

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Al₃₀-ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, А.Е. Погонин

Михаил Федорович Бутман (ORCID 0000-0001-6575-6958), Николай Львович Овчинников (ORCID 0000-0003-1392-5996), Надежда Федоровна Косенко (ORCID 0000-0001-8806-7530), Наталья Владимировна Филатова (ORCID 0000-0001-7552-3496)*, Александр Евгеньевич Погонин (ORCID 0000-0002-5389-6109)

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, nfkosenko@gmail.com, zyanata@mail.ru*, pogonin@isuct.ru

За последнее десятилетие на кафедре технологии керамики и электрохимических производств проводятся исследования, связанные с получением новых видов тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Одно из перспективных направлений сфокусировано на модификации природных глинистых минералов с целью усиления их сорбционных, каталитических, электролитических, оптических и других свойств. В данной статье представлены результаты по функционализации пилларных глин. С использованием «гигантских» поликатионов алюминия $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]_{18}^+$ по интеркаляционной методике впервые получен Al₃₀-пилларный монтмориллонит (Al₃₀-РММ), охарактеризованы его структурные и текстурные свойства, изучена функциональность. При идентификации поликатионов Al₃₀ и исследовании физико-химических свойств Al₃₀-РММ в сравнении с ранее известным Al₁₃-РММ и исходным природным монтмориллонитом (Даш-Салахлинское месторождение, Азербайджан) были использованы следующие методы: фотометрия, инфракрасная и флуоресцентная спектроскопия, электронная микроскопия, статистическое рассеяние света, ЯМР-спектроскопия, порометрия, динамическое рассеяние лазерного луча, рентгеновская дифрактометрия, термобариметрический и дифференциально-термический анализ, импедансометрия и высокотемпературная масс-спектрометрия. Изучено влияние предварительной механоактивации алюмосиликатной матрицы на эффективность интеркаляции поликатионов алюминия. Обнаружена аномалия температурной зависимости плотности тока термической эмиссии ионов щелочных металлов с поверхности Al₃₀-РММ, интерпретированная с позиций фазового превращения пилларов. Выявлены закономерности адсорбции на Al₃₀-РММ органических красителей катионного и анионного типов в водных растворах, каротиноидов и жирных кислот в растительном масле, а также гуминовых кислот, для которых в комплексе с Al₃₀-РММ определена детоксицирующая способность по отношению к нефти в воде. Предложен новый метод электролитической модификации монтмориллонита, заключающийся в допировании ионами лития и натрия нанополостей пилларного монтмориллонита. Показано, что гидротермальный согидролиз солей алюминия и церия позволяет синтезировать крупно-размерные полигидроксикомплексы, улучшающие текстурные свойства пилларного монтмориллонита по сравнению с Al₃₀-РММ. В целом, выявленные в работе фундаментальные принципы формирования слоисто-столбчатой структуры могут быть использованы для конструирования инновационных материалов на основе слоистых систем посредством варьирования размеров и химического состава интеркалируемых ионов.

Ключевые слова: монтмориллонит, пилларинг, полигидроксикомплексы алюминия, ионный обмен, интеркаляция

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Погонин А.Е. Получение, свойства и перспективы использования Al₃₀-пилларного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 159–172. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6833j.

For citation:

Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Kosenko N.F., Filatova N.V., Pogonin A.E. Obtaining, properties, and prospects for use of Al₃₀-pillared montmorillonite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 159–172. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6833j.

OBTAINING, PROPERTIES, AND PROSPECTS FOR USE OF Al_{30} -PILLARED MONTMORILLONITE

M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, N.F. Kosenko, N.V. Filatova, A.E. Pogonin

Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958), Nikolay L. Ovchinnikov (ORCID 0000-0003-1392-5996), Nadezhda F. Kosenko (ORCID 0000-0001-8806-7530), Natalya V. Filatova (ORCID 0000-0001-7552-3496)*, Aleksandr E. Pogonin (ORCID 0000-0002-5389-6109)

Department of Ceramics Technology and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, nfkosenko@gmail.com, zyanata@mail.ru*, pogonin@isuct.ru

Over the past decade, the Department of Technology of Ceramics and Electrochemical Production has been conducting research related to the obtaining of new types of refractory non-metallic and silicate materials. One of the promising directions is focused on the modification of natural clay minerals in order to enhance their sorption, catalytic, electrolytic, optical and other properties. This article presents the results on the functionalization of pillared clays. Using the "giant" aluminum polycations $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]_{18}^+$, Al_{30} -pillared montmorillonite (Al_{30} -PMM) was obtained for the first time by the intercalation method, its structural and textural properties were characterized, and its functionality was studied. When identifying Al_{30} polycations and studying the physicochemical properties of Al_{30} -PMM in comparison with the previously known Al_{13} -PMM and the original natural montmorillonite (Dash-Salakhly deposit, Azerbaijan), the following methods were used: photometry, infrared and fluorescence spectroscopy, electron microscopy, static light scattering, NMR spectroscopy, porosimetry, dynamic laser beam scattering, X-ray diffractometry, thermogravimetric and differential thermal analysis, impedancemetry and high-temperature mass spectrometry. The effect of preliminary mechanical activation of the aluminosilicate matrix on the efficiency of intercalation of aluminum polycations has been studied. An anomaly in the temperature dependence of the current density of the thermal emission of alkali metal ions from the Al_{30} -PMM surface was found, interpreted from the point of view of the phase transformation of pillars. The patterns of adsorption on Al_{30} -PMM of organic dyes of cationic and anionic types in aqueous solutions, carotenoids and fatty acids in vegetable oil, as well as humic acids, for which, in combination with Al_{30} -PMM, the detoxifying ability with respect to oil in water was examined. A new method of electrolytic modification of montmorillonite is proposed, which consists in doping with lithium and sodium ions of nanocavities of pillared montmorillonite. It has been shown that hydrothermal cohydrolysis of aluminum and cerium salts makes it possible to synthesize large-sized polyhydroxocomplexes that improve the textural properties of pillared montmorillonite compared to Al_{30} -PMM. In general, the fundamental principles of the formation of a layered-columnar structure identified in the work can be used to design innovative materials based on layered systems by varying the sizes and chemical composition of intercalated ions.

Key words: montmorillonite, pillaring, aluminum polyhydroxocomplexes, ion exchange, intercalation

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы широко распространены в природе и имеют большой потенциал для разнообразного использования, в том числе в качестве функциональных материалов [1, 2]. Эти минералы являются природными наноматериалами, имеющими различную морфологию от 1D до 3D, включая наностержни, нановолокна, нанотрубки, наноллисты и т.п. [3]. Для них характерны отличные адсорбционные, электронные, каталитические, биосовместимые и прочие свойства [4].

Одним из важнейших глинистых минералов является монтмориллонит (ММ), структура которого сложена трехслойными пакетами, включающими в себя два тетраэдрических кремний-кислородных слоя, или Т-сетки, (SiO_4), между которыми расположен октаэдрический алюмокислородный слой, или О-сетка (рис. 1) [5]. В слоях возможны различные изоморфные замещения, например: Si^{4+} на Al^{3+} в Т-сетках и Al^{3+} на Mg^{2+} в О-сетке, благодаря чему слои приобретают отрицательный заряд, компенсируемый катионами

(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) в межпакетном пространстве, увеличивая базальное расстояние до 1,4 нм за счет адсорбционной воды, образующей гидратную сферу. Для филлосиликатов смектитовой группы, в частности для ММ, отрицательный заряд находится в пределах 0,2-0,6 на элементарную ячейку [6]. Присутствие катионов в межпакетном пространстве ослабляет связи между соседними слоями в отличие от каолинита, талька или пиррофиллита. Это облегчает катионный обмен (емкость катионного обмена ММ обычно колеблется в пределах 0,7-1,3 мг-экв/г) и модифицирование монтмориллонита, например, интеркаляцией катионов различной химической природы, в том числе положительно заряженными крупноразмерными полигидроксикомплексами металлов [7, 8] с целью получения слоисто-столбчатых или пилларных материалов [9, 10] (рис. 2).

