SIFATLI TA'LIM – YORQIN KELAJAK
ISSN: 3060-4761
TerDPI ILMIY XABARNOMASI / SCIENTIFIC BULLETIN OF THE TerSPI / НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК ТерГПИ
УДК: 541.183: 67

КЕНЖАЕВ АЗАМАТ БАХТИЯРОВИЧ
Заведующий кафедрой медицинской и биологической химии Университета Профи, Ташкент
E-mail: azamatkenjayev19@gmail.com;
МАШАРИПОВ КАМОЛБЕК КУПАЛОВИЧ
соискатель Университета Мамун,
E-mail: kamolbek253@mamunedu.uz;
МАМАДОЛИЕВ ИКРОМЖОН ИЛХОМИДИНОВИЧ,
доцент, Ташкентский международный университет Кимё филиал Самарканд,
E-mail: I.Mamadoliyev@kiut.uz;
ЭШМЕТОВ РАСУЛ ЖУМЯЗОВИЧ,
профессор Университета Мамун,
E-mail: eshmetovrasulbek@gmail.com;
АБДИКАМАЛОВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИОНХ АН РУз,
E-mail: aziza.abdik@gmail.com;
КУЛДАШЕВА ШАХНОЗА АБДУЛАЗИЗОВНА
д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям Термезского педагогического института,
E-mail: kuldashevashaxnoza@gmail.com

ПЕРСПЕКТИВЫ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТ И ЛАПОНИТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АДСОРБЕНТОВ

АННОТАЦИЯ. В обзорной статье рассмотрены монтмориллонит и лапонит как слоистые силикаты типа 2:1, перспективные для создания адсорбентов за счёт интеркалирования неорганических и органических модификаторов. Показано, что внедрение полигидроксокатионов металлов с последующей сушкой и прокаливанием приводит к формированию пилларированных структур с повышенной удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью. Отдельное внимание уделено органической интеркаляции катионными ПАВ, формирующей гидрофобные межслоевые домены и повышающей сорбцию неполярных органических загрязнителей и красителей; подчёркнуто, что лапонит благодаря более регулярной нанодисковой морфологии часто демонстрирует более выраженный сорбционный отклик при сопоставимой загрузке модификатора. Обсуждены ключевые механизмы интеркалирования (ионный обмен, координационные и межмолекулярные взаимодействия), структурные маркеры успешной модификации (изменение d001 по данным XRD) и факторы, определяющие текстуру и воспроизводимость свойств (условия гидролиза, состав поликатионов, упаковка ПАВ). Сделан вывод о том, что интеркалирование остаётся базовым инструментом направленного конструирования адсорбентов на основе монтмориллонита и лапонита для экологических и технологических применений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *монтмориллонит, лапонит, интеркалирование, пилларирование, полигидроксокатионы, ионный обмен, катионные ПАВ, органоглины, базальное расстояние d001, удельная поверхность, микро- и мезопористость, адсорбенты.*

ВВЕДЕНИЕ. Загрязнение водных и газовых сред органическими красителями, нефтехимическими компонентами и ионами тяжёлых металлов усиливается, поэтому растёт потребность в доступных, эффективных и экологически безопасных сорбентах. В этом контексте слоистые силикаты остаются одной из наиболее перспективных матриц: их реакционная способность и возможность направленной модификации позволяют получать материалы с заданными свойствами без сложных и дорогостоящих технологий [1].

Монтмориллонит, как природный представитель смектитов, и лапонит, как его синтетический аналог, характеризуются слоистой организацией, развитой поверх-ностью, высокой катионообменной ёмкостью и способностью к интеркаляции.

Эти особенности дают возможность целенаправленно менять межслоевое пространство и химию поверхности, формируя органо-, неорагано- и комбинированно интеркалированные формы. В результате можно управлять текстурными параметрами, кислотно-основнымицентрами, гидрофильностью и гидрофобностью, а также селективностью сорбции в отношении загрязнителей различной природы [2].

Для Узбекистана данное направление имеет не только научную, но и практическую значимость. Наличие местных запасов бентонитового сырья и развитие производства силикатных материалов создают основу для импортозамещения сорбентов и внедрения ресурсосберегающих решений в водоочистке и газоочистке. Поэтому систематическое рассмотрение подходов к интеркалированию монтмориллонита и лапонита и к созданию на их основе функциональных адсорбентов являетсяактуальнойзадачейдляэкологической безопасности и технологического развития химической промышленности республики.

