

---

---

## СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

© 2021 г. Ю. А. Аликина<sup>1, \*</sup>, Т. А. Калашникова<sup>1</sup>, О. Ю. Голубева<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),  
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: morozowa\_u\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

В гидротермальных условиях синтезированы гидросиликаты группы каолинита ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) со сферической, нанотрубчатой и пластинчатой формой частиц. Исследованы морфология и размер частиц, пористо-текстурные характеристики с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, а также сорбционная способность образцов по отношению к катионным и анионным красителям на примерах метиленового голубого и кармуазина. Проведен сравнительный анализ характеристик образцов синтетических алюмосиликатов и их природных аналогов — нанотрубчатого галлуазита и каолинита с пластинчатой формой частиц. Показано, что изученные алюмосиликаты подгруппы каолинита различной морфологии могут значительно различаться по пористости (диаметр и объем пор) и величине удельной поверхности (от 11 м<sup>2</sup>/г для пластинчатых до 470 м<sup>2</sup>/г для сферических частиц). Установлено, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц ( $d_{\text{ср}} = 300$  нм) является эффективным универсальным сорбентом разнозаряженных ионов из водных растворов, по своим характеристикам превосходящим как природные структурные аналоги, так и синтетические алюмосиликаты другой морфологии.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, гидросиликаты, гидротермальный синтез, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, сорбционные свойства, метиленовый голубой, кармуазин

**DOI:** 10.31857/S0132665121010029

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающие масштабы производства и повышение требований к качеству воды стимулируют поиск все более эффективных методов удаления загрязнений из природных и сточных вод. К типичным вредным и опасным загрязняющим агентам относятся разнообразные органические вещества, твердые частицы, ионы тяжелых металлов и различные красители, по отношению к которым многие традиционные методы очистки оказываются не эффективны [1–3]. Адсорбция является всемирно признанным методом очистки загрязненной воды благодаря высокой эффективности и широкой применимости. Ряд адсорбентов, например активированный уголь, смолы, мезопористый гибридный ксерогель, глины, полимерные композиты были исследованы для удаления водорастворимых органических красителей, таких

как метиленовый синий, родамин, метиловый фиолетовый и др. [4–9]. Широко используемые для очистки бытовых и сточных вод адсорбенты, такие как активированный уголь и смолы, характеризуются относительно низкой адсорбционной способностью, высокой стоимостью регенерации и загрязнением сорбционных колонн. Поиск лучших альтернативных адсорбентов в настоящее время продолжается.

В последние несколько десятилетий активно развивается направление, связанные с получением новых материалов с использованием природоподобных технологий. К таким технологиям можно отнести и направленный гидротермальный синтез, позволяющий осуществлять получение различных наноматериалов с заданными характеристиками, такими как морфология, химический состав, размеры частиц, свойства поверхности и характеристики порового пространства [10–12]. Синтез пористых алюмосиликатов в условиях направленного гидротермального синтеза открывает возможности для разработки нового поколения адсорбентов с высокой эффективностью и производительностью.

Пористые гидроалюмосиликаты, в частности, относящиеся к группе каолинита, давно вызывают широкий интерес среди исследователей. Минералы данной группы характеризуются двухэтажным строением, содержащим слои, сформированные октаэдрическими и тетраэдрическими сетками. Такие гидроалюмосиликаты имеют формулу  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ , где  $n = 0$  (характерно для каолинита, накрита и диккита) и  $n = 2$  (характерно для гидратированных разновидностей галлуазита) [13]. Особый интерес к минералам подгруппы каолинита вызван большим разнообразием морфологий частиц – трубки, сферы, волокна, цилиндры и др. [14]. Для частиц каолинита наиболее характерной является пластинчатая морфология, хотя в некоторых случаях возможно и образование сферических частиц [13]. Эти минералы, имея близкий химический состав, могут значительно отличаться по свойствам. В [15] было показано, что галлуазит имеет большую сорбционную способность по отношению к катионным (родамин), так и анионным красителям (хромазуrol) по сравнению с каолинитом. Связано это, по-видимому, с особенностями морфологии, и с тем, что нанотрубки галлуазита имеют разный состав на внешней и внутренней поверхностях слоя – отрицательно заряженный  $SiO_2$  и положительно заряженный  $Al(OH)_3$  (по мнению авторов [14]), что позволяет ему эффективно сорбировать разнозаряженные ионы.