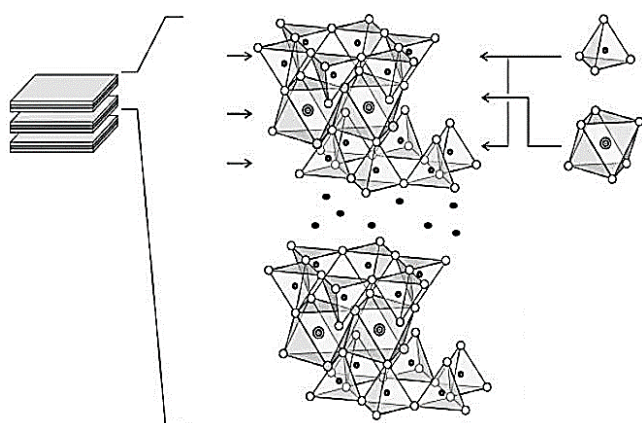


Рис. 1. Схематическое изображение структуры ММ
Fig. 1. Schematic MM structure

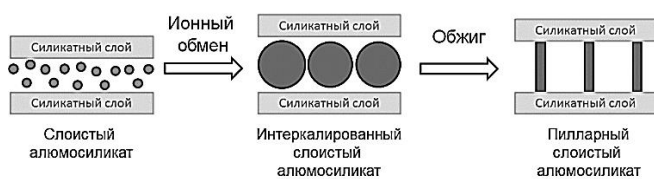


Рис. 2. Общая схема пилларинга слоистых алюмосиликатов
Fig. 2. Layered aluminosilicates pillaring route

Обжиг приводит к образованию в межслоевом пространстве ММ металлооксидных кластеров (пилларов), которые в свою очередь прочно связывают между собой силикатные слои и препятствуют их сближению, оставляя высокое значение базального расстояния по сравнению с исходной матрицей. Пилларные материалы характеризуются уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как: развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, термическая стабильность и

наличие активных центров различной природы. На их основе получают эффективные сорбенты [11], катализаторы и их носители [12-14], свето-защитные нанокомпозиты [15] и др.

Для интеркаляции используют продукты гидролиза различных металлов [16, 17]. Большой интерес представляют крупные продукты гидролиза алюминия, так называемые ионы Кеггина $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) (рис. 3) [18-21], образование которых возможно при максимальных значениях гидролизного соотношения $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$. Интеркаляции Al_{13} в слоистые алюмосиликатные матрицы посвящено наибольшее количество публикаций.

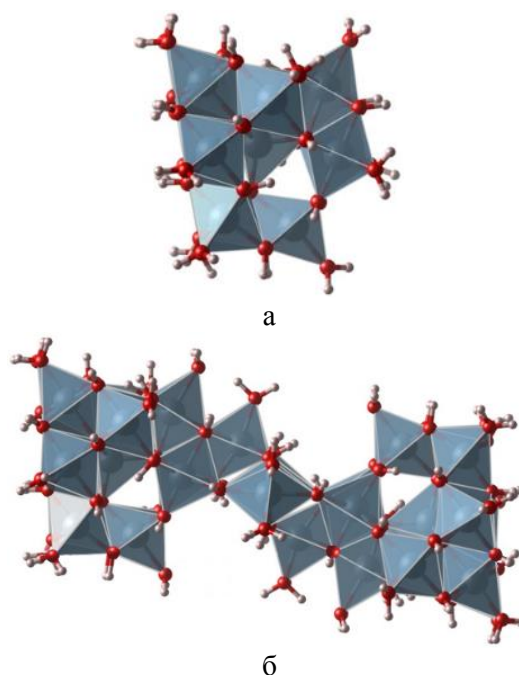


Рис. 3. Структура ионов Al_{13} (а) и Al_{30} (б) [21]
Fig. 3. Al_{13} (a) and Al_{30} (б) ion structure [21]

Однако исследователями пилларных глин был упущен из виду важный результат работы [22], продемонстрировавший, что проведение гидролиза алюминия в гидротермальных условиях позволяет синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» комплексные ионы с формулой $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) – аддукты ионов Кеггина и молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые служат связующим мостиком между Al_{13} .

Идея получения инновационного материала Al_{30} -пилларного ММ (Al_{30} -PMM) с использованием в качестве интеркалирующих агентов полигидроксикомплексов Al_{30} положила начало цикла работ [23] на кафедре Технологии керамики и электрохимических производств ИГХТУ, связанных с изучением текстурных и функциональных свойств Al_{30} -PMM в сравнении с Al_{13} -PMM.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распределение частиц по размерам было измерено методом статического рассеяния света на лазерном дифракционном анализаторе Analysette 22 Compact («Compact Fritsch», Германия).

Дзета-потенциал тактоидов диспергированного ММ был измерен на анализаторе Zetasizer Nano («Malvern Instruments Ltd.», Великобритания).

Интеркалирующие растворы были исследованы методом ЯМР – спектроскопии на ядрах ^{27}Al с использованием многофункционального импульсного спектрометра «AVANCE III-500» («Bruker») с рабочей частотой 130 МГц. В качестве внешнего стандарта использовали 1,1 М раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в дейтерированной воде.

Анализ размеров частиц в интеркалирующем растворе методом динамического рассеяния лазерного луча выполнен с помощью Zetasizer Nano ZS «Malvern Instruments Ltd» (He-Ne лазер с длиной волны 633 нм, угол регистрации 173°).

Спектры люминесценции поликатионов алюминия в режиме флуоресценции были получены на сканирующем спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse в диапазоне длин волн 200-1000 нм (длина волны возбуждения 210 нм).

Контроль эффективности интеркалирования полигидроксикомплексов алюминия в исследуемые материалы осуществляли на спектрофотометре UV-Vis U-2010 («Hitachi», Япония) (фотометрическая методика основана на способности иона алюминия образовывать с алюминоном (триаммонийная соль ауриINTRикарбоновой кислоты $(\text{NH}_4\text{OOC}_6\text{H}_3\text{OH})_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})\text{COONH}_4$), комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое фотометрируется при длине волны 525 - 540 нм).

Измерение базального расстояния d_{001} образцов методом дифрактометрии в области малых углов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,154056$ нм) при 40 кВ.

Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 («Micromeritics», США); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180°C и остаточном давлении 5-10 Па в течение 3,5 ч.

Анализ морфологии поверхности образцов был выполнен на сканирующем электронном микроскопе ИЕК-2 («Zeiss SUPRA 50VP», Германия).

Перемешивание реактивов проводилось с использованием магнитной мешалки ИКА RCT basic с электронным контактным термометром ETS-D5 (Германия).

Гидротермальный синтез проводили с использованием лабораторного реактора РВД – 2 – 150 (Украина) высокого давления. Рабочее давление 200 атм. Максимальная температура 250°C .

Для определения pH суспензий использовали pH-метр-милливольтметр pH-150МА (Россия).

Обжиг материалов проводили в муфельной печи марки SNOL 6.7/1300 (Россия) в воздушной среде. Для сушки образцов использовали лабораторный сушильный шкаф марки ШС-80-01 СПУ (Россия).

Суспензии центрифугировали на лабораторной центрифуге марки ЦЛН-16 (Россия). Скорость вращения $4000-8000$ мин^{-1} . Длительность центрифугирования 5-15 мин.

Механическая обработка исходной глины проводилась в планетарно-центробежной мельнице АГО-2С (Россия) с высокопрочными циркониевыми мелющими телами при постоянной скорости ротора 1500 об/мин.

Взвешивание реактивов и компонентов проводили на аналитических весах AND HR-250AZ (Япония).

Раствор, содержащий поликатионы Al_{13} , готовили гидролизом хлорида алюминия: к 0,2 М раствору $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ покапельно добавлялся 0,2 М раствор NaOH до достижения молярного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2,4$ при $\text{pH} = 4,3-4,7$ и комнатной температуре. Далее раствор подвергали старению в течение 24 ч при 60°C , в результате чего происходило образование полигидроксикомплексов Al_{13} .

Раствор, содержащий поликатионы Al_{30} , был получен путем гидротермальной обработки раствора, содержащего Al_{13} , который выдерживался при 115°C в течение 5 ч.

Растворы, содержащие крупноразмерные Al/Ce полигидроксикомплексы, были приготовлены также гидротермальной обработкой в реакторе высокого давления (в течение 20 ч при 135°C) смеси растворов $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ и $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении $\text{Al}:\text{Ce} = 15$. Концентрация (x) растворов по Al^{3+} в реакторе составляла $x = 2,5; 3,7, 4,3, 5,1$ М (при $x > 6$ М происходило выпадение осадка). Для интеркаляции растворы были разбавлены до концентрации 0,1М.

Для получения интеркалированных и пилларных образцов использовали ММ, который выделяли методом седиментации из природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения [24]. 20 г бентонита распускали в 1 л дистиллированной воды, и после 24-ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Выделенную фракцию ММ со средним размером частиц 2 мкм подвергали сушке при температуре 60°C .

