

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 544.638; 553.611.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДА
ПОВЕРХНОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg НА Al
В СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕКТИТАХ

© 2024 г. Аликина Ю. А., Хамова Т. В., Голубева О. Ю.

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

Поступила в редакцию 25.12.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Исследована зависимость ζ -потенциала поверхности синтетических алюмосиликатов со структурой монтмориллонита систематически меняющегося состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0.1 \leq x \leq 0.9$, от химического состава образцов и pH среды. Показано влияние степени изоморфного замещения атомов магния на алюминий на характер изменения ζ -потенциала. Повышение степени изоморфного замещения и увеличение pH среды сопровождается увеличением отрицательного заряда поверхности образцов. Полученные результаты позволяют осуществлять выбор оптимальных составов алюмосиликатных сорбентов для извлечения разнозаряженных ионов из водных растворов с различными значениями pH, а также для использования в качестве носителей лекарственных препаратов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, смектиты, ζ -потенциал, гидротермальный синтез, монтмориллонит.

DOI: 10.31857/S0132665124020142, **EDN:** QXAVAN

Синтетические слоистые силикаты представляют собой важный класс материалов, который имеет структурные преимущества природных минералов и при этом не обладает их недостатками. Наличие примесей, неконтролируемый химический и дисперсионный состав, неоднородность поверхности могут ограничивать более широкое применение природных глин в ряде областей, например в медицине, где требуется строгий контроль данных параметров. Полученные путем направленного гидротермального синтеза алюмосиликаты обладают комплексом заданных характеристик, таких как фазовый состав, размер и морфология частиц, наличие активных центров на поверхности различной природы, высокая удельная поверхность и сорбционная емкость (например, [1–4]). Все это делает их одними из наиболее перспективных материалов широкого спектра применения. Слоистые силикаты смектитового ряда активно используются в качестве наполнителей, для очистки воды и воздуха от различных загрязнений, при адсорбции тяжелых металлов, радионуклидов, биоцидных соединений и других органических молекул [5–9]. Ввиду низкой токсичности синтетические алюмосиликаты могут использоваться в качестве носителей противоопухолевых препаратов,

а также антибиотиков, что позволит сократить дозу лекарства и уменьшить риск развития резистентности [10–11].

Многие лекарственные препараты в растворе могут иметь как катионную (имипрамин, перфеназин, доксорубин и др.), так и анионную форму (например, 5-фторурацил), в связи с чем возникает необходимость исследования особенностей изменения ζ -потенциала поверхности адсорбентов с целью оценки возможности адсорбции разнозаряженных ионов из водных растворов. В глинистых минералах типа 2 : 1 поверхностный заряд возникает на тетраэдрических сетках за счет гидролиза связей Si–OH или Al–OH. В зависимости от структуры кремния и pH раствора суммарный поверхностный заряд может быть положительным или отрицательным. При pH ниже pH точки нулевого заряда (pH_0) глина будет обладать анионообменной способностью, а при $pH > pH_0$ — катионообменной [12].

В данной работе была исследована зависимость изменения заряда поверхности от pH среды синтетических алюмосиликатов группы смектита (составы образцов и их обозначения приведены в табл. 1), полученных в гидротермальных условиях по ранее описанной методике [2]. В качестве образца сравнения использовался природный бентонит (месторождение — Хакасия, 10-й Хутор).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3, CuK α -излучение, режим работы — 40 кВ/40 мА. Элементный анализ алюмосиликатов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3SBH (TESCANBRNO, s.r.o., Чешская Республика), оборудованном рентгеновским микроанализатором (PMA) энергодисперсионного типа x-Act Energy (Oxford Instruments, Tubney Woods, Abingdon, Оксфордшир, Великобритания). ζ -потенциал образцов определяли с использованием анализатора размеров частиц и ζ -потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Предварительно готовили суспензию, диспергируя 25 мг образца в 50 мл деионизированной воды и подвергая полученную суспензию ультразвуковой обработке низкой мощности (50 Вт) в течение двух мин на ультразвуковом процессоре UP50H. Для приготовления суспензии использовали деионизированную воду, полученную из дистиллированной воды при помощи установки «Водолей» (НПП «Химэлектроника»), с удельной проводимостью не более 0.2 мк См/см. Значения pH среды варьировали в диапазоне от 2 до 11, используя растворы HCl («х.ч.») и NaOH (50% водный раствор). Величину pH измеряли при помощи цифрового pH-метра МЕГЕОН PH 17206, точность измерений составляет ± 0.1 pH.

