

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА

© 2022 г. Ю. А. Аликина¹, *, Е. Ю. Бразовская¹, Н. М. Василенко¹, О. Ю. Голубева¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: morozowa_u_a@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов со значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2 проведено изучение функционального состава поверхности пористых силикатных сорбентов различной морфологии и химического состава. В качестве объектов исследования были использованы синтетические силикаты, полученные в гидротермальных условиях (слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологиями, каркасные алюмосиликаты (цеолит Beta)), и природный нанотрубчатый галлуазит. Проведено сравнение свойств исследуемых образцов с характеристиками широко используемого сорбента – активированного угля. Анализ функционального состава поверхности показал потенциальную возможность применения пористых алюмосиликатов в качестве альтернативных медицинских сорбентов, в том числе в качестве селективных гемосорбентов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, активные центры, гидротермальный синтез, монтмориллонит, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, наногубки

DOI: 10.31857/S0132665122040023

Пористые алюмосиликаты отличаются разнообразием структур и могут обладать уникальными сорбционными характеристиками, определяющимися их строением, химическим составом и морфологией частиц [1–3]. Использование уникальных свойств таких объектов может позволить решить целый ряд задач медицины, связанных с сорбционными процессами, в частности решить задачу разработки эффективных гемосорбентов. На настоящий момент ни один из представленных на рынке гемосорбентов не отвечает полностью всем требованиям, предъявляемым к таким материалам, а именно – сорбент должен обладать высокой сорбционной емкостью по отношению к токсинам и метаболитам, селективностью и выдерживать определенные методы стерилизации без потери основных свойств, обладать относительно низкой стоимостью [4, 5].

Указанная проблема может быть успешно решена при использовании синтетических алюмосиликатов с заданными характеристиками, обладающих высокими сорбционными свойствами и гемосовместимостью за счет отсутствия в них примесных фаз, контролируемым химическим и дисперсионным составом, свойствами поверхности, а также определенной морфологией частиц и заданной пористостью в широ-

ком диапазоне (от нано- до макро- и мезопор), позволяющей осуществлять адсорбцию биологических молекул и метаболитов разного размера.

Авторами ранее были разработаны подходы к получению целой линейки пористых алюмосиликатов с различной морфологией – каркасных алюмосиликатов (цеолиты различных структур), слоистых силикатов различного химического состава, а также алюмосиликатов со сферической, нанотрубчатой и наногубчатой морфологиями [2, 3, 6–8], которые могут рассматриваться в качестве эффективных медицинских сорбентов.

Сорбционная способность материалов в значительной мере определяется различного рода взаимодействиями сорбат–сорбент [9, 10]. Согласно современным представлениям [11], поверхность адсорбентов бифункциональна и представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Их сила и концентрация зависят от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей, других факторов, и определяют сорбционную и реакционную способность поверхности [12].

Кислотно-основные свойства различных материалов давно и интенсивно изучаются, главным образом в связи с их адсорбционными и каталитическими свойствами [13–16]. В частности, кислотно-основной характер активных центров на поверхности оксидных минералов во многом определяет их поведение в природной среде, взаимодействие с поровым раствором и является причиной образования геохимических барьеров [17, 18].

Значительное внимание к изучению кислотно-основных свойств поверхности уделяют исследователи, работающие в области синтеза цеолитов и катализаторов на их основе. Это обусловлено тем, что кислотность цеолитов, природа кислотных центров и распределение их по силе оказывают существенное влияние на каталитические характеристики цеолитосодержащих катализаторов. Изучению связи между распределением кислотно-основных центров на поверхности цеолитов и других пористых алюмосиликатов с их сорбционными характеристиками внимание практически не уделялось. Так, в работе [19] обнаружена зависимость сорбционной емкости образцов (на примере тиамина гидрохлорида) от свойств поверхности цеолитов, а именно от концентрации льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) с рКа 14.2. Зависимости сорбционной способности образцов от их пористо-текстурных обнаружено не было.

Таким образом, можно констатировать, что синтетические пористые алюмосиликаты могут быть рассмотрены как альтернатива другим сорбентам медицинского назначения, в частности – активированным углям. При этом распределение активных центров на их поверхности еще мало изучено.

В условиях направленного гидротермального синтеза были получены пористые алюмосиликаты разнообразных структур с заданными свойствами – определенным фазовым и химическим составом, размером частиц и морфологией, пористо-текстурными и сорбционными характеристиками. В частности, были получены образцы слоистых силикатов со структурой монтмориллонита, цеолиты Beta, и слоистые силикаты подгруппы каолинита с различной морфологией частиц – пластинчатой, сферической и наногубчатой. В качестве образца с нанотрубчатой морфологией был использован коммерческий галлуазит (Sigma-Aldrich, США). Все образцы были синтезированы с использованием ранее описанных методик [2, 3, 6]. Цеолит Beta перед исследованием был прокален при 550°C для удаления воды и органического темплата, и переведен в H⁺-форму.