Интеркаляцию ММ полигидроксикомплексами Al_{13} , Al_{30} и Al/Se проводили посредством ионного обмена в 1%-ой водной суспензии при капельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль $Al^{3+}/г$ ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80 °С. После 12-ч коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Интеркалированные образцы обозначены как Al_{13} -ММ, Al_{30} -ММ, Al/Se -ММ. Пилларные материалы (обозначены как Al_{13} -РММ, Al_{30} -РММ, Al/Se -РММ) получали прокаливанием интеркалированных образцов в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Допирование ионами Li^+ пилларного ММ проводили в 0,1 М растворе $LiCl$ при фиксированном pH = 9,5 в течение 8 ч.

Механоактивированный ММ (АММ) получали в планетарно-центробежной мельнице АГО-2С (Россия) с использованием высокопрочных циркониевых мелющих тел при постоянной скорости ротора 1500 об/мин; соотношение массы ММ и мелющих тел 7,5:1. Для достижения максимальной степени измельчения ММ без разрушения силикатных слоев время механоактивации составило 3 мин. Затем АММ интеркалировали поликатионами Al_{13} и Al_{30} (Al_{13} -АММ и Al_{30} -АММ), а последующий обжиг в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 3 ч привел к образованию пилларной структуры (обозначены как Al_{13} -РАММ и Al_{30} -РАММ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением интеркаляции для доказательства образования крупноразмерных поликатионов Al_{30} в интеркалирующих растворах были проведены исследования методами ЯМР-спектроскопии на ядрах Al^{27} , а также люминесцентной и фотонной корреляционной спектроскопии (рис. 4) [25].

ЯМР спектр раствора Al_{13} (рис. 4, а) демонстрирует острый резонансный пик при 63 ppm, происхождение которого связано с центральным

тетраэдром AlO_4 в ионе Кеггина. В ЯМР спектре раствора Al_{30} наблюдаются характерные широкие пики при 70 и 7 ppm, которые могут быть отнесены к тетраэдрам AlO_4 и октаэдрам AlO_6 , соответственно. В спектре флуоресценции интеркалирующих растворов (рис. 4, б) Al_{13} практически неактивен, тогда как интенсивные пики при 280 и 560 нм являются характеристическими для Al_{30} . На кривых распределения частиц по размерам по данным фотонно-корреляционной спектроскопии (рис. 4, в) для растворов Al_{13} и Al_{30} наблюдается по одному пику с максимумами при 0,7 нм и 1,8 нм, соответственно. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам (B3LYP/3-21G) строения ионов Al_{13} и Al_{30} максимальные межъядерные расстояния $r_c(Al \cdots Al)_{max}$ в данных ионах составляют 6,5 Å и 19,2 Å, соответственно, а объем V_{vdw} (с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов) катиона Al_{13} в ~2,3 раза меньше объема Al_{30} [21].

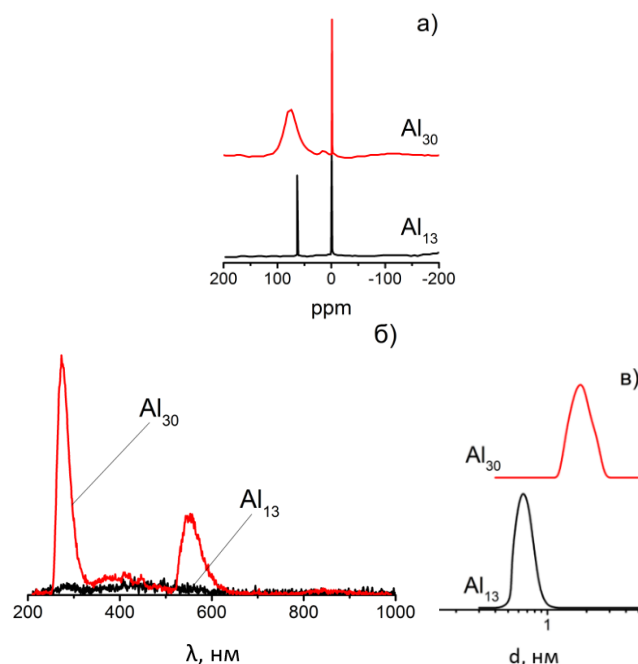


Рис. 4. Спектры ЯМР на ядрах Al_{27} (а), флуоресценции (б) и динамического рассеяния света (в) интеркалирующих растворов Fig. 4. Al_{27} NMR (a), fluorescence (б), and photon correlation (в) spectra of intercalating solutions

Таблица 1

Текстурные характеристики и значения базального расстояния d_{001}

Table 1. Textural characteristics and d_{001} basal distance values

Образец	d_{001} , нм	S_{BET} , м ² /г	$V_{MЗП}$, см ³ /г	$V_{MЗП}$, см ³ /г	$\sum V_{под}$, см ³ /г	$D_{ср}$, нм
ММ	1,26	94	0,015	0,196	0,210	8,68
Al_{13} -РММ	1,63	108	0,029	0,137	0,166	6,07
Al_{30} -РММ	1,69	125	0,035	0,138	0,173	5,83

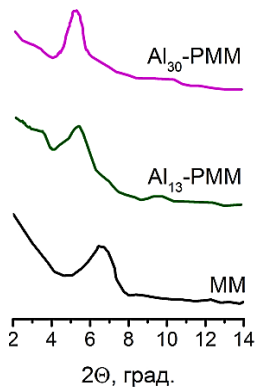


Рис. 5. Дифрактограммы исходного и пилларного монтмориллонита в области малых углов
 Fig. 5. Low angle XRD patterns for the pristine and pillared montmorillonite

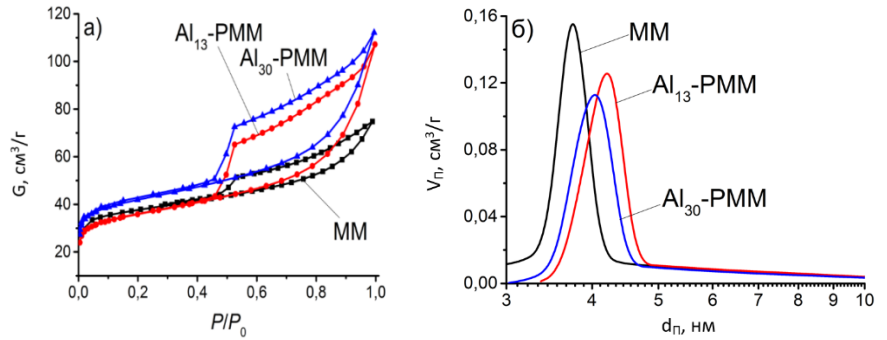


Рис. 6. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и кривые распределения пор по размерам (б)
 Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (б)