Таблица 1. Состав и обозначение образцов

Обозначение образца	Состав по синтезу	Содержание оксидов по EDX анализу, мас.%							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	K ₂ O
Al0.2	Na _{1.8} Al _{0.2} Mg _{1.8} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	57.9	5.7	19.6	—	3.5			—
Al0.5	Na _{1.5} Al _{0.5} Mg _{1.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	58.4	17.9	2.9	—	—	—	—	
Al1.0	Na _{1.0} Al _{1.0} Mg _{1.0} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	58.2	27.4	10.1	—	4.4	—		—
Al1.2	Na _{0.8} Al _{1.2} Mg _{0.8} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	57.6	27.9	7.8	—	4.3			
Al1.8	Na _{0.2} Al _{1.8} Mg _{0.2} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	57.8	29.4	2.6	—	2.0	—	—	—
Бентонит	—	46.6	16.1	3.3	2.6	1.9	0.7	0.5	0.5

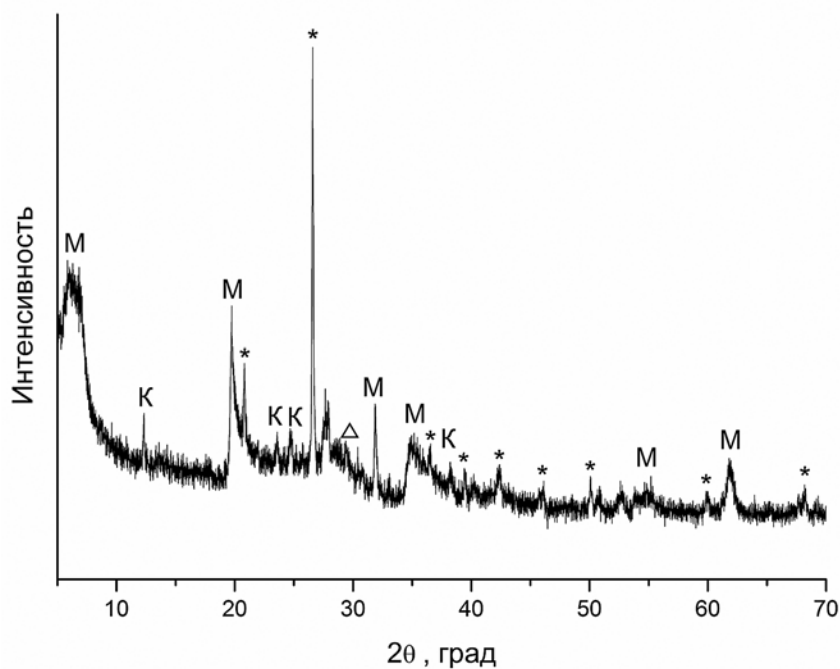
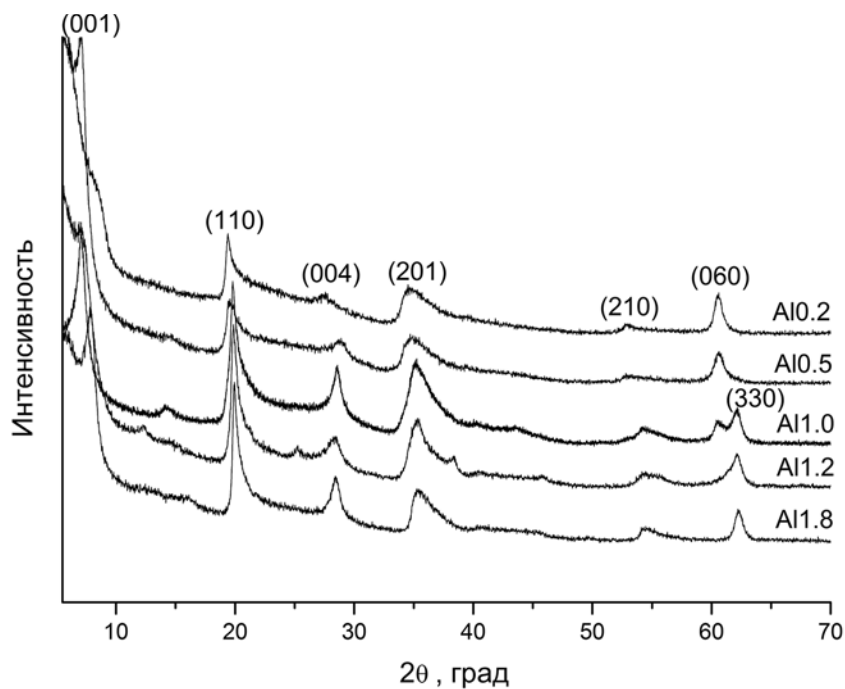


Рис. 1. Дифрактограммы синтетических образцов (а) и природной бентонитовой глины (б). Обозначение основных фаз: М — монтмориллонит (PDF № 13–135), К — каолинит (PDF № 13–135), * — кварц (PDF № 46–1045), Δ — кальцит (PDF № 1–837).