До настоящего времени недостаточное внимание уделено влиянию морфологии частиц подгруппы каолинита на формирование адсорбционных и текстурных свойств. Использование направленного гидротермального синтеза позволяет получить гидроалюмосиликаты подгруппы каолинита с определенной морфологией и изучить их свойства, прежде всего, сорбционные на примере катионных и анионных красителей – метиленового голубого (МГ) и кармуазина (К).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез образцов.** Образцы синтезировали в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с титановыми и платиновыми тиглями объемом 40 и 60 мл соответственно, коэффициент заполнения 0.8. Синтез проводили в водной среде с использованием в качестве исходных реагентов высушенных гидрогелей соответствующего состава. Исходные гели готовили с использованием тетраэтоксисилана ТЕОС ( $(C_2H_5O)_4Si$ , “ос. ч.”),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (“х. ч.”),  $HNO_3$  (“х. ч.” 65 мас. %),  $NH_4OH$  (“ос. ч.”) и этилового спирта. Полученные гели сушили при температуре  $100^\circ C$  в течение 24 ч, а затем прокаливали при  $550^\circ C$  в течение 2 ч. Гидротермальную обработку гелей проводили при температурах от 200 до  $350^\circ C$ , продолжительность синтеза составляла 24–96 ч. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при  $100^\circ C$  в течение 12 ч.

Морфологию, удельную поверхность и сорбционные характеристики синтезированных образцов сравнивали с образцами природного каолина (НеваРеактив, КБЕ-2) и трубчатого галлуазита (Halloysite nanoclay, Sigma-Aldrich, Product of Applied Minerals, USA).

**Сорбция красителей.** Для изучения адсорбционных свойств синтезированных образцов были использованы реактивы – метиленовый голубой  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  (“х. ч.” ЗАО “Вектон”), активированный уголь (марка DARCO®, Fluka,  $M = 12.01$  г/моль, “ч. д. а.”) и кармуазин  $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ . Для проведения исследования 20 мг образца диспергировали в водном растворе красителя с концентрацией 0.1 г/л. Эксперименты проводили при перемешивании с регулярным забором проб в течение 120 мин, что соответствовало моменту установления равновесия. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию красителей в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений.

Концентрацию красителей определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 245 нм (для МГ) и 515 нм (для К).

Емкость сорбента, мг/г (количество адсорбированного вещества) определяли по формуле (1):

$$X = \frac{(C_n - C_k)V_{p-ра}}{m_{адс}}, \quad (1)$$

где  $C_n$  – начальная концентрация раствора красителя, г/л;  $C_k$  – конечная концентрация после сорбции, г/л;  $V_{p-ра}$  – объем раствора красителя, л;  $m_{адс}$  – масса навески сорбента, г.

Раствор красителя начальной концентрации готовили весовым методом. Концентрацию рассчитывали по формуле (2):

$$C_0 = \frac{1000q}{V}, \quad (2)$$

где  $q$  – навеска красителя, г;  $V$  – объем раствора (деионизированной воды), л.

**Методы исследования.** Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker),  $CuK_{\alpha}$ -излучение, режим работы – режим работы 40 кВ, 40 мА, позиционно-чувствительный детектор Vantec-1,  $\theta$ – $\theta$  геометрия, диапазон измерений  $2\theta = 5^\circ$ – $70^\circ$  (шаг  $2\theta = 0.0224^\circ$ ).

