

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА
РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ© 2021 г. Ю. А. Аликина¹, *, Т. В. Хамова¹, О. Ю. Голубева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 05.02.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Впервые исследована зависимость дзета-потенциала поверхности от pH среды синтезированных в гидротермальных условиях гидросиликатов подгруппы каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) со сферической, губчатой и пластинчатой морфологиями частиц. Показано, что все синтезированные образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного (в щелочной и нейтральной средах) на положительный (в кислой среде), при этом наиболее ярко эффект проявляется в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией, для которых ζ -потенциал поверхности изменяется от -39.9 до 13.5 мВ в диапазоне значений pH от 10 до 2 соответственно.

Ключевые слова: алюмосиликаты, дзета-потенциал, гидротермальный синтез, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, наногубки

DOI: 10.31857/S0132665121040028

Гидросиликаты группы каолинита относятся к слоистым силикатам, характеризующимся двухэтажным строением, содержащим слои, сформированные октаэдрическими и тетраэдрическими сетками. Минералы группы каолинита интересны тем, что могут формировать различные морфологии. Известно, что галлуазит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) может образовывать до 10 различных морфологий – трубки, сферы, волокна, цилиндры и др. [1, 2]. Для каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ наиболее характерна пластинчатая морфология, в некоторых случаях возможно образование сферических частиц [3]. Эти минералы, имея одинаковый химический состав, могут значительно отличаться по свойствам. Природные минералы представляют собой смесь частиц различной морфологии, что приводит к затруднениям, связанным с изучением свойств алюмосиликатов с определенной морфологией частиц.

В условиях направленного гидротермального синтеза были получены алюмосиликаты со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологиями частиц (рис. 1) [4]. Исследования сорбционной способности образцов по отношению к катионным и анионным красителям показали ее зависимость от морфологии образцов [5]. Исследование особенностей изменения ζ -потенциала поверхности образцов с различной морфологией представляет как научный, так и практический интерес с целью изучения корреляции сорбционной емкости образцов со свойствами их поверхности.

Данная работа является продолжением исследования свойств полученных ранее алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии в гидротермальных усло-

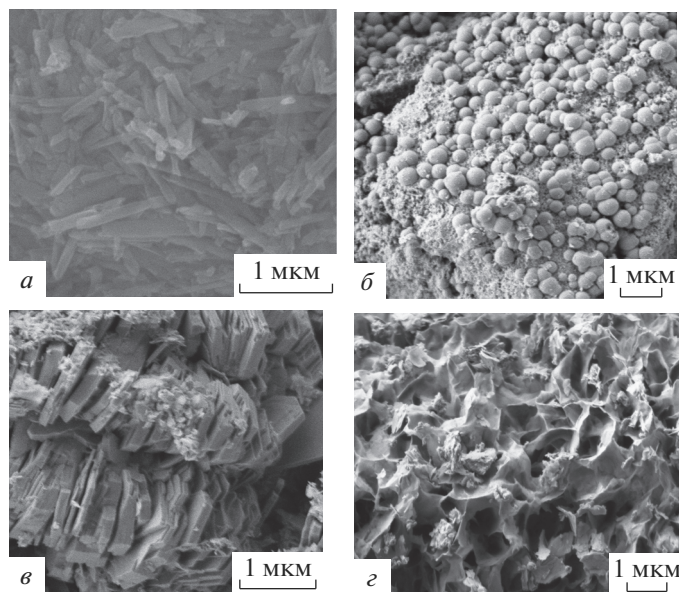


Рис. 1. Микрофотографии: природный нанотрубчатый галлаузит (*а*), синтетический алюмосиликат со сферической морфологией частиц (*б*), синтетический алюмосиликат с пластинчатой морфологией частиц (*в*), синтетический алюмосиликат с губчатой морфологией частиц (*г*).

виях [4]. Определение ζ -потенциала дает возможность оценить сорбционное поведение сорбентов по отношению к адсорбатам различной природы.

Морфологию образцов исследовали 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 высаживались непосредственно на проводящий углеродный скотч без дополнительной обработки.

ζ -потенциал образцов определяли с использованием анализатора размеров частиц и ζ -потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Предварительно готовили суспензию, диспергируя 50 мг образца в 20 мл деионизированной воды. Полученную суспензию подвергли ультразвуковой обработке низкой мощности (50 Вт) в течение 2 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 10, используя растворы HCl (“х. ч.”) и NaOH (50% водный раствор). Величину pH измеряли при помощи цифрового pH-метра МЕГЕОН РН 17206, точность измерений составляет ± 0.1 pH.

