

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТИ ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

В.Б. Моталов, Н.Л. Овчинников, М.Ф. Бутман

Владимир Борисович Моталов (ORCID 0000-0003-1504-3022)

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: v.motalov@gmail.com

Николай Львович Овчинников (ORCID 0000-0003-1392-5996), Михаил Федорович Бутман (ORCID 0000-0001-6575-6958)*

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru, butman@isuct.ru*

С помощью специальной методики высокотемпературной масс-спектрометрии исследована термическая эмиссия ионов щелочных металлов M^+ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) с поверхности синтезированных образцов Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Ce -пилларного и исходного монтмориллонита (выделен из бентонита Даиш-Салахлинского месторождения). Измерения выполнены на секторном магнитном масс-спектрометре с ординарной фокусировкой МИ-1201 (угол 90° , радиус кривизны 200 мм) с системой регистрации ионных токов на основе вторично-электронного умножителя R595 (Hamamatsu) и пикоамперметра 6485 (Keithley). Для измерений термоионной эмиссии высокодисперсные порошки исходного и пилларного ММ формовались в таблетки в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 1 мм. Ионы, эмитируемые нагретой поверхностью исследуемых образцов в вакууме (10^{-5} Па), вытягивались слабым электрическим полем с напряженностью $\sim 10^5$ В/м, создаваемым между держателем таблеток и электродом-коллиматором. Динамический диапазон измерений плотности эмиссионного тока (j) составил $2 \cdot 10^{-17}$ – $2 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² в температурном интервале 770–940 К. Вид температурных зависимостей имеет в каждом случае отличительные особенности: монотонный характер изменения j (ММ и Al_{13} -ПММ) и обратимая при охлаждении и нагревании аномалия изменения j (Al_{30} -ПММ и Al/Ce -ПММ) - скачкообразное падение тока при увеличении температуры, и наоборот, скачкообразное возрастание при снижении. Данный эффект проявляется противоположным образом в зависимости от ионного радиуса эмитируемых ионов: для Al_{30} -ПММ он нарастает с увеличением радиуса M^+ (интервал наблюдения 805–830 К), а для Al/Ce -ПММ убывает (860–885); причем в случае Al/Ce -ПММ для Li^+ имеет место инверсия аномалии: при увеличении температуры происходит скачкообразный рост величины $j(Li^+)$. Результаты интерпретированы с точки зрения зависимости эффективности термоионной эмиссии от фазовых превращений ансамбля пилларов, структура поверхности которых в межслоевом пространстве монтмориллонита определяет скорость миграции щелочных ионов к эмитирующей поверхности, а также взаимного влияния коэффициентов самодиффузии ионов M^+ в межслоевом пространстве монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллонит, интеркаляция, пилларинг, термоионная эмиссия, масс-спектрометрия

Для цитирования:

Моталов В.Б., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. Температурные аномалии термоионной эмиссии катионов щелочных металлов с поверхности пилларного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 85–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7146.

For citation:

Motalov V.B., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Temperature anomalies of the thermionic emission of alkali metal cations from the surface of pillared montmorillonite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 7. P. 85–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7146.

TEMPERATURE ANOMALIES OF THE THERMIONIC EMISSION OF ALKALI METAL CATIONS FROM THE SURFACE OF PILLARED MONTMORILLONITE

V.B. Motalov, N.L. Ovchinnikov, M.F. Butman

Vladimir B. Motalov (ORCID 0000-0003-1504-3022)

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: v.motalov@gmail.com

Nikolay L. Ovchinnikov (ORCID 0000-0003-1392-5996), Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958)*

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

E-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru, butman@isuct.ru*

Thermal emission of alkali metal ions M^+ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) from the surface of pristine montmorillonite (MM), isolated from bentonite of Dash-Salakhli deposit, and synthesized samples of Al_{13} -, Al_{30} -, and Al/Ce -PMM (PMM stands for pillared montmorillonite) was studied using a special technique of high-temperature mass spectrometry. The measurements were performed on a single focusing sector type magnet mass spectrometer MI-1201 (angle 90° , radius of curvature 200 mm) with a system of ion currents registration based on a secondary electron multiplier R595 (Hamamatsu) and a picoammeter 6485 (Keythley). For thermionic emission measurements, highly dispersed powders of the MM and PMM were molded into tablets in the form of disks with a diameter of 12 mm and a thickness of 1 mm. Ions emitted in