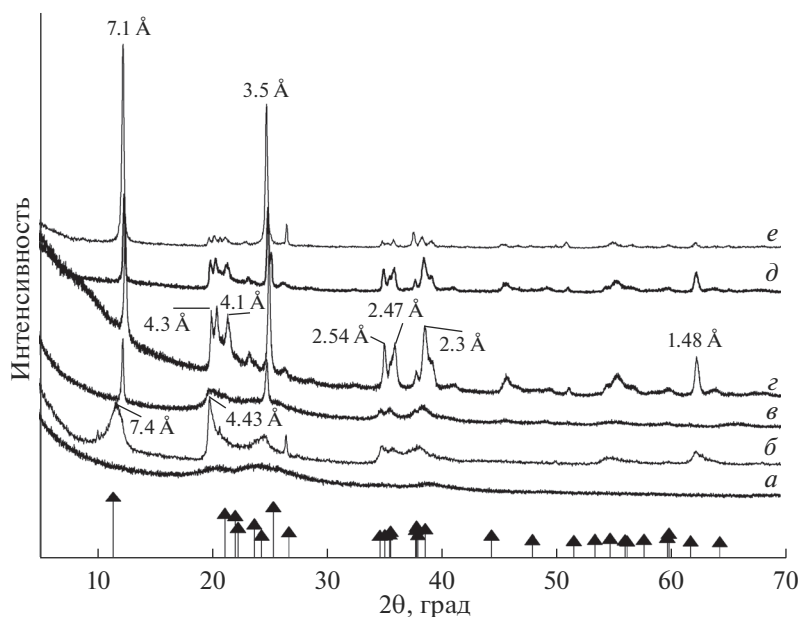
Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию исследовали при температуре  $300^\circ C$  в течение 12 ч. Для определения удельной поверхности использовали метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Тейлора). Распределение пор по размерам определяли по методу БДХ (Баррета–Джойнера–Халенды) для десорбционной ветви изотермы. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения NOVWin-2.1.

Морфологию частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования методом СЭМ проводили с использованием прибора Carl Zeiss Merlin с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики GEMINI-II и безмасляной вакуумной системой. Используемые токи пучка – 2 нА, ускоряющее напряжение – 21 кВ. Порошки помещали непосредственно на проводящий углеродный скотч без дополнительной обработки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сравнение с природными формами характеристических пиков синтезированных образцов на дифрактограмме (рис. 1) подтверждает образование алюмосиликатов подгруппы каолинита.

Анализ данных электронной микроскопии (рис. 2) и данных рентгенофазового анализа позволяет сделать выводы об условиях формирования алюмосиликатов группы каолинита определенной морфологии. При гидротермальной обработке в диапазоне температур ниже  $200^\circ C$  происходит образование аморфного соединения (рис. 1а).