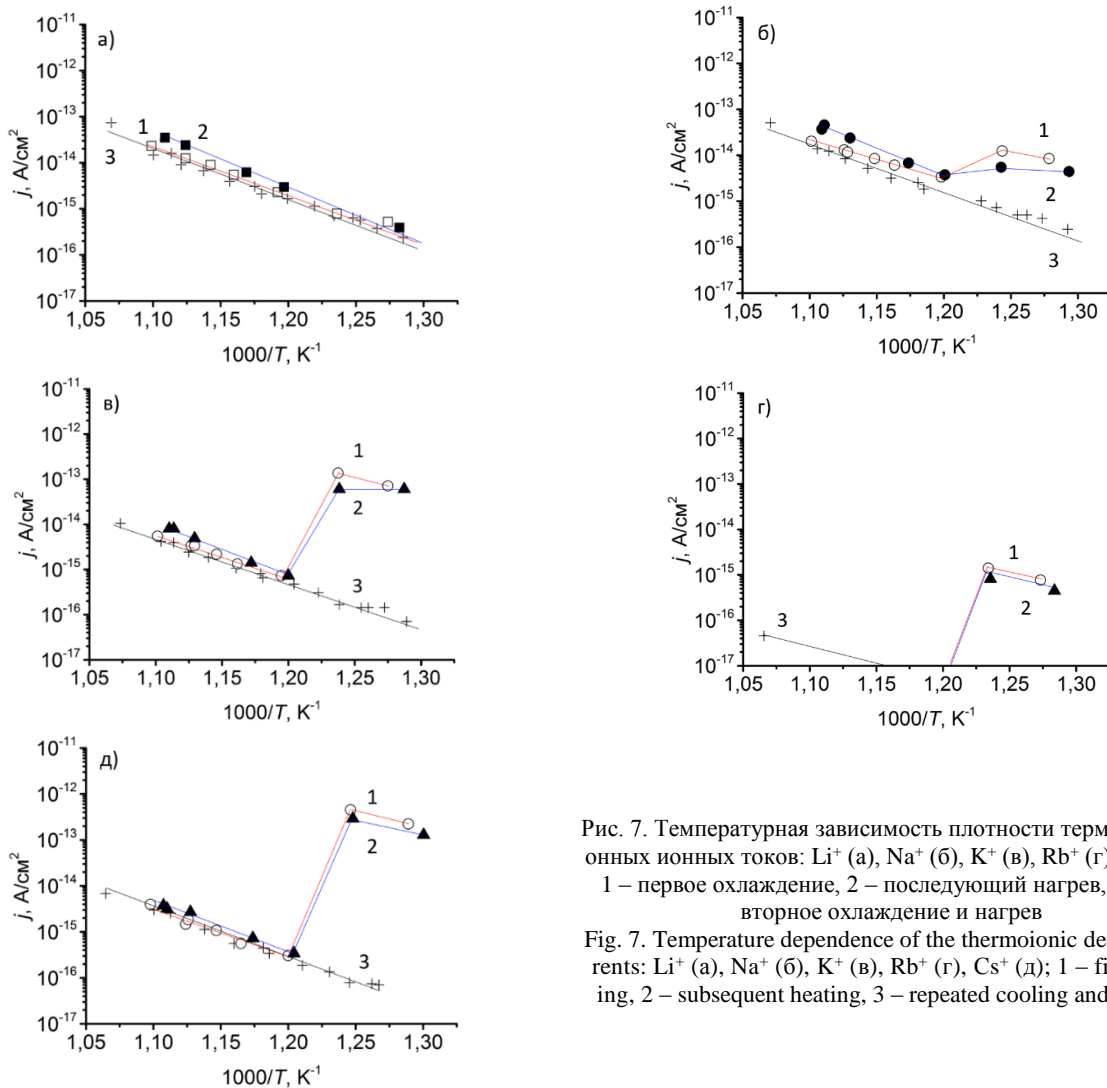


Рис. 7. Температурная зависимость плотности термоэмиссионных ионных токов: Li⁺ (а), Na⁺ (б), K⁺ (в), Rb⁺ (г), Cs⁺ (д); 1 – первое охлаждение, 2 – последующий нагрев, 3 – повторное охлаждение и нагрев
 Fig. 7. Temperature dependence of the thermoionic density currents: Li⁺ (a), Na⁺ (б), K⁺ (в), Rb⁺ (г), Cs⁺ (д); 1 – first cooling, 2 – subsequent heating, 3 – repeated cooling and heating

Интеркаляция крупноразмерных поликатионов алюминия в межслоевое пространство ММ и последующий обжиг при 300 °С приводят к образованию пилларной структуры. Изменение базального расстояния d_{001} и текстурных свойств (табл. 1) подтверждены методами рентгеновской дифракции в области малых углов (рис. 5) и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 6). Для всех образцов изотермы адсорбции азота (рис. 5, а) относятся к IV типу по классификации IUPAC и характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, что типично для мезопористых материалов. Форма петли гистерезиса относится к типу H3, характерному для пористых материалов со щелевидными и плоскопараллельными порами. Характер распределения пор по размерам во всех случаях узкий, униmodalный (рис. 6, б).

Нами впервые использован метод высокотемпературной масс-спектрометрии с целью измерения термической эмиссии ионов щелочных металлов с поверхности Al_{30} -пилларного ММ

(рис. 7) [26], поскольку данное физическое явление может проявлять чувствительность к фазовым превращениям ионных кристаллов.

Наиболее интересный результат – обнаруженная для Al_{30} -PMM обратимая аномалия температурной зависимости ионных токов (скачкообразное изменение в области температур 805-832 К). Важно отметить, что наблюдаемая величина скачка является заметно различной для разных ионов и коррелирует с их радиусом: для лития практически отсутствует и возрастает к цезию. Наблюдаемая аномалия, предположительно, является следствием полиморфной трансформации пилларов вида $\gamma-AlO(OH)$ в $\gamma-Al_2O_3$. Известно, что данное фазовое превращение связано с изменением структуры решетки: образующаяся трехмерная из двухмерной обладает более высокой энергетикой и более напряженным силовым полем поверхности. Это обстоятельство может приводить к замедлению внутренней миграции катионов к поверхности и, как следствие, уменьшению величины термоионного тока.

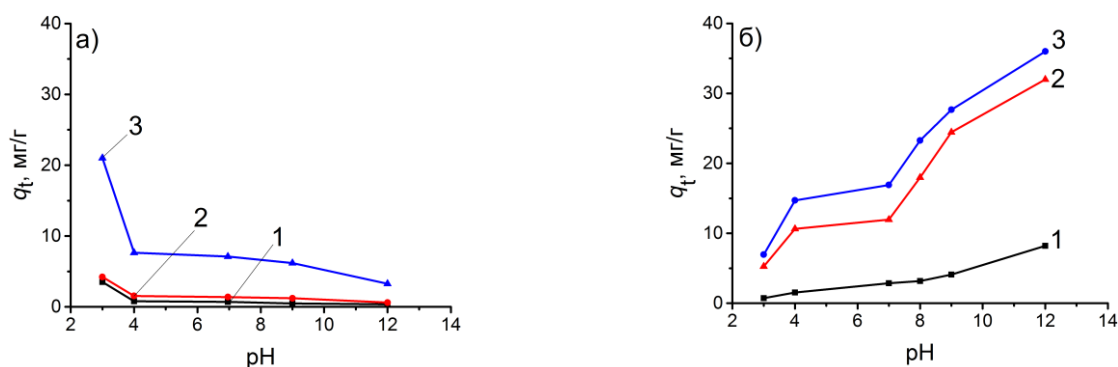


Рис. 8. Влияние pH на адсорбцию анионного (а) и катионного (б) красителей при $T=293$ К: 1 – ММ; 2 – Al_{13} -PMM; 3 – Al_{30} -PMM
Fig. 8. The influence of pH on the adsorption of anionic (a) and cationic (б) dyes at $T=293$ К: 1 – ММ; 2 – Al_{13} -PMM; 3 – Al_{30} -PMM

Полученные материалы были протестированы как адсорбенты на примере адсорбции водорастворимых органических красителей анионного (кислотный красный, КК) и катионного (метилновый голубой, МГ) типов на исходном ММ и пилларных образцах (рис. 8) [27].

Адсорбция существенно зависит от значений водородного показателя: для КК (рис. 8, а) увеличивается с уменьшением pH раствора, а для МГ (рис. 8, б) наблюдается обратный эффект. Это можно объяснить электростатическим взаимодействием между поверхностными группами адсорбента и функциональными группами молекул красителей. Адсорбция коррелирует с зарядовым состоянием поверхности (табл. 2) и текстурными свойствами адсорбентов (табл. 1), которые играют роль конкурирующих факторов.

Таблица 2
Средняя величина ζ -потенциала монтмориллонитовых материалов, мВ

Table 2. Mean ζ -potential of montmorillonite materials, mV

pH	ММ	Al_{13} -PMM	Al_{30} -PMM
12	-23,7	-38,4	-30,3
4,5	-29,1	-31,7	-21,3
3	-0,9	-3,1	-2,1

Кинетические кривые адсорбции КК и МГ (рис. 9) были получены при значениях pH, соответствующих максимальной адсорбционной емкости; они имеют сходный вид и отличаются только количеством адсорбированного вещества при равновесии, которое устанавливается во всех случаях в течение примерно 5 ч. У Al_{30} -PMM наблюдается повышенная адсорбционная емкость по сравне-

нию с Al₁₃-РММ и ММ, что соотносится с его более высокими значениями площади удельной поверхности и объема микропор (табл. 1).