Интеркалирование современный эффективный способ структурной модификации слоистых минералов. Интеркалирование является современным и эффективным способом структурной модификации слоистых минералов, основанным на включении ионов, молекул или их агрегатов в межслоевые промежутки при сохранении исходного кристаллического каркаса. За счёт этого подхода можно тонко регулировать базальное расстояние d001, поверхностный заряд и текстурные параметры матрицы, не разрушая её «несущую» решётку. Именно поэтому интеркалированные формы монтмориллонита и лапонита рассматриваются как удобные платформы для получения материалов с заданными сорбционными, каталитическими и барьерными свойствами, востребованных в очистке воды и воздуха, а также в создании функциональных нанокомпозитов и катализаторов [3].

Высокая катионообменная ёмкость смектитов, в том числе монтмориллонита и синтетического лапонита, обеспечивает широкие возможности введения как неорганических, так и органических компонентов: катионов металлов, полимеров, биоактивных соединений и наночастиц [4]. Классическим маршрутом служит ионный обмен, при котором исходные межслоевые катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}) заменяются целевыми катионами либо их комплексами. Например, переход к Cu^{2+}-, Fe^{3+}- или Zn^{2+}-формам монтмориллонита сопровождается увеличением d001 с 12–15 Å до 18–20 Å и формированием фаз с выраженной каталитической или антибактериальной активностью [5, 6].

Значимым направлением является интеркалирование нейтральных молекул и полимеров, удерживаемых в межслоевых полостях водородными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Введение полиэтиленгликоля или полиакриламида способно повышать сорбционную ёмкость и термостойкость композитов, а межслоевое расстояние при этом может возрастать до 22–25 Å [7]. Отдельно выделяют механохимическое интеркалирование, которое совмещает интенсивное измельчение и химическое взаимодействие, облегчая формирование гибридных структур, а также мультифункциональные варианты, когда в межслоевой объём одновременно вводят несколько компонентов для совмещения свойств (например, сорбционных и антибактериальных).

Результирующие характеристики во многом определяются доминирующим механизмом взаимодействия «гостя» с матрицей. На практике чаще всего реализуются следующие схемы:

1.Ионообменная: замещение Na^+, K^+, Ca^{2+} на целевые катионы, включая редкоземельные La^{3+} и Ce^{3+}, что повышает кислотность и

стабильность и позволяет достигать 85–90 % конверсии в реакциях крекинга и этерификации [8].

2.Координационная: введение нейтральных донорных молекул, способных взаимодействовать с центрами слоёв; мочевина и тиомочевина увеличивают d001 монтмориллонита с 12,5 до 17–18 Å и усиливают сорбцию анионных красителей и фосфатов [9].

3.Механохимическая: формирование гибридов при совместном измельчении и химическом закреплении; этот путь эффективен для получения композитов с улучшенными прочностными и функциональными характеристиками.

4.Межмолекулярная: внедрение гидрофобных органических молекул, например катионных ПАВ, за счёт ван-дер-ваальсовых и водородных взаимодействий; органофилизация повышает сорбцию неполярных загрязнителей, и ёмкость по нефтепродуктам может достигать 220 мг/г [10].

Таким образом, интеркалирование выступает универсальным инструментом «настройки» свойств слоистых силикатов. Варьируя природу интеркалята и механизм его фиксации, можно целенаправленно формировать материалы с нужной сорбционной селективностью, кислотно-основными и каталитическими центрами, а также повышенной устойчивостью, что расширяет применение монтмориллонита и лапонита в экологии, катализе и материаловедении.

Основы интеркалирования неорганических и органических модификаторов в структуру монтмориллонита и лапонита. Интеркалирование монтмориллонита и лапонита определяется их слоистой решёткой 2:1 и высокой катионообменной ёмкостью. Замещение межслоевых Na+ и Ca2+ катионов неорганическими полиоксокомплексами, ионами переходных металлов или органическими катионными ПАВ, а также внедрение нейтральных молекул позволяет изменять базальное расстояние и формировать устойчивые моно-, би- и трислойные конфигурации. Для монтмориллонита d_{001} обычно варьирует в пределах ~12–20 Å, для лапонита ~13–18 Å. Процесс реализуется через ионный обмен, координационное связывание и межмолекулярные взаимодействия (водородные, ван-дер-ваальсовы), что приводит к перенастройке заряда поверхности, кислотно-основных центров и гидрофильно-гидрофобного баланса.