Функциональный состав поверхности полученных композиционных порошков исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями рКа, согласно

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов

Минералогическое название	Химическая формула (по синтезу)	Морфология частиц	Содержание, мас. %			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	П.п.п.
Монтмориллонит (Al0)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	Слои	59.39	0	28.63	11.45
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Сферы	44.74	37.22	0	14.74
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Пластинки	45.84	39.48	0	14.05
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Губки	43.77	36.14	0	15.79
Галлуазит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂ ·nH ₂ O	Трубки	46.22	36.38	0	16.04
Цеолит Beta	Na ₇ [Al ₇ Si ₅₇ O ₁₂₈]·nH ₂ O	Сферы	69.38	8.54	0*	20.09

* Также присутствуют Na₂O и K₂O в количествах 0.3 и 0.2 мас. % соответственно. П.п.п. – потери при прокаливании.

методике, подробно описанной в [20, 21]. Содержание соответствующих центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, соответствующих и максимумам поглощения, с использованием спектрофотометра LEKISS2109UV. В соответствии с [22] индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями рКа селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную электронную пару и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с отщеплением и захватом протона). Далее, по мере увеличения величины рКа индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных (рКа = 0–7, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (рКа = 7–14, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и на льюисовских кислотных центрах (рКа > 14, атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции воды с отщеплением и захватом гидроксила).

Химический анализ образцов на содержание Si, Mg и Al был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремнемолибденового комплекса и методом комплексонометрического титрования. Общее содержание калия и натрия определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

На рис. 1 представлены микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующие морфологию частиц исследуемых образцов. Из рис. 1 видно, что частицы монтмориллонита (рис. 1а) имеют слоистую морфологию частиц, образующих агрегаты, образец цеолита – сферическую (рис. 1б), образцы каолинита получены с преимущественно сферической (рис. 1в), пластинчатой (рис. 1г) и губчатой (рис. 1д). Образец галлуазита представляет собой нанотрубки (рис. 1е).

На рис. 2 представлены результаты исследования центров адсорбции на поверхности алюмосиликатов, а также известного и широко используемого сорбента – активированного угля (DARCO®, Fluka, M = 12.01 г/моль, “ч. д. а.”).

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов позволяет сделать выводы о существовании протонных (бренстедовских) кислотных центров, а также об изменении силы и соотношения между кислотными центрами при изменении химического состава алюмосиликатов и их морфологии. В образцах всех составов присутствуют слабокислые бренстедовские кислотные центры (БКЦ) с рКа 5 и БКЦ с повышенной кислотностью с рКа 2.5. При этом максимальное количество БКЦ с рКа 5 характерно для образца монтмориллонита и каоли-