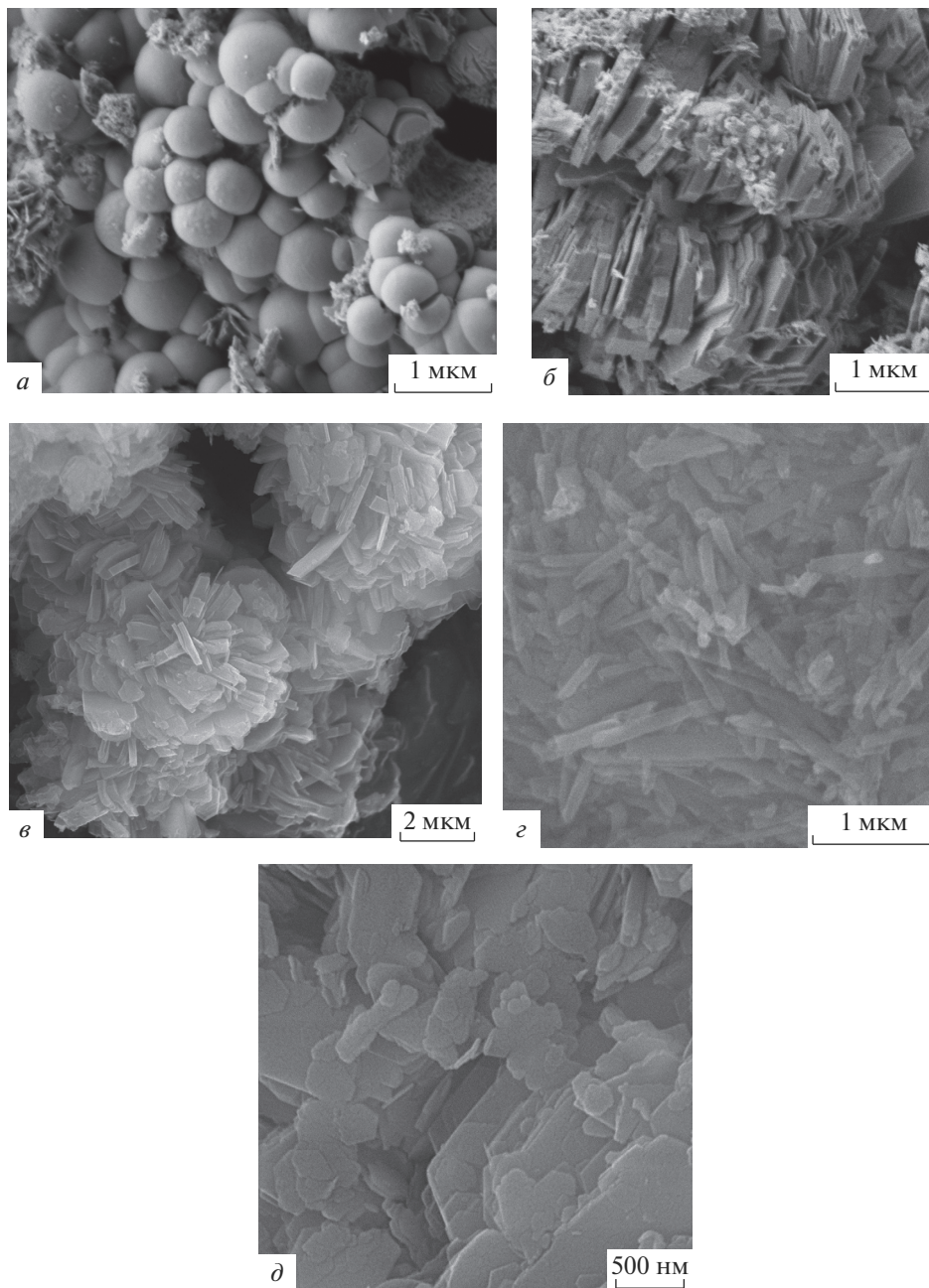
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов, полученных при различных условиях синтеза: аморфное соединение (*a*), природный галлуазит (*б*), сферический алюмосиликат (*в*), трубчатый алюмосиликат (*г*), пластинчатый алюмосиликат (*д*), природный каолинит; штрих-диаграмма – природный каолинит (*е*).

Низкотемпературная обработка при температуре от 200 до 220°C способствует образованию сферических частиц со средним диаметром 300 нм по данным СЭМ (рис. 2*а*).

При более высокотемпературной обработке в диапазоне температур 300–350°C 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) (рис. 1*г*, *д*; 2*б*, *в*). В диапазоне температур 300–350°C получены образцы со смешанной морфологией, однако повышение температуры делает пластинчатую морфологию частиц преобладающей. Сравнение микрофотографий синтезированных образцов с трубчатой морфологией и образцов природного галлуазита свидетельствует о сходстве морфологий и размеров частиц.