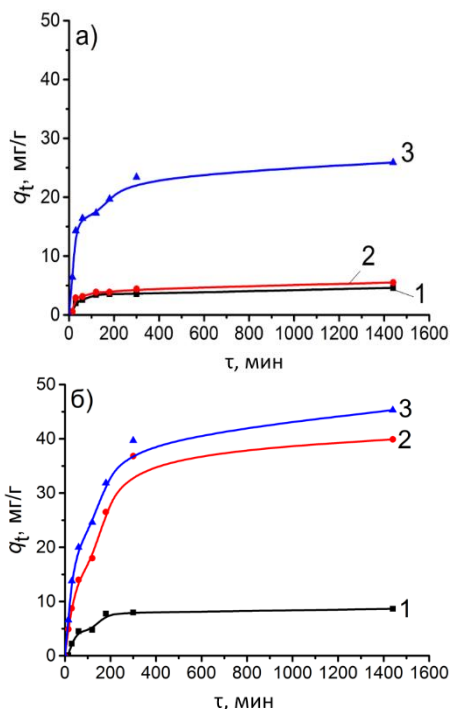


Рис. 9. Кинетическая зависимость адсорбции анионного (а) и катионного (б) красителей при T=293 К: 1 – ММ; 2 – Al₁₃-РММ; 3 – Al₃₀-РММ

Fig. 9. Kinetic dependence of the adsorption of anionic (a) and cationic (b) dyes at T=293 K: 1 – MM; 2 – Al₁₃-PMM; 3 – Al₃₀-PMM

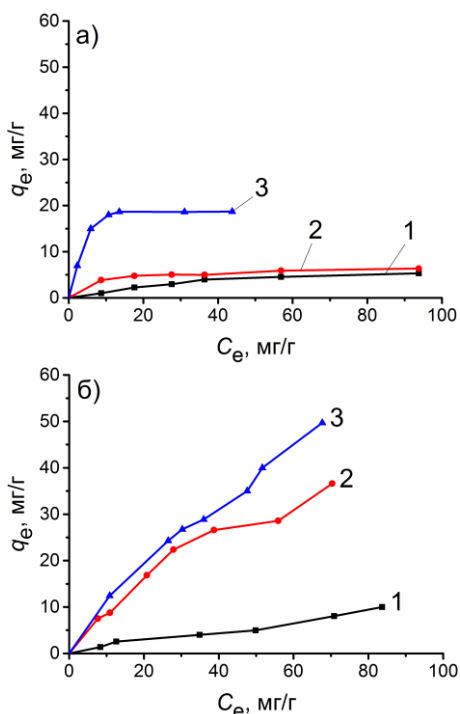


Рис. 10. Изотермы адсорбции анионного (а) и катионного (б) красителей при T=293 К: 1 – ММ; 2 – Al₁₃-РММ; 3 – Al₃₀-РММ

Fig. 10. Adsorption isotherms of anionic (a) and cationic (b) dyes at T = 293 K: 1 – MM; 2 – Al₁₃-PMM; 3 – Al₃₀-PMM

Изотермы адсорбции (рис. 10) относятся к типу L по классификации Гилса, Смита и Уитсона. В рамках этого типа изотермы адсорбции КК следует отнести к подтипу L2, характеризующему насыщением адсорбционного слоя, тогда как для МГ – к подтипу L3, наблюдаемому для случаев, когда молекулы красителя адсорбируются на поверхности в форме больших агрегатов, образующихся в результате ассоциации непосредственно перед или сразу после момента адсорбции на поверхности.

Для описания адсорбции использовались классические кинетические и равновесные модели – псевдо-первого порядка Лагергрена (1), псевдо-второго порядка Хо и Маккея (2), Ленгмюра (3) и Фрейндлиха (4), соответственно:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F, \quad (4)$$

где q_t и q_e (мг/г) – количество адсорбированного красителя при данном времени контакта t и при равновесии, соответственно; k_1 (мин⁻¹) и k_2 (мг/(г·мин)) – константы скорости адсорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно; C_e (мг/л) – равновесная концентрация красителя в растворе; q_m (мг/л) – максимальная адсорбционная емкость; k_L (л/мг) и k_F (мг/г) – константы равновесия Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно; n – порядок гетерогенности. Уравнения (1-4) использовались для определения параметров моделей (табл. 3 и 4).

Адсорбция красителей обоих типов на всех изученных материалах хорошо описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка (табл. 3). Равновесная адсорбция КК лучше описывается моделью Ленгмюра, а в случае адсорбции МГ предпочтение следует отдать модели Фрейндлиха (табл. 4).

Кроме того, нами продемонстрировано, что Al₃₀-пилларный монтмориллонит, благодаря слоисто-столбчатой структуре и наличию щелевидных мезо- и микропор, является эффективной матрицей для получения гуминово-глинистых комплексов (ГГК) [28]. В качестве примера на рис. 11 представлены изотермы адсорбции гуминовых кислот различного генезиса на ММ и Al₃₀-РММ. Параметры аппроксимации изотерм с помощью уравнения Ленгмюра представлены в табл. 5. Гуминовые кислоты тростникового низинного торфа (рис. 11б) содержат больше ароматических фрагментов и, как следствие, более гидрофобны,

при этом имеют развитую периферическую часть, обогащены карбоксильными и фенольными группами и имеют в своем составе фракции меньшей

молекулярной массы, которые способны проникать в межпакетное пространство пилларного монтмориллонита.

Таблица 3

Параметры кинетических моделей
Table 3. Kinetic model parameters

	КК						МГ					
	Псевдо-первый порядок (Лагергрэн)			Псевдо-второй порядок (Хо и Маккей)			Псевдо-первый порядок (Лагергрэн)			Псевдо-второй порядок (Хо и Маккей)		
	q_e , мг/г	$k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	R^2	q_e , мг/г	$k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	R^2
ММ	3,3	5,2±1,3	0,69	4,8	2,6±0,1	0,99	8,4	9,3±1,3	0,89	9,1	1,6±0,1	0,99
Al ₁₃ -PMM	3,9	4,8±1,1	0,74	5,7	2,3±0,1	0,99	43,2	7,9±0,8	0,94	43,4	1,9±0,1	0,99
Al ₃₀ -PMM	18,9	6,7±0,9	0,90	26,7	0,7±0,1	0,99	41,9	6,6±0,3	0,98	48,1	0,2±0,1	0,99

Таблица 4.

Параметры моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха
Table 4. Parameters of the Langmuir and Freindlich Isotherms

	КК						МГ					
	Ленгмюр			Фрейндлих			Ленгмюр			Фрейндлих		
	q_m , мг/г	$k_L \cdot 10^2$, л/мг	R^2	$k_F \cdot 10^2$, мг/г	1/n	R^2	q_m , мг/г	$k_L \cdot 10^2$, л/мг	R^2	$k_F \cdot 10^2$, мг/г	1/n	R^2
ММ	8,7	1,8±0,7	0,96	26,9±3,3	0,69	0,91	23,9	0,7±0,1	0,84	29,5±2,9	0,76	0,94
Al ₁₃ -PMM	6,8	10,8±0,2	0,99	252,8±7,4	0,21	0,94	67,3	1,6±0,1	0,88	172,2±18,2	0,72	0,96
Al ₃₀ -PMM	19,9	45,2±0,5	0,99	719,9±26,3	0,31	0,62	114,5	1,1±0,1	0,96	211,6±2,4	0,74	0,99

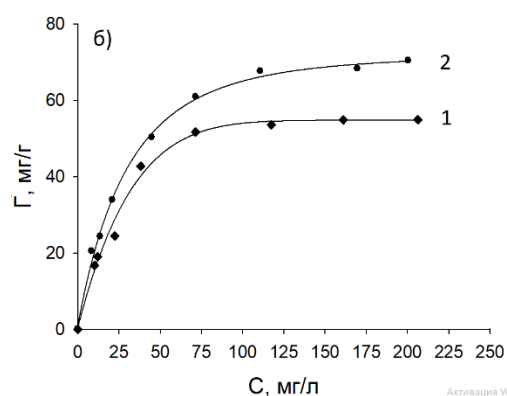
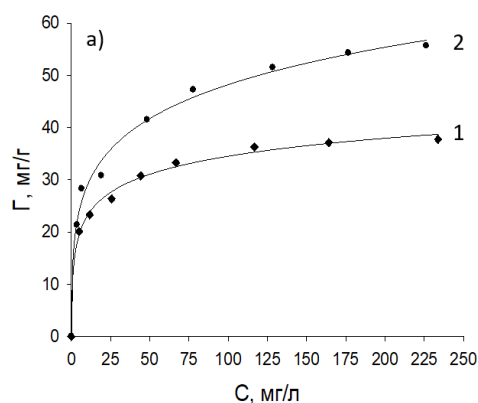


Рис. 11. Изотермы адсорбции гуминовых кислот: черноольхового низинного торфа (а) и – тростникового низинного торфа (б): 1 – на ММ, 2 – на Al₃₀-PMM

Fig. 11. Adsorption isotherms of humic acids: black alder lowland peat (a) and reed lowland peat (b): 1 – MM, 2 – Al₃₀-PMM

Таблица 5

Параметры адсорбции гуминовых кислот
Table 5. Humic acid adsorption parameters

Образец	Максимальная адсорбция, q_m мг/г	Константа адсорбции, $K \cdot 10^2$ г/мг
Гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа		
ММ	39,37±0,01	5,00±0,02
Al ₃₀ -PMM	57,39±0,03	1,41±0,01
Гуминовые кислоты тростникового низинного торфа		
ММ	54,35±0,02	1,22±0,01
Al ₃₀ -PMM	72,99±0,01	1,10±0,01

Дополнительно методом биотестирования определена детоксицирующая способность органо-минеральных комплексов на основе гуминовых кислот и монтмориллонита в исходной и пилларной форме. Установлено, что ГГК способны снижать токсический эффект нефти на тест-объект – ряску малую – на более чем 80%, уменьшая содержание токсиканта в окружающей среде. Максимальное снижение токсического эффекта наблюдается в случае ГГК на основе Al₃₀-PMM, обусловленное его более развитой поверхностью, что позволяет дополнительно удерживать большее количество нефти.

