы методами рентгенодифракционного анализа, ИК-спектроскопии, индексов кристалличности и сканирующей электронной микроскопии. Обобщённые результаты исследований представлены в таблице 5.

По данным рентгенофазового анализа все синтезированные образцы являются синтетическими аналогами минерала каолинит. Расчет индексов кристалличности показал большую степень упорядоченности синтезированного каолинита в образцах рецептуры 1 (Наносил), по сравнению с остальными.

По результатам ИК-спектроскопии было выявлено наличие аморфного вещества, которое было идентифицировано по полосе поглощения в области  $3433\text{ см}^{-1}$ . Также с увеличением времени синтеза от 7 дней в образцах, с шихтой рецептуры 1 было выявлено увеличение интенсивности полосы поглощения на  $1085\text{ см}^{-1}$ , что является признаком увеличения упорядоченности в структуре синтезированных фаз.

По данным сканирующей электронной микроскопии увеличение давления с 50 до 80 МПа по рецептуре 2 (ТЭОС) способствует образованию двух фаз: каолинита и частиц со сферической морфологией. Синтез при давлении 50 МПа с шихтой по рецептуре 1 (Наносил) с увеличением времени от 3 до 7 суток способствует увеличению размера кристаллитов каолинита. Увеличение до 80 МПа давления не привело к изменению морфологии кристаллитов, однако сложенный ими агрегат менее плотный. В синтезе 3 (Аминосиликат) в течение 5 дней выдержки при 50 МПа образуются тонкие уплощенные пластины каолинита и небольшие количества сфероидальных частиц.

По итогам проведенного анализа можно сделать вывод, что самый кристаллический образец каолинита получен в синтезе 1 (Наносил) при  $T=250^{\circ}\text{C}$ , 7 суток, 50 МПа.

Таблица 5 – Основные характеристики образцов каолинита, полученных из разных синтезов

Синтез T=250°C	pH р-ра. после синтеза	$\tau$ , сутки	p, МПа	Индекс кристалличности	Морфология
1 (Наносил)	6,50	3	50	1,35 Плохо упорядоченный	Пластинчатый (200-500 нм)
		5		1,42 Хорошо упорядоченный	
		7		1,47 Хорошо упорядоченный	
	6,35	5	80	1,49 Хорошо упорядоченный	Пластинчатый (200 нм)
2 (ТЭОС)	6,11	5	50	1,16 Плохо упорядоченный	Пластинчатый (200 нм) + сферический (до 500 нм)
	5,11		80	1,11 Плохо упорядоченный	Сферический (600-700 нм) + пластинчатый (до 600 нм)
3 (Аминосиликат)	5,20	5	50	1,28 Плохо упорядоченный	Пластинчатый(до 1 мкм)+ сферический (до 200 нм)

## Выводы

Результаты проведенного гидротермального синтеза каолинита показали различное влияние условий синтеза на структуру и морфологию полученных образцов.

Рецептура приготовления шихты повлияла на степень упорядоченности структуры синтезированных минералов. Так, все образцы, шихта которых была получена по рецептурам «ТЭОС» и «Аминосиликат» имеют худшие индексы кристалличности, по сравнению с рецептурой «Наносил». Также рецептура изготовления шихты повлияла на морфологию. По данным электронной микроскопии в образцах «ТЭОС» наблюдается наличие сферических частиц, в то время как в «Наносил» и «Аминосиликате» наблюдались только пластинчатые кристаллиты.

Увеличение давления неоднозначно повлияло на результаты проведенных экспериментов по синтезу каолинита. В случае с шихтой по рецептуре «Наносил» с увеличением давления с 50 до 80 МПа произошло уменьшение дефектности структуры каолинита, в то же время в синтезе по рецептуре «ТЭОС» произошло увеличение этого параметра. Также в рецептуре «ТЭОС» увеличение давления сохранилась тенденция к образованию сферических частиц.

Увеличение времени синтеза положительно сказалось на дефектности синтезированных фаз, что прослеживалось по данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

## Список литературы

1. Johnson, E.B.G. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review / E.B.G. Johnson, Sazmal E.Arshad // *Applied Clay Science*. – 2014 – V. 97–98. – P. 215–22.
2. Sethurajaperumal A. et al. Two-dimensional layered nanosheets: structure and unique properties // *Fundamentals and properties of multifunctional nanomaterials*. – Elsevier, 2021. – С. 465-497.
3. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – 1990.
4. Осипов В. И., Соколов В. Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – 2013.
5. Massaro M. et al. Covalently modified nanoclays: synthesis, properties and applications // *Clay Nanoparticles*. – Elsevier, 2020. – С. 305-333.
6. Голубева О. Ю. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ.
7. Грунтоведение. Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С., Под ред. Трофимова. – 6-е изд., Изд-во МГУ, 2005, 1024 с.
8. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов// Москва: Изд-во ГЕОС, 2006, 176 с.9. Wang A., Wang W. (ed.). *Nanomaterials from clay minerals: a new approach to green functional materials*. – Elsevier, 2019.
10. Аликина Ю. А., Калашникова Т. А., Голубева О. Ю. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА // *Глины и глинистые минералы*. – 2019. – С. 121-124.
11. Bergaya F., Jaber M., Lambert J. F. *Clays and clay minerals // Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. – 2011. – С. 1-44.
12. Аликина Ю. А., Бразовская Е. Ю., Василенко Н. М. Поиск альтернативных селективных гемосорбентов на основе пористых алюмосиликатов. – 2022.
13. Голубева О. Ю. ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ // *Новые материалы и перспективные технологии*. – 2020. – С. 540-542.
14. Шеин Е. А. Устройство и принцип работы рентгеновского дифрактометра общего назначения – 2013.
15. Крупская В. В. и др. Преобразование структуры и адсорбционных свойств



монтмориллонита при термохимическом воздействии //Геохимия. – 2019. – Т. 64. – №. 3. – С. 300-319.

16. Sakharov B. A., Drits V. A. Structural Heterogeneity and Crystallinity Indices of Natural Kaolinites //Lithology and Mineral Resources. – 2023. – Т. 58. – №. 4. – С. 273-290.

17. Madejova J., Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods //Clays and clay minerals. – 2001. – Т. 49. – №. 5. – С. 410-432.

18. Sakharov B. A. et al. Modeling powder x-ray diffraction patterns of the clay minerals society kaolinite standards: KGA-1, KGA-1b, and KGa-2 //Clays and Clay Minerals. – 2016. – Т. 64. – №. 3. – С. 314-333.

19. Aparicio E., Galan R., E. Ferrell *A new kaolinite order index based on XRD profile fitting*// Portugal, 2006, Vol. 41, pp. 811-817.

20. Киселева И.А., Огородова Л.П., Крупская В.В., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Лусе И. Термодинамика минералов каолиновой группы// Геохимия, 2011, №6, с.1-10.

21. Kennedy G.C., Kight, W.Z., Holser, W.T. Properties of water. Kennedy Pt – 1. Pressure-volume temperature relations in steam to 1000° C and 1400 bars // American Journal of Science, 1958, vol. 256.

22. Пущаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. – 2000.

23. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. – Гос. изд-во геол. лит-ры, 1951.