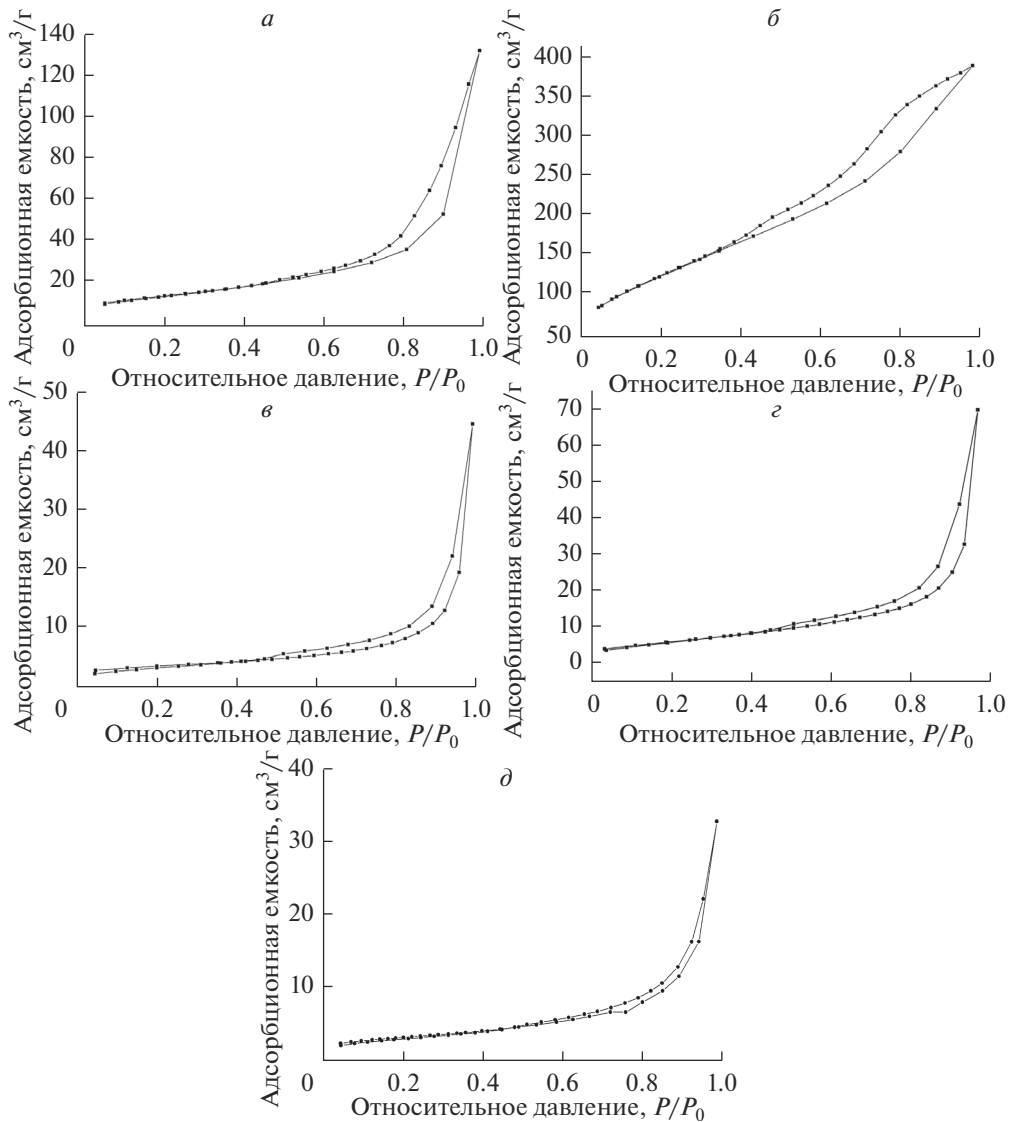
На рис. 3 представлены результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота. Для образцов с нанотрубчатой (как для природных, так и для синтетических), так и с пластинчатой морфологиями характерны похожие формы петель гистерезиса, которые можно отнести к 4 типу изотерм по классификации IUPAC (рис. 3*а*, *в*, *г*), что свидетельствует о наличии как микро- так и мезопор. Петлю гистерезиса можно отнести к типу *H3*. Принято считать, что данный тип изотерм свидетельствует о наличии агрегатов пластинчатых частиц, формирующих щелевидные поры. Форма петли гистерезиса синтезированного алюмосиликата со сферической морфологией частиц резко отличается по форме от образцов с другой морфологией (рис. 3*б*). Эту петлю можно отнести и к 4 типу изотерм, петля гистерезиса характерна для типа *H2*. Полагают, что тип *H2* свидетельствует о мезопористых структурах с различной формой пор. В табл. 1 приведены значения удельной поверхности, объем и диаметр пор изученных образцов.