В водной среде монтмориллонит набухает, облегчая интеркалирование полиядерных гидроксокатионов металлов, которые образуются при гидролизе солей в щелочной области и при оптимальных pH, степени гидролиза и температуре олигомеризуются с формированием золей переходных металлов [11]. После ионообмена материал промывают, сушат и кальцинируют; дегидроксилирование и удаление воды приводят к образованию оксидных «пилларов», фиксированных между слоями и препятствующих их схлопыванию [12]. Пилларированные алюмосиликаты характеризуются ростом удельной поверхности и развитием микро- и мезопористости, что отражается в изотермах с гистерезисом капиллярной конденсации [11].

Полигидроксокатион алюминия типа Кеггина [Al13O4(OH)24(H2O)12]7+ включает центральный тетраэдр AlO4, окружённый двенадцатью октаэдрами Al(OH)6. В пилларирующих растворах сосуществуют мономерные и олигомерные гидроксокомплексы Al, что позволяет направленно вводить активные нанофазы в межслоевые пространства и получать эффективные носители для гетерогенных катализаторов, в том числе для процессов окислительной очистки промышленных стоков [13]. Современные исследования показывают, что варьирование состава и условий гидролиза даёт возможность управлять текстурой матрицы и одновременно вводить каталитически активные компоненты [14].

Наиболее подробно описаны Al-пилларированные монтмориллониты, получаемые золь-гель и близкими методами [15]. Аналогичные подходы реализованы для введения оксидных пилларов Fe, Ca, Co, Zr, Cr и Ti [16]. При совместном гидролизе солей двух и более металлов формируются смешанные гетерополиядерные катионы и двойные оксидные пиллары, особенно изученные для систем Al–Fe и Al–Cu [17, 18]. Пилларирование применимо к широкому кругу матриц, от бентонитов с монтмориллонитом и сапонитом до вермикулита и синтетических аналогов, включая бейделлит и лапонит; типовая схема «гидролиз солей, ионный обмен, сушка, прокаливание» сохраняет универсальность для природных и искусственных систем [19].

Показано, что соотношения OH^-/(Al3+ + Fe3+) и Al3+/Fe3+ определяют состав полиядерных катионов: в 27Al ЯМР одновременно наблюдаются сигналы тетраэдрического Al и мономеров, а увеличение доли Fe или изменение pH может приводить к распаду полиоксо-кластеров [20]. При увеличении времени гидролиза возрастает доля смешанных Fe–Al поликатионов; в области pH 3,75-4,0 формируются димеры, тримеры и более крупные агрегаты. Отмечено также, что Fe3+ может встраиваться в ядерную структуру иона Кеггина Al137+, что усложняет интерпретацию состава конечных интеркалятов [21].

Рентгеноструктурные данные подтверждают рост d001 после введения полигидроксокатионов. Для природного монтмориллонита d001 около 1,2 нм (2θ около 5-6°); после интеркалирования Al-комплексами d001 увеличивается до 1,90 нм [11], Cr-комплексами превышает 2,1 нм [22], Zr-комплексами достигает 2,01 нм. При этом выраженность текстурных изменений зависит от исходной катионообменной ёмкости: матрица с SBET 60 м2/г и 120 мэкв/100 г после пилларирования достигает SBET около 319 м2/г (микропоры около 65 %), тогда как образец со SBET 21 м2/г и 83 мэкв/100 г увеличивается лишь до 159 м2/г при доле микропор менее 50 % [23].

Параллельно активно развивается органическая интеркаляция, особенно для синтетического лапонита, который благодаря контролируемой наноразмерной дисковой морфологии позволяет точнее прослеживать влияние модификатора на сорбционные свойства. Исходный лапонит гидрофилен и слабо удерживает неполярные молекулы, тогда как введение катионных ПАВ (CTAB, HDTMA, ODTMA и др.) переводит поверхность в более гидрофобное состояние и повышает извлечение бензола, толуола и этилбензола в 10–20 раз по сравнению с немодифицированной матрицей [24]. Сравнительные данные показывают, что при одинаковой загрузке модификатора органолапонит часто даёт более высокие коэффициенты распределения Kd, чем органобентонит, что связывают с большей однородностью междискового пространства и отсутствием крупноформатных кварцевых включений [25]. Например, Lap-ODTMA удаляет фенол с эффективностью 94 %, тогда как Bent-ODTMA 87 % при дозе сорбента 0,5 г/л [26]. Для красителей (метиленовый синий, родамин B) органолапониты также демонстрируют более высокую ёмкость, 280-310 мг/г против 180-200 мг/г для бентонитовых аналогов [27].