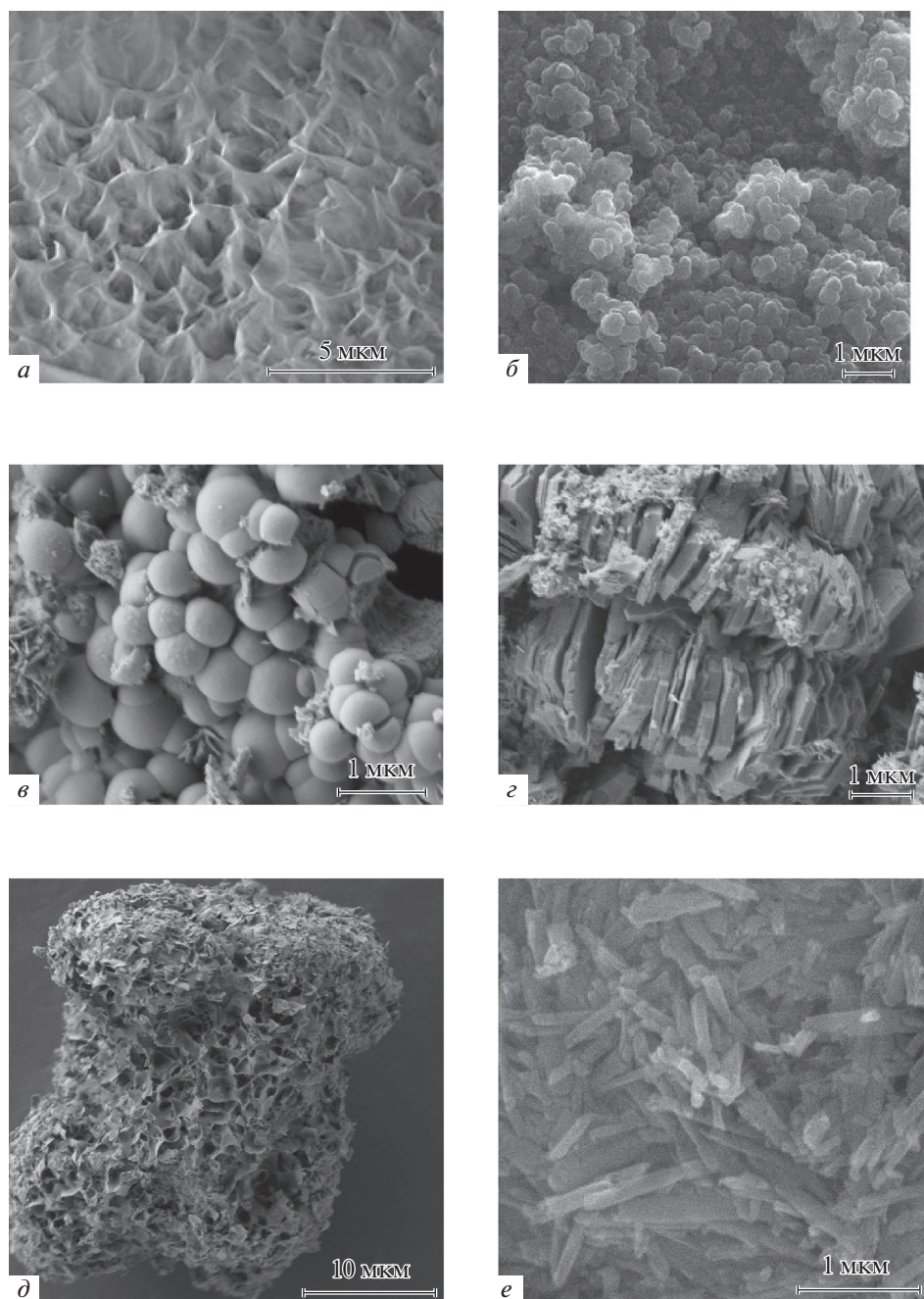


Рис. 1. Результаты исследования морфологии образцов методом СЭМ: монтмориллонит (*a*), цеолит Beta (*б*), каолинит со сферической формой частиц (*в*), каолинит с пластинчатой формой частиц (*з*), каолинит с губчатой морфологией (*д*), коммерческий нанотрубчатый галлузит (*е*).

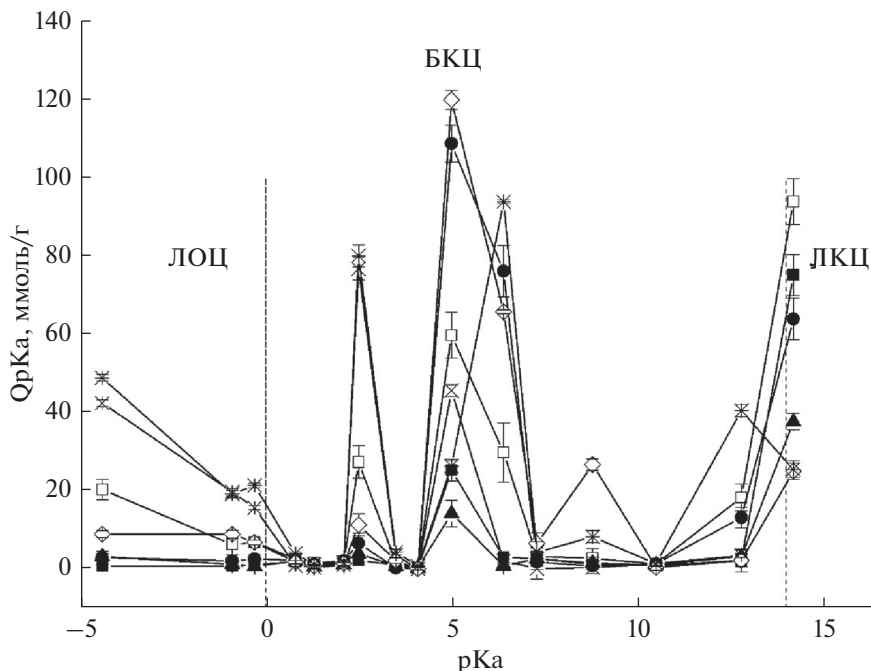


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов: \diamond – монтмориллонит (AlO), \bullet – каолинит со сферической формой частиц, * – уголь, \square – каолинит с пластинчатой формой частиц, \times – цеолит Beta (H^+ -форма), \blacksquare – коммерческий нанотрубчатый галлуазит, \blacktriangle – каолинит с губчатой морфологией частиц.