Как следует из данных табл. 1, образец со сферической морфологией частиц по величине удельной поверхности существенно отличается от остальных образцов. Она



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии образцов: сферической морфологии (а), пластинчатой морфологии (б), трубчатой морфологии (в), природного галлузита (г), природного каолинита (д).

составляет  $470 \text{ м}^2/\text{г}$ , что почти в десять раз превышает величину удельной поверхности для природного нанотрубчатого галлузита ( $41 \text{ м}^2/\text{г}$ ), и примерно в 40 раз превышает эту величину для природного каолинита ( $11.4 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Удельная поверхность исследованных образцов синтетических алюмосиликатов с другой морфологией не столь ве-



**Рис. 3.** Изотермы сорбции/десорбции азота образцами: природного галлуазита (*a*), синтетического образца со сферической морфологией частиц (*б*), синтетического образца с трубчатой морфологией частиц (*в*), синтетического образца с пластинчатой морфологией частиц (*г*), природного каолинита (*д*).

лика, и находится в диапазоне между значениями удельной поверхности, характерными для природных галлуазита и каолинита. Для образцов алюмосиликатов со сферической морфологией характерны и наибольшие значения объема пор, средний диаметр пор находится в том же диапазоне, что и для остальных образцов (3.5–4 нм). Исключением является только образец природного галлуазита, средний размер пор которого составляет 11 нм.

На рис. 4 приведены результаты исследования сорбционной емкости образцов, и сравнение сорбционной способности исследуемых образцов с активированным углем. Как видно из результатов, приведенных на рис. 4*a*, сорбционная емкость природного

**Таблица 1.** Текстурные и сорбционные характеристики изученных образцов

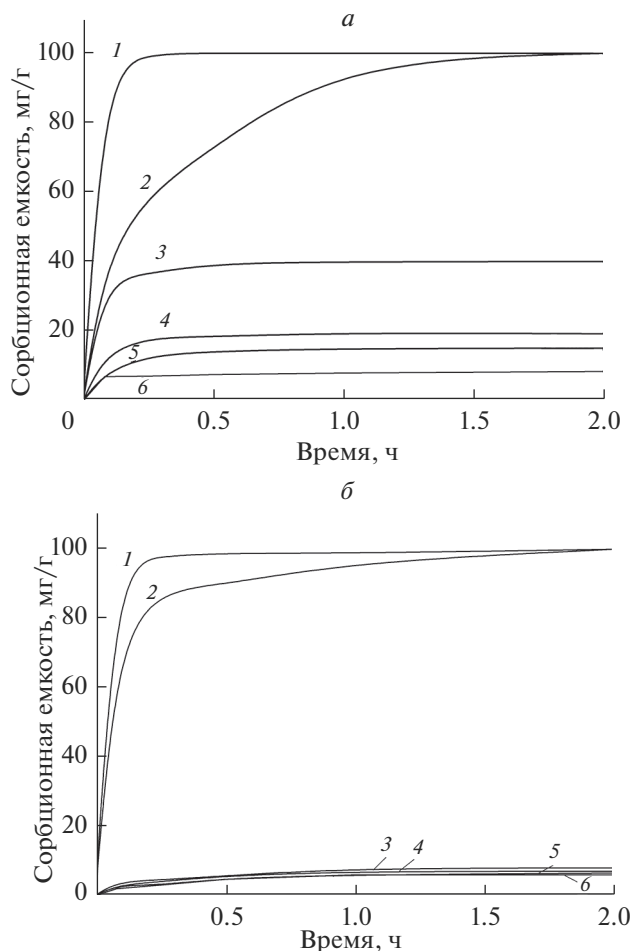
Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ср. пор}$ , нм	С, мг/г*	
				МГ	К
Природный галлуазит	41	0.20	11.03	40.5	8
Природный каолинит	11.44	0.05	4.03	15	6.5
Сферический алюмосиликат	470	0.52	3.50	100	100
Трубчатый алюмосиликат	12.46	0.09	4.00	19	8
Пластинчатый алюмосиликат	21.10	0.11	4.00	8.5	6.7

$S_{уд}$  – площадь удельной поверхности,  $V_{пор}$  – объем пор,  $D_{ср. пор}$  – средний диаметр пор, С – сорбционная емкость образца (\* – в таблице указана величина, полученная через 2 ч после начала сорбции).