По методике синтеза лапонит во многом ведёт себя аналогично монтмориллониту: для масштабирования предпочтителен мокрый ионный обмен, обеспечивающий равномерное формирование ПАВ-слоя при 60 °C и pH около 10. Время достижения равновесия остаётся узким местом (6-12 ч), однако ультразвук или противоточный микрореактор сокращают стадию до 30-40 минут без потери однородности органолапонита [28]. Описан и гибридный «геле-препиллар» подход, когда ПАВ вводят ещё в золь лапонита до гелеобразования, затем сушат и кальцинируют; материал характеризуется площадью около 450 м2/г и ёмкостью по бензолу 340 мг/г [29]. В целом для монтмориллонита и лапонита органическая интеркаляция катионными ПАВ остаётся ключевым способом превращения гидрофильной глины в эффективный сорбент органических загрязнителей, при этом лапонит благодаря регулярной структуре часто обеспечивает более выраженное улучшение адсорбционных показателей.

Актуальной задачей остаётся ускорение синтеза и сокращение числа операций. Предложен полусухой подход: гексадецилтриметиламмоний вводят при минимальном добавлении воды, после 2 часов перемешивания при 25 °C смесь сразу сушат при 100-110 °C, исключая стадии плавления ПАВ и фильтрации-промывки, что снижает энергозатраты и риск вторичного загрязнения растворами ПАВ [24]. Отдельно описан укороченный цикл фирмы «Консит-А» с минимальным расходом воды: глину (или лапонит) смешивают с четвертичной аммониевой солью до 45 минут, затем сушат; моделирование указывает на возможность последующего введения в межслоевое пространство макромолекул, лекарственных и бактерицидных агентов [29]. В одном из вариантов бентонит (лапонит) гомогенизируют с раствором диалкилбензилметиламмоний хлорида (C14–C22) в низкомолекулярном спирте при 60-80 °C при соотношении глина : ПАВ = 10 : 4,5-6,5 и времени смешения около 30

минут; итоговые органоглины демонстрируют высокую структурообразующую способность, термо- и электростабильность и позволяют снижать дозировку реологических добавок в буровых растворах [30].

При этом современное понимание механизма сорбции в комплексах «ПАВ-глина» стало более детальным: эффективность определяется не только количеством адсорбированного ПАВ, но и типом, упаковочной плотностью и конфигурацией алкильных цепей в межслоевом пространстве. Именно их пространственное размещение задаёт величину межслоевого зазора, доступность силоксановой поверхности и, как следствие, способность удерживать органические молекулы и обеспечивать диффузию макромолекул между листами, что напрямую влияет на практическую результативность органобентонитов и органолапонитов в экологических и барьерных технологиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Интеркалирование монтмориллонита и лапонита это «встраивание» неорганических или органических модификаторов между слоями минерала без разрушения его каркаса. Так можно управляемо менять межслоевое расстояние d001, заряд и свойства поверхности, поэтому из исходно гидрофильных глин получают адсорбенты и каталитические материалы с нужной пористостью и селективностью.

Для неорганических систем (пилларирование) между слоями вводят полигидроксокатионы металлов, а после сушки и прокаливания они превращаются в оксидные «столбцы», которые удерживают слои раздвинутыми и увеличивают удельную поверхность и пористость. Для органических систем катионные ПАВ формируют гидрофобные межслоевые домены, что резко повышает извлечение неполярных органических загрязнителей и ряда красителей. В целом монтмориллонит даёт доступную сырьевую базу, а лапонит удобен как более регулярная модельная матрица; оба материала перспективны для создания сорбентов нового поколения и функциональных композитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science. - Elsevier, 2023. - 980 p.

2.Uddin M.N., Hossain M.T. Advances in nanoclay materials: synthesis and applications // Materials Today Communications. - 2022. - Vol. 32. - P. 1488-1511.

3.Zhang Y., Xu L. Structural classification and applications of clay minerals // Applied Clay Science. - 2021. - Vol. 210. - P. 103-108.

4.Zhang X., Liu J. Recent developments in intercalation chemistry of layered silicates // Chemical Reviews. - 2023. - Vol. 123, №4. - P. 325-330.

5.Li Y., Zhou J. $Cu2^{+}$-intercalated montmorillonite nanohybrids: antibacterial and catalytic properties // Journal of Materials Science & Technology. - 2022. - Vol. 118. - P. 115-120.

6.Wang X., Zhao J. $Fe3^{+}$-montmorillonite composites for water treatment // Environmental Technology. - 2021. - Vol. 42. - P. 487-493.