В качестве отдельного направления исследований нами предложен способ создания твердых электролитов с ионной проводимостью на основе электролитически модифицированного РММ [29, 30]. Он включает три основных этапа: (1) расширение межслоевого пространства посредством интеркаляции крупноразмерных полигидроксикомплексов алюминия; (2) создание прокаливанием слоисто-столбчатой матрицы и (3) допирование нанополостей проводящими ионами. Была изучена электропроводность ММ и РММ при допировании их ионами Li^+ . Введены следующие обозначения: ММ- Li^+ - ММ, допированный ионами Li^+ ; $\text{Al}_{30}(\text{Al}_{13})\text{-PMM-Li}^+$ - $\text{Al}_{30}(\text{Al}_{13})\text{-PMM}$, допированный ионами Li^+ .

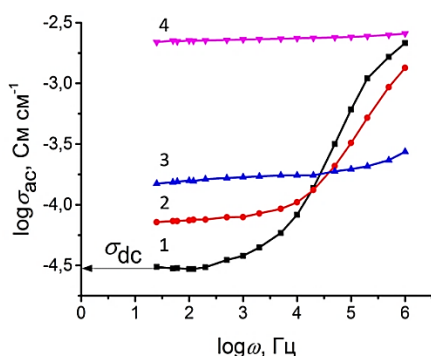


Рис. 12. Зависимость проводимости $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ от частоты тока: 1 – 373 К, 2 – 523 К, 3 – 653 К, 4 – 823 К
 Fig. 12. Dependence of the $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ conductivity on the current frequency: 1 – 373 K, 2 – 523 K, 3 – 653 K, 4 – 823 K

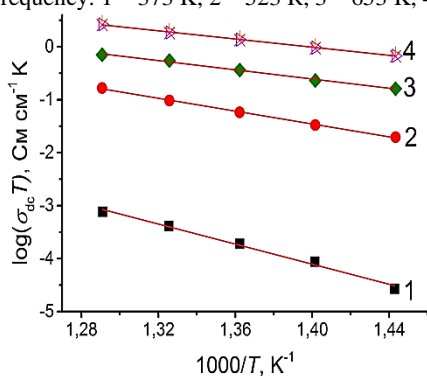


Рис. 13. Температурная зависимость проводимости: 1 – ММ; 2 - ММ- Li^+ ; 3 - $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$; 4 - $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (охлаждение-нагрев-охлаждение)
 Fig. 13. Temperature dependence of the conductivity: 1 – ММ; 2 - ММ- Li^+ ; 3 - $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$; 4 - $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (cooling-heating-cooling)

Учитывая, что проводимость на переменном токе определяется суммой двух вкладов – диффузионного (σ_{dc}) и поляризационного (σ'): $\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma'(\omega, T)$, ставилась задача выделения не зависящего от частоты вклада σ_{dc} по методике [31]. На примере зависимости электропроводности

от частоты тока для $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (рис. 12) можно увидеть, что σ_{dc} выделяется во всем диапазоне исследованных температур, причем с увеличением температуры расширяется диапазон частот, в котором доминирует диффузионная проводимость.

С использованием экспериментальных данных σ_{dc} (при $\omega = 100$ Гц) были получены температурные зависимости проводимости (рис. 13) и рассчитаны значения энергии активации (табл. 6) в соответствии с уравнением Нернста-Эйнштейна (для $\text{Al}_{30}\text{-PMM}$ на рис. 13 продемонстрирована воспроизводимость результатов в цикле охлаждение – нагревание – охлаждение). Электропроводность допированных образцов возрастает, а энергия активации уменьшается в ряду: ММ- Li^+ , $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$, $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$.

Одной из важнейших предполагаемых причин увеличения электропроводности допированных пилларных материалов является их большая удельная площадь поверхности. Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития, в том числе по их поверхности, и соответственно повышенную электрическую проводимость.

С целью изучения возможностей повышения эффективности интеркаляции поликатионов алюминия и улучшения текстурных свойств пилларных материалов нами было изучено влияние механоактивации монтмориллонита на текстурные свойства пилларных материалов [32, 33]. Введены следующие обозначения: АММ – механоактивированный ММ, $\text{Al}_{30}(\text{Al}_{13})\text{-РАММ}$ – пилларный ММ после предварительной механической обработки.

Результаты измерения распределения глинистых частиц по размерам в водных суспензиях ММ и АММ (рис. 14) показали, что после механообработки получается практически монофракционный состав со средним размером частиц около 0,1 мкм (рис. 14, б); фракции более крупных частиц, наблюдавшиеся у ММ (рис. 14, а), исчезают. При этом дзета-потенциал тактоидов (-29,1 мВ) изменяется после механической активации незначительно (до -24,7 мВ).

Эффективность интеркаляции оценивали фотометрическим методом. Согласно результатам измерений, по сравнению с ММ в случае АММ наблюдается увеличение содержания ионов Al^{3+} на 14% и 13% после интеркаляции Al_{13} и Al_{30} , соответственно.

Энергии активации проводимости образцов

Table 6. Conduction activation energies

Образец	ММ	ММ-Li ⁺	Al ₁₃ -PMM-Li ⁺	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение)	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (нагрев)	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение)
$\Delta E_{\sigma_{dc}}$, эВ	1,87±0,20	1,02±0,07	0,91±0,02	0,70±0,01	0,71±0,01	0,71±0,01

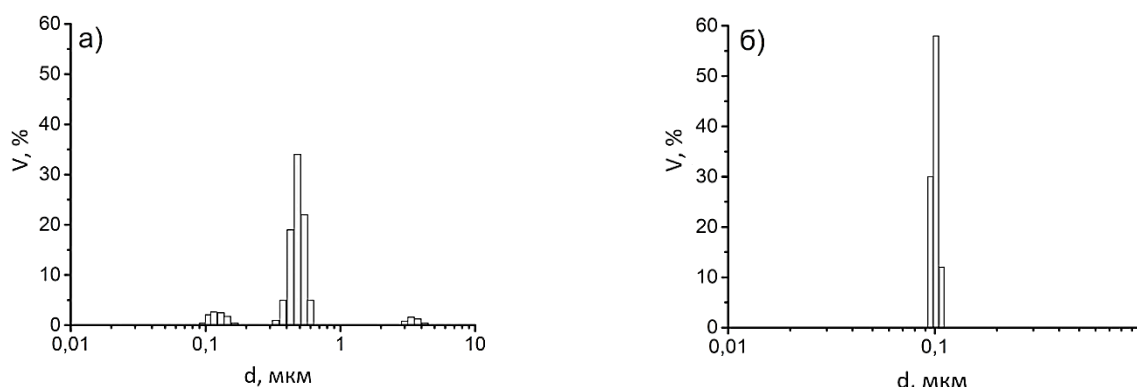


Рис. 14. Фракционный состав глинистых частиц в водной суспензии: ММ (а) и АММ (б)

Fig. 14. Fractional composition of clay particles in water suspension: MM (a) and AMM (б)

Таблица 7.