галлуазита по отношению к катионному красителю МГ составляет 40.5 мг/г. Сорбционная способность образцов со сферической морфологией в 2.5 раза превышает такую для природной формы галлуазита, и сопоставима со значениями, характерными для активированного угля (100 мг/г). Для образца активированного угля достижение сорбционного равновесия наступает только через 2 ч непрерывного перемешивания, образец алюмосиликата со сферической формой частиц полностью поглощает краситель всего за 30 мин. Величины сорбционной емкости по отношению к МГ для образцов с трубчатой и пластинчатой морфологией частиц намного ниже по сравнению с остальными (составляют 19 и 8.5 мг/г соответственно), что близко к значению сорбционной емкости природного каолинита (15 мг/г). На рис. 4б представлены изотермы сорбции анионного красителя кармуазина. Образцы активированного угля и алюмосиликата со сферической морфологией показывают высокие значения сорбционной емкости по отношению к катионному красителю (100 мг/г), в то время как сорбционная емкость природного галлуазита значительно снизилась (до 8 мг/г). Образцы с пластинчатой и трубчатой морфологией частиц, и образец природного каолинита показали невысокие значения сорбционной емкости по отношению к кармуазину – 6.7 и 6.5 мг/г соответственно. Это говорит о практически полном отсутствии поглощения красителя. Резкое снижение сорбционной емкости у образцов по отношению к анионному красителю может быть объяснено зарядом их поверхности. Для алюмосиликатов характерен отрицательный заряд поверхности в исследуемых диапазонах значений рН. Адсорбция анионного красителя является неэффективной.

Сорбционная емкость природного нанотрубчатого галлуазита, и синтетического образца алюмосиликата с нанотрубчатой морфологией по отношению к кармуазину, находится на очень низком уровне (менее 8 мг/г). В ряде работ (например, [14–16]) предполагалось, что особенности структуры нанотрубчатого галлуазита, а именно – наличие отрицательного заряда на внешней поверхности трубки и положительного – на внутренней, позволят эффективно сорбировать разно-заряженные ионы. Из представленных результатов видно, что данное предположение не всегда соответствует действительности. Нанотрубчатый галлуазит может достаточно эффективно сорбировать из растворов только положительно-заряженные ионы, сорбция же отрицательно-заряженных катионов проходит неэффективно. Похожий результат был получен в работе [17], где исследовали процесс адсорбции отрицательно-заряженных ионов противоопухолевого препарата 5-фторурацила в растворах пористыми алюмосиликатами различной морфологии. Была показана неэффективность использования нанотрубчатых форм галлуазита в сравнении с другими алюмосиликатами – цеолитами и слоистыми силикатами группы смектита.

При этом образцы синтетических алюмосиликатов со сферической морфологией частиц показали свою универсальность и могут быть использованы в качестве эффективного сорбента как положительно-, так и отрицательно-заряженных ионов из рас-



**Рис. 4.** Изотермы сорбции МГ и кармуазина (а) в нейтральной среде (б): 1 – синтетический образец со сферической морфологией частиц, 2 – активированный уголь, 3 – природный галлуазит, 4 – синтетический образец с трубчатой морфологией частиц, 5 – природный каолинит и 6 – синтетический образец с пластинчатой морфологией частиц.