На рис. 2 приведены результаты исследования зависимости ζ -потенциала от pH для синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии, и их сравнение с образцом природного галлаузита с нанотрубчатой морфологией. Синтезированные образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного на положительный по мере уменьшения значений pH среды от 10 до 2. Наиболее ярко данный эффект представлен в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц (ζ -потенциал меняется от -39.97 до 13.52 мВ). Природные нанотрубки галлаузита имеют отрицательный

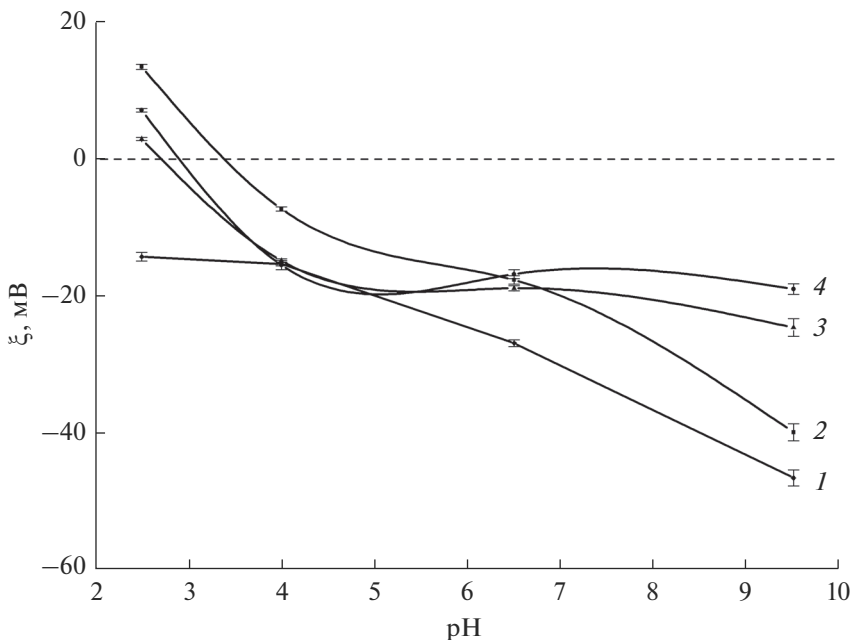


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала от pH среды для алюмосиликатов: 1 – природный нанотрубчатый галлузит, 2 – синтетический алюмосиликат с губчатой морфологией частиц, 3 – синтетический алюмосиликат с пластинчатой морфологией частиц, 4 – синтетический алюмосиликат со сферической морфологией частиц.

заряд поверхности на всем исследованном диапазоне pH, при этом отрицательный ζ -потенциал поверхности в щелочной среде у образцов нанотрубок в два раза превышает отрицательный ζ -потенциал поверхности образцов со сферической и пластинчатой морфологиями. Это свидетельствует о высоком сорбционном потенциале частиц с данной морфологией в отношении положительно заряженных ионов в водных растворах с нейтральными и щелочными значениями pH.

Образцы с наногубчатой морфологией характеризуются значительными отрицательными значениями ζ -потенциала поверхности в щелочной среде (-40 мВ при pH 10) и высокими положительными его значениями в средах с низкими значениями pH (12 мВ при pH 2). Такое поведение ζ -потенциала поверхности частиц с данной морфологией позволяет сделать вывод о значительных перспективах использования частиц алюмосиликатов с наногубчатой морфологией в качестве универсальных сорбентов разно-заряженных ионов, и в качестве матриц лекарственных препаратов, существующих в водных растворах в форме анионов, и которые большинство алюмосиликатов, обычно имеющих отрицательный заряд поверхности [6–8], сорбируют не эффективно.

Приведенные результаты показывают перспективность применения синтетических алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц в качестве сорбентов разно-заряженных ионов и лекарственных веществ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng Y., Thill A., Bergaya F. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite. Amsterdam: Elsevier, 2016. 778 p.

2. 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.
3. Lázaro B.B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance // *Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Nat. Zaragoza*. 2015. P. 7–38.
4. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 199. 105879.
5. Аликина Ю.А., Калашникова Т.А., Голубева О.Ю. Сорбционная способность синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии // *Физ. и хим. стекла*. 2021. Т. 47. № 1. С. 1–10.
6. Chorom M., Rengasamy P. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type // *European Journal of Soil Science*. 1995. V. 46. P. 657–665.
7. Au P., Leong Y. Surface chemistry and rheology of slurries of kaolinite and montmorillonite from different sources // *KONA Powder and Particle J.* 2016. № 33. P. 17–32.
8. Liu X., Mäki-Arvela P., Aho A., Vajglova Z., Gun'ko V.M., Heinmaa I., Kumar N., Eränen K., Salmi T., Murzin D.Y. Zeta Potential of Beta Zeolites: Influence of Structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration // *Molecules*. 2018. V. 23. P. 946–960.
9. 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. 105401.