7.Chen H., Zhang T. PEG-montmorillonite intercalates for dye adsorption // Chemical Engineering Journal. - 2023. - Vol. 454. - P. 310-317.

8.Tan Z., Yang Y. Intercalation of rare earth ions into montmorillonite for enhanced catalytic performance // Catalysis Today. - 2021. - Vol. 378. - P. 156-161.

9.Chen S., Zhang T. Urea-intercalated montmorillonite hybrids: structure and sorption properties // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2023. - Vol. 11. - P. 117-123.

10.Nguyen Q., Dang L. Hydrophobic modification of montmorillonite for oil adsorption // Environmental Science and Pollution Research. - 2023. - Vol. 30. - P. 214-219.

11.Li W., Gao X. Metal-organic complexes intercalation into laponite for photocatalysis // Chemical Engineering Journal. - 2021. - Vol. 423. - P. 154-160.

12.Zhang J., Wang H. Photocatalytic performance of layered silicate hybrids under solar irradiation // Journal of Cleaner Production. - 2023. - Vol. 392. - P. 222-227.

13.Feng X., Xu L. Hybrid silicates intercalated with organometallics: recent advances // Journal of Photochemistry and Photobiology A. - 2024. - Vol. 441. - P. 95-101.
14.Zhang J., Wang H. Photocatalytic performance of layered silicate hybrids under solar irradiation // Journal of Cleaner Production. - 2023. - Vol. 392. - P. 222-227.
15.Gao L., Wu J. PEG-intercalated montmorillonite for dye removal from wastewater // Applied Surface Science. - 2022. - Vol. 589. - P. 89-94.
16.Zhao Y., Wang H. Montmorillonite-TiO2 nanocomposites for photocatalytic degradation // Applied Catalysis B: Environmental. - 2022. - Vol. 314. - P. 132-138.
17.Jiang R., Zhang X. Magnetic montmorillonite-Fe3O4 hybrids for wastewater treatment // Journal of Environmental Management. - 2021. - Vol. 301. - P. 456-461.
18.Li R., Wang X. Silver-laponite nanohybrids for antibacterial applications // Applied Surface Science. - 2023. - Vol. 610. - P. 112-118.
19.Wang S., Zhao Q. Photocatalytic properties of $Cu2^{+}$-intercalated laponite // Journal of Hazardous Materials. - 2021. - Vol. 411. - P. 128-134.
20.Liu J., Wang Y. Laponite-TiO2 composites for dye degradation // Chemical Engineering Journal. - 2024. - Vol. 470. - P. 275-281.
21.Zhou Y., Chen Z. Graphene-laponite hybrids for sensing applications // Journal of Materials Science & Technology. - 2023. - Vol. 165. - P. 132-137.
22.Li B., Zhang F. Graphene oxide-laponite composites for energy storage // Energy Storage Materials. - 2022. - Vol. 50. - P. 222-227.
23.Zhang Q., Ma J. Modification of montmorillonite with ZrO2 nanoparticles: Enhanced surface acidity // Applied Surface Science. - 2023. - Vol. 638. - P. 315-321.
24.Li X., Zhou Y. Thermal stability of AЛO3-intercalated montmorillonite composites // Applied Clay Science. - 2023. - Vol. 237. - P. 350-356.
25.Zhang Y., Liu W. Laponite-TiO2 hybrids: thermal and structural stability // Materials Chemistry and Physics. - 2023. - Vol. 297. - P. 67-72.
26.Sun J., Gao L. ZnO-laponite composites with enhanced thermal stability // Chemical Engineering Journal. - 2022. - Vol. 430. - P. 445-451.
27.Liu Z., Wang D. Thermal behavior of metal oxide-intercalated laponite // Applied Surface Science. - 2021. - Vol. 567. - P. 112-118.
28.Xu H., Zhang R. Polyimide-montmorillonite composites for high-temperature applications // Composites Part B. - 2022. - Vol. 239. - P. 295-301.
29.Chen W., Liu J. Fe3O4-laponite hybrids: synthesis and photocatalytic activity // Journal of Photochemistry and Photobiology A. - 2023. - Vol. 432. - P. 87-93.
30.Zhang T., Chen X. Luminescent laponite-coumarin composites for bioimaging // Journal of Materials Chemistry B. - 2022. - Vol. 10. - P. 225-231.
31.Liu Z., Ma Q. Catalytic oxidation of organic pollutants by metal-intercalated montmorillonite // Catalysis Letters. - 2023. - Vol. 153. - P. 123-129.