творов. По-видимому, такое адсорбционное поведение связано со значительной удельной поверхностью и особенностями порового пространства образцов данной морфологии, так как ранее [18] была показана прямая зависимость адсорбционной емкости ряда энтеросорбентов от величины их удельной поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ текстурных и сорбционных характеристик образцов синтетических гидроалюмосиликатов класса 1 : 1 различной морфологии и их природных аналогов – нанотрубчатого галлуазита и каолинита с пластинчатой формой частиц, показал, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц характеризуется высокими значениями удельной поверхности, в десятки раз превышающими аналогичные значения для образцов с другой морфологией, а также высокими значе-



ниями сорбционной емкости по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (100 мг/г) и анионному красителю кармуазину (до 100 мг/г). По своим сорбционным характеристикам синтезированный алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и широко используемый для очистки сточных и промышленных вод адсорбент – активированный уголь. Образцы алюмосиликатов с нанотрубчатой и пластинчатой морфологией не показали значительной эффективности при сорбции как положительно-, так и отрицательно-заряженных ионов из растворов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтезированный гидроалюмосиликат со сферической морфологией частиц является высоко эффективным универсальным сорбентом разнозаряженных ионов из водных растворов, имеющим большие перспективы практического применения в качестве сорбента для решения специальных задач защиты и охраны окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90089).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akpor O.B., Ohiobor G.O., Olaolu T.D.* Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation // *Advances in Bioscience and Bioengineering*. 2014. V. 2. № 4. P. 37–43.
2. *Chawla S., Uppal H., Yadav M., Bahadur N., Singh N.* Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. V. 135. P. 68–74.
3. *Khin M.M., Nair A.S., Babu V.J., Murugan R., Ramakrishna S.* A review on nanomaterials for environmental remediation // *Energy & Environmental Science*. 2012. V. 5(8). P. 8075–8109.
4. *Liu F., Chung S., Oh G., Seo T.S.* Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4. P. 922–927.
5. *Hai Y., Li X., Wu H., Zhao S., Deligeer W., Asuha S.* Modification of acid-activated kaolinite with TiO<sub>2</sub> and its use for the removal of azo dyes // *Applied Clay Science*. 2015. V. 114. P. 558–567.
6. *Zhang Q., Yan Z., Ouyang J., Zhang Y., Yang H., Chen D.* Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants // *Applied Clay Science*. 2018. V. 157. P. 283–290.
7. *Yang R., Li D., Li A., Yang H.* Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water // *Applied Clay Science*. 2018. V. 151. P. 20–28.
8. *Gouthaman A., Azarudeen R.S., Gnanaprakasam A., Sivakumar V.M., Thirumarimurugan M.* Polymeric nanocomposites for the removal of Acid red 52 dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization, kinetic and isotherm studies // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 160. P. 42–51.
9. *Голубева О.Ю., Павлова С.В.* Адсорбция метиленового голубого из водных растворов синтетическими монтмориллонитами систематически меняющегося состава // *Физ. и хим. стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 291–299.
10. *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.
11. *Mascolo G.* Synthesis of anionic clays by hydrothermal crystallization of amorphous precursors // *Applied Clay Science*. 1995. V. 10(1–2). P. 21–30.
12. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.П., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg, Fe-гидросиликатов // *Журн. неорганической химии*. 2007. Т. 52. № 3. С. 388–394.
13. *Peng Y., Thill A., Bergaya F.* Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite. Amsterdam: Elsevier, 2016. 778 p.
14. *Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.* Halloysite clay minerals – a review // *Clay Minerals*. 2005. V. 40(04). P. 383–426.
15. *Zhao Y., Abdullayev E., Vasiliev A., Lvov Y.* Halloysite nanotubule clay for efficient water purification // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. V. 406. P. 121–129.
16. *Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R.* Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced Materials*. 2015. V. 28(6). P. 1227–1250.
17. *Olga Yu. Golubeva, Yulia A. Alikina, Elena Yu. Brazovskaya, Valery L. Ugolkov.* Peculiarities of the 5-fluorouracil adsorption on porous aluminosilicates with different morphologies // *Applied Clay Science*. 2020. V. 184. 105401.
18. *Филиппова В.А., Лысенкова А.В., Игнатенко В.А., Довнар А.К.* Сравнительная характеристика адсорбционных свойств энтеросорбентов // *Проблемы здоровья и экологии*. 2016. Т. 47. № 1. С. 41–46.