Текстуальные характеристики и значения базального расстояния d₀₀₁Table 7. Textural characteristics and d₀₀₁ basal distance values

Образец	d ₀₀₁ , нм	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{мп} , см ³ /г	V _{мпз} , см ³ /г	∑V _{пор} , см ³ /г	D _{ср} , нм
Al ₁₃ - РАММ	1,76	169	0,040	0,21	0,250	5,84
Al ₃₀ - РАММ	1,88	182	0,031	0,231	0,262	7,11

Установлено, что предварительная механическая обработка ММ позволяет существенно улучшить текстурные характеристики, в частности, повысить удельную площадь поверхности и суммарную пористость пилларных материалов, а также увеличить базальное расстояние (табл. 7). Ключевую роль в повышении емкости катионного обмена АММ, по всей вероятности, играют малые размеры тактоидов (около 100 нм) в водной суспензии.

Большой интерес вызывают результаты исследований продуктов гидротермального со-гидролиза Al₂(OH)₅Cl и CeCl₃·7H₂O (концентрация растворов по церию x составляла от 2,5 до 5,1 М) и их использования в получении пилларного монтмориллонита - Al/xCe-РАММ [34].

Из спектров флуоресценции интеркалирующих растворов Al/xCe (рис. 15) видно, что по сравнению со спектрами Al₃₀ появляется дополнительный пик при 350 нм, который, как известно, относится к аквакатионам Ce³⁺. Установлено, что с увеличением мольной доли церия наблюдается

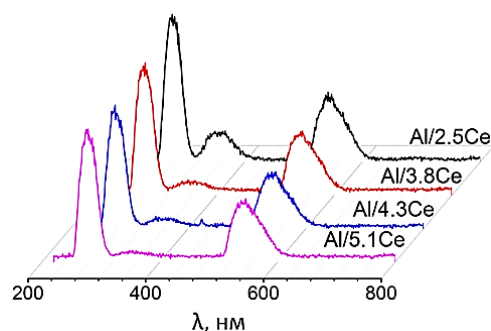


Рис. 15. Спектры флуоресценции растворов, содержащих Al/Ce поликатионы

Fig. 15. Fluorescence spectra of solutions containing Al/Ce polycations

падение интенсивности этого пика, что можно связать с предполагаемой пересольватацией ионов церия из аквакомплексов в крупноразмерные Al/Ce полигидроксикомплексы. Результаты фотонной корреляционной спектроскопии показали, что размер образующихся Al/Ce комплексов сопоставим с ионами Al₃₀ (1,8 нм).

С другой стороны, согласно данным рентгеновской дифракции в области малых углов базальное расстояние у Al/xCe-РАММ (табл. 8) оказалось существенно больше, чем у Al₃₀-РАММ (1,98 вместо 1,69 нм). Это позволяет, во-первых, сделать вывод о том, что ионы Al₃₀ располагаются в межслоевом пространстве ММ в положении «лежа». Во-вторых, можно предположить, что гипотетическая структура комплекса Al/Ce имеет либо тетраэдрическую, либо кубическую конфигурацию, в которой поликатионы Al₁₃ координируются гидрозольными формами церия и алюминия.

Текстурные характеристики и значения базального расстояния d_{001} Al/xCe-PMМ
 Table 8. Textural characteristics and d_{001} basal distance values of Al/xCe-PMМ

Образец	d_{001} , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{МП}}$, см ³ /г	$V_{\text{МЭП}}$, см ³ /г	$\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
Al/2,5Ce-PMМ	1,98	147	0,027	0,136	0,163	6,20
Al/3,8Ce-PMМ	2,01	155	0,026	0,154	0,180	6,32
Al/4,3Ce-PMМ	1,99	143	0,026	0,142	0,168	5,97
Al/5,1Ce-PMМ	2,13	154	0,033	0,128	0,161	5,57

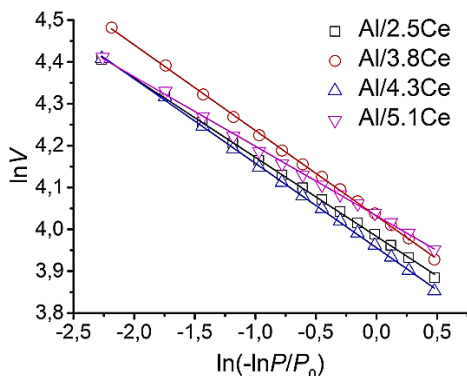


Рис. 16. Анализ фрактальных свойств Al/xCe-PMМ
 Fig. 16. An analysis of the fractal properties of Al/xCe-PMМ

Данные порометрии показали, что значения площади удельной поверхности и суммарного объема пор у Al/xCe-PMМ (табл. 7) выше, чем у Al₃₀-PMМ и достигают наибольших значений для Al/5,1Ce-PMМ. Анализ фрактальных свойств Al/xCe-PMМ проведен по модели Френкеля-Хэлси-Хилла (рис. 16). Для Al/5,1Ce-PMМ коэффициент фрактальности оказался максимальным (2,834). Для этого материала измерена адсорбция красителей КК и МГ. По сравнению с Al₃₀-PMМ наблюдалось повышение предельной адсорбционной емкости для КК (55 мг/л) и снижение для МГ (30 мг/л). Такой результат, по всей вероятности, можно объяснить перезарядкой тактоидов Al/5,1Ce-PMМ в водной суспензии, имеющих, в отличие от Al₃₀-PMМ, положительный заряд (дзета-потенциал равен 4,4 мВ).

Нами показано, что весьма перспективно использование Al₃₀- и Al/Ce-пилларных материалов в качестве сорбентов для извлечения из растительных масел различных примесей, в частности, компонентов пигментного комплекса и свободных жирных кислот [35]. На рис. 17 приведены кинетические кривые адсорбционного удаления каротиноидов (рис. 17а) и свободных жирных кислот (рис. 17б). Из рисунка видно, что Al/Ce-PMМ демонстрирует более высокие адсорбционные свойства в обоих случаях, что естественно объясняется более высокими значениями пористости и площади удельной поверхности данного пилларного материала.

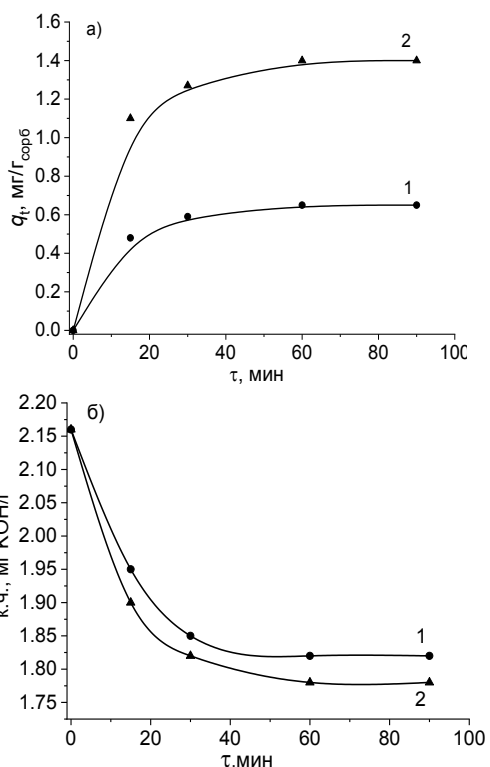


Рис. 17. Кинетические кривые адсорбции каротиноидов (а) на образцах Al₃₀-PMМ (1) и Al/Ce-PMМ (2) и изменение кислотного числа (б) от времени контакта; T = 20 °С, доза адсорбента – 0,5 масс. %

Fig. 17. Kinetic curves of adsorption of carotenoids (a) on the Al₃₀-PMМ (1) and Al/Ce-PMМ (2) samples and change in acid number (б) with contact time; T = 20 °С, adsorbent dose - 0.5 wt. %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный Al₃₀-PMМ обладает развитой удельной поверхностью и высокой термостабильностью, что существенно расширяет возможности его применения в качестве сорбента и носителя катализаторов, в том числе при повышенных температурах, по сравнению с ранее известным Al₁₃-PMМ. Допирование нанополостей пилларных глини ионами щелочных металлов позволяет получать электролиты с канальной ионной проводимостью, что представляет интерес для ионики твердого тела. Возможность регулирования базального расстояния и размера пор при использовании предварительной механической обработки слоистой матрицы и выборе интеркалируемых катио-

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

нов разного размера позволяет целенаправленно функционализировать получаемые пилярные материалы в качестве молекулярных сит.

Полученные данные по адсорбционной способности Al_{30} -РММ по отношению к органическим поллютантам, растительным маслам и гуминовым кислотам позволяют использовать его для очистки как питьевой воды, так и сточных вод, в ректификационных процессах и при создании проницаемых реакционных барьеров *in situ* при закачке гуминовых препаратов в подземные горизонты.