нита со сферической морфологией частиц. Наименьшее их количество наблюдается для образца каолинита с наногубчатой морфологией. Для всех образцов характерно присутствие люисовских основных центров (ЛОЦ) с рКа -4 . При этом для образца цеолита количество таких центров максимальное, несколько меньше – у образца каолинита с пластинчатой морфологией, а затем – у образца монтмориллонита. У остальных образцов содержание ЛОЦ с рКа -4 достаточно низкое. Образец каолинита с пластинчатой морфологией частиц характеризуется также значительным содержанием ЛКЦ с рКа 14.

Сопоставление полученных данных с результатами химического анализа образцов и исследованием морфологии их частиц, позволяет заключить, что и химический состав, и морфология оказывают влияние на распределение активных центров на поверхности силикатных сорбентов. Так, исследуемый в работе образец монтмориллонита, не содержащий в своем составе алюминий, но содержащий оксид магния, характеризуется наибольшим среди всех образцов количеством БКЦ с рКа 5 и 2.5. Образцы одного химического состава, но с разной морфологией частиц, такие как каолинит со сферической, пластинчатой и губчатой морфологиями, а также нанотрубчатый галлуазит имеют различный функциональный состав активных центров на их поверхности, что, возможно, связано с различной доступностью этих центров, определяемой морфологией. Так, наибольшее количество БКЦ с рКа 5 в данной серии образцов характерно для образца со сферической формой частиц. Образец с пластинчатой морфологией имеет наибольшее количество ЛКЦ с рКа 14.2. Образец с нанотруб-

чатой морфологией в целом имеет наименьшее количество активных центров, но количество ЛКЦ с рКа 14.2 у данного образца значительное. Это достаточно интересный результат, так как ранее [19] было показано, что сорбционная емкость по тиамину гидроклориду цеолитов Beta растет по мере увеличения концентрации льюисовских кислотных центров с рКа = 14.2 на поверхности цеолитов Beta. Таким образом, знание функционального состава поверхности исследуемых сорбентов позволит осуществлять целенаправленный подбор химического состава и морфологии образцов для решения конкретной задачи.

Сравнение функционального состава поверхности исследуемых образцов с активированным углем показывает, что силикаты имеют больше активных центров как в плане их количества, так и в плане их разнообразия. Это свидетельствует о потенциале использования силикатных сорбентов в качестве эффективных селективных гемо- и лимфосорбентов, а также других сорбентов медицинского и функционального назначения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00227, <https://rscf.ru/project/22-23-00227/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G.* Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier. 2013. P. 21–81.
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. *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.
4. *Лопухин Ю.М.* Гемосорбция. 2 изд. М.: Медицина, 1985. 288 с.
5. *Суровикин В.Ф., Пьянова Л.Г., Лузянина Л.С.* Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов // *Российский химический журнал*. 2007. № 5. С. 159–165.
6. *Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.* Optimization of the Beta Zeolite Synthesis Method // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. V. 47. № 6. P. 726–730.
7. *Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.
8. *Golubeva O.Y., Ul'yanova N.Y., Yakovlev A.V.* Synthesis of zeolite with paulingite structure // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. V. 41. № 4. P. 413–416.
9. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
10. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Координац. химия*. 2002. Т. 28. № 10. С. 783–800.
11. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
12. *Слижов Ю.Г., Матвеева Т.Н., Минакова Т.С.* Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 3. С. 534–538.
13. *Davis J.A., James R.O., Leckie J.O.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // *J. Colloid and Interface Sci.* 1978. V. 61. № 3. P. 480–489.
14. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* Исследование кислотно-основных свойств суспензии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом рК-спектроскопии // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 6. 831 с.
15. *Ryazanov M.A., Dudkin B.N.* Acid-base properties of the surface of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspension // *Rus. Journal of Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. № 13. P. 2318.
16. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
17. *Юшкин Н.П.* Минеральный мир и биосфера: минеральный организмобиоз, биоминеральные взаимодействия, коэволюция // *Матер. IV Международного семинара “Минералогия и жизнь: Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров”*. Сыктывкар. Геопринт. 2007. С. 5.

18. *Рязанов М.А.* Кислотно-основные свойства поверхности оксидный металлов // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. Выпуск 2. № 6. С. 25–29.
19. *Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.* Study of the effect of isomorphic substitutions in the framework of zeolites with a Beta structure on their porosity and sorption characteristics // Glass Phys. Chem. 2017. T. 43. № 4. P. 357–362.
20. *Zakharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Myakin S.V.* Evolution of donor-acceptor centers // Kondens. Sredy Mezhfaz. Granitsy. 2011. V. 13. № 1. P. 56–62.
21. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016. 276 с.
22. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972. 535 с.