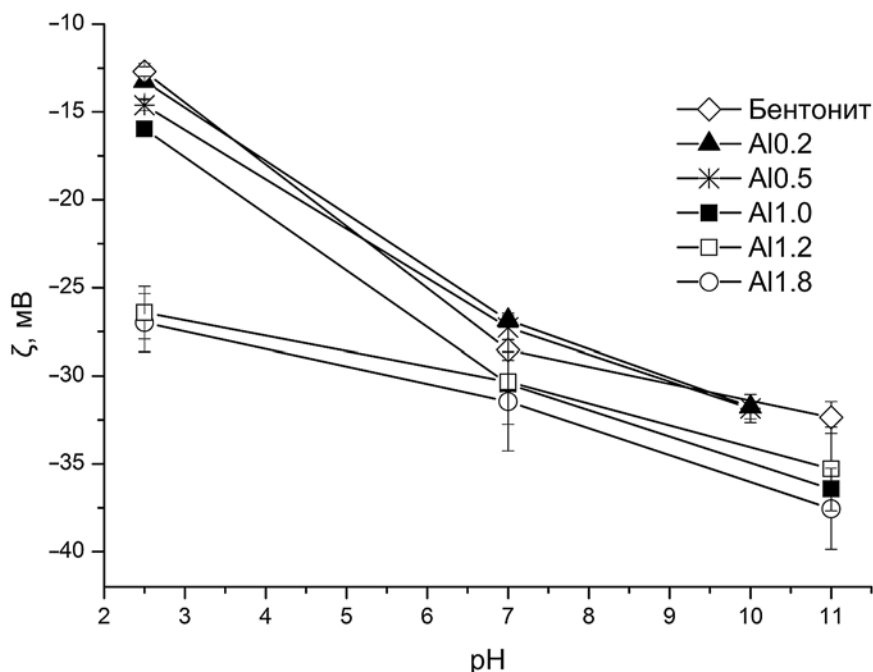


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала от pH среды для синтетических МТ различного состава и природной бентонитовой глины.

Синтезированы однофазные образцы смектитового ряда с различной степенью изоморфного замещения магния на алюминий, о чем свидетельствуют приведенные дифрактограммы (рис. 1а) и данные энергодисперсионного анализа (табл. 1). Природный бентонит наряду с глинистыми минералами (монтмориллонит, каолинит) содержит примеси кварца и кальцита.

На рис. 2 приведен график зависимости ζ -потенциала от pH среды для синтетических смектитов различного состава, а также природной бентонитовой глины. Результаты показывают, что с увеличением содержания оксида алюминия в синтетических образцах с 5 до 29% происходит увеличение по модулю значений дзета-потенциала. При этом природная бентонитовая глина характеризуется наименее отрицательным поверхностным зарядом. По мере уменьшения значений pH среды с 11 до 2 все образцы становятся менее электроотрицательными, что типично для большинства алюмосиликатов [12].

Состав Al1.0 демонстрирует наиболее значительные изменения ζ -потенциала поверхности в зависимости от pH: при увеличении pH от 2 до 11 отрицательный заряд поверхности увеличивается более чем на 20 мВ. В целом, синтетические монтмориллониты всех составов имеют более отрицательный заряд поверхности по сравнению с природной бентонитовой глиной, что позволяет сделать вывод о потенциале их использования для извлечения, прежде всего, катионов из водных растворов. Рост заряда поверхности в области кислых значений pH свидетельствует о возможности использования таких материалов для адсорбции анионов из растворов с повышенной кислотностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 1023033000085-7-1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Reinholdt M., Miehé-Brendlé J., Delmotte L., Le Dred R., Tuilier M.-H. Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium // Clay Minerals. 2005. V. 40. № 2. P. 77–190.
4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Hemolytic Activity and Cytotoxicity of Synthetic Nanoclays with Montmorillonite Structure for Medical Applications. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 9. P. 1470.
5. Abdel-Gawad A. M., Ramadan A. R., Flores A., Esawi A. M. K. Fabrication of Nylon 6-Montmorillonite Clay Nanocomposites with Enhanced Structural and Mechanical Properties by Solution Compounding // Polymers. 2022. V. 14. P. 4471.
6. Zhu Y., Iroh J. O., Rajagopalan R., Aykanat A., Vaia R. Optimizing the Synthesis and Thermal Properties of Conducting Polymer – Montmorillonite Clay Nanocomposites // Energies. 2022. V. 15. P. 1291.
7. Zango Z. U., Garba A., Garba Z. N., Zango M. U., Usman F., Lim J.-W. Montmorillonite for Adsorption and Catalytic Elimination of Pollutants from Wastewater: A State-of-the-Arts Review // Sustainability. 2022. V. 14. P. 16441.
8. Alandis N. M., Mekhamer W., Aldayel O., Jameel A. A. Hefne, Manawwer Alam. Adsorptive Applications of Montmorillonite Clay for the Removal of Ag(I) and Cu(II) from Aqueous Medium // Journal of Chemistry. 2019. V. 2019. P. 1–7
9. Везенцев А. И., Кормош Е. В., Здоренко Н. М., Голдовская-Перистая Л. Ф. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. 2011. № 9 (104). Вып. 15. С. 103–109.
10. Golubeva O. Yu., Yakovlev A. V., Shamova O. V., Zharkova M. S. Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91.
11. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Ugolkov V. L. Peculiarities of the 5-fluorouracil adsorption on porous aluminosilicates with different morphologies // Applied Clay Science. 2020. V. 184. P. 105401
12. Pek-Ing A., Yee-Kwong L. Surface Chemistry and Rheology of Slurries of Kaolinite and Montmorillonite from Different Sources // KONA Powder and Particle Journal. 2016. V. 33. P. 17–32.