В целом, выявленные в работе фундаментальные принципы формирования слоистой столбчатой структуры могут быть использованы для конструирования инновационных материалов на основе слоистых систем посредством варьирования размеров и химического состава интеркалируемых ионов. Перспективными направлениями развития этой темы являются: получение смешанных оксидных пиляров (Al/Ti , Al/Ce , Al/Fe и др.) для расширения спектра функциональных свойств: каталитических, фотокаталитических, УФ-протекторных, электролитических и др.; тестирование других глинистых минералов смектитной группы в качестве темплатов; создание композиционных и гибридных материалов на основе Al_{30} -РММ и ряда органических соединений природного и синтетического происхождения; применение Al_{30} -РММ в качестве катализатора для получения диметилового эфира методом дегидратации метанола; получение волокон оксида алюминия при активированной пропитке биотемплатов растворами, содержащими полигидроксокомплексы алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research work (Topic N. FZZW-2020-0010).

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, N. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

1. **Dedzo G.K., Detellier Chr.** // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 28. N 27. 1703845. DOI: 10.1002/adfm.201703845.
2. **Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М., Севастьянова М.В., Баулин О.А., Логинова М.Е., Пахомов С.И., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Нифантьев Н.Е., Евстигнеев Е.И., Васильев А.В., Волошин А.И., Носов В.В., Докичев В.А., Фахреева А.В., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.К., Флид В.Р.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. **Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Sevastyanova M.V., Baulin O.A., Loginova M.E., Pakhomov S.I., Karimov E.H., Egorov M.P., Nifantsev N.E., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Voloshin A.I., Nosov V.V., Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Babayev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. **Wang A., Wang W.** *Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials.* Elsevier. 2019. 693 p.
4. **Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. **Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Cejtin E.M.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
5. **Park J.-H., Shin H.-J., Kim M.H., Kim J.-S., Kang N., Lee J.-Y., Kim K.-T., Lee J.I., Kim D.D.** // *J. Pharm. Invest.* 2015. V. 46. N 4. P. 363-375. DOI: 10.1007/s40005-016-0258-8.
6. **Cecilia J. A., Garcia-Sancho C., Vilarrasa-Garcia E., Jimenez-Jimenez J., Rodriguez-Castellon E.** // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. N 7-8. P. 1085-1104. DOI: 10.1002/tcr.201700107.
7. **Mirak M.S.H., Sharifian S., Saraei F.E.K., Asasian-Kolur N., Haddadi B., Jordan C., Harasek M.** // *Materials.* 2022. V. 15. N 13. P. 4502. DOI: 10.3390/ma15134502.
8. **Ханхасаева С.Т., Бадмаева С.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 23-29. **Khankhasaeva S.T., Badmaeva S.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6438.
9. **Bertella F., Pergher S.B.C.** // *Micropor. and Mesopor. Mater.* 2015. V. 201. P. 116-123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.09.013.
10. **Behrens P.** *Pillared Clay.* In: *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia.* 2019. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. DOI: 10.1002/9783527809080.
11. **Hassanimarand M., Anbia M., Salehi S.** // *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 20. P. 6141-6152 DOI: 10.1002/slct.202000624.
12. **Chen D., Feng J., Sun J., Cen C., Tian S., Yang J., Xiong Y.** // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. N 5. P. 1441-1452. DOI: 10.1002/jctb.6329.
13. **Chen D., Cen C., Feng J., Yao C., Li W., Tian S., Xiong Y.** // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2016. V. 91. N 11. P. 2842-2851. DOI: 10.1002/JCTB.4899.
14. **Baloyi J., Ntho T., Moma J.** // *RSC Adv.* 2018. N 8. 5197-5211. DOI: 10.1039/C7RA12924F.

15. Paiva J.P., Santos B.A.M. C., Kibwila D.M., Gonçalves T.C.W., Pinto A.V., Rodrigues C.R., Leitão A.C., Cabral L.M., De Pádua M. // *J. Pharmaceut. Sci.* 2014. V. 103. N 8. P. 2539–2345 DOI: 10.1002/jps.24057.
16. Zhao X., Tuo B., Long S., Song X., Wan L., Xiang H. // *Micro Nano Lett.* 2021. V. 16. N 5. P. 304–312. DOI: 10.1049/mna2.12052.
17. Cheng J., Ye Q., Li C., Cheng S., Kang T., Dai H. // *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2020. V. 15. N 3. P. e2439. DOI: 10.1002/apj.2439.
18. Wen K., Zhu J., Chen H., Ma L., Liu H., Zhu R., He Y., He H. // *Langmuir.* 2019. V. 35. N 2. P. 382–390. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03447.
19. Cardona Y., Korili S.A., Gil A. // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 203. P. 105996. DOI: 10.1016/j.clay.2021.105996.
20. Parodia A., Prasniski J.A., Bertella F., Pergher S.B.C. // *Minerals.* 2021. V. 11. N 11. P. 1211. DOI: 10.3390/min11111211.
21. Погонин А.Е., Карасев Н.С., Жабанов Ю.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. // Сб. ст. VIII Всероссийск. шк.-конф. “Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул”. Иваново. 2017. С. 253–255. Pogonin A.E., Karasev N.S., Zhabanov Yu.A., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // Coll. art. of the VIII All-Russian school-conference “Quantum-chemical calculations: structure and reactivity of organic and inorganic molecules”. Ivanovo. 2017. P. 253–255 (in Russian).
22. Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 511–514. DOI: 10.1002/(sici)1521-3773(20000204)39:3<511::aid-anie511>3.0.co;2-n.
23. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С., Шибяева В.Д. // Сб. тез. XXI Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 2019. С. 59. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Shibaeva V.D. // Coll. of abs. of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. St. Petersburg. 2019. P. 59 (in Russian).
24. Наседкин В.В. Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. 85 с. Nasedkin V.V. Dash-Salakhlinskoye bentonite deposit (formation and development prospects). M.: GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).
25. Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасёв Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л. // *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. С. 29–34. Butman M.F., Belozеров A.G., Karasyov N.S., Kochkina N.E., Hodov I.A., Ovchinnikov N.L. // *Ross. Nanotekhnol.* 2015. V. 10. P. 29–34 (in Russian).
26. Motalov V.B., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // *J. Analyt. Meth. Chem.* 2017. V. 2017. P. 1–6. DOI: 10.1155/2017/4984151.
27. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасёв Н.С., Капинос А.П., Белозеров А.Г., Кочкина Н.Е. // *Физикохимия поверхн. и защита матер.* 2017. Т. 53. № 4. С. 361–367. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasyov N.S., Kapinos A.P., Belozеров A.G., Kochkina N.E. // *Fizich. Khim. Poverkh. Zashchita Mater.* 2017. V. 53. N 4. P. 361–367 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044185617020085.
28. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 117–123. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 4. P. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
29. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Нуралыев Б., Карасев Н.С., Белозеров А.Г. // *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 11–12. С. 62–66. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Nuralyev B., Karasev N.S., Belozеров A.G. // *Ross. Nanotekhnol.* 2015. V. 10. N 11–12. P. 62–66 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995078015060026.
30. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасёв Н.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 82–91. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2017. V. 60. N 9. P. 82–91 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017609.5591.
31. Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi B., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C. // *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. P. 67–74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
32. Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Капинос А.П., Белозеров А.Г., Бутман М.Ф. // *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 3–4. С. 74–79. Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Kapinos A.P., Belozеров A.G., Butman M.F. // *Ross. Nanotekhnol.* 2015. V. 10. N 3–4. P. 74–79 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995078015020159.
33. Бутман М.Ф., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Виноградов А.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 45–50. Butman M.F., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Vinogradov A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 12. P. 45–50.
34. Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л. // *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 9–10. С. 36–41. Butman M.F., Belozеров A.G., Karasev N.S., Kochkina N.E., Hodov I.A., Ovchinnikov N.L. // *Ross. NanoTekhnol.* 2015. V. 10. N 9–10. P. 36–41 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995078015050031.
35. Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Изюмова О.С., Бутман М.Ф. // Матер. докл. IX Междунар. конф. с элем. науч. шк. для молод. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2022. С. 114–116. Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Izyumova O.S., Butman M.F. // Coll. of the IX International Conference with elements of a scientific school for youth “Functional nanomaterials and high-purity substances”. Suzdal. 2022. P. 114–116 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 10.03.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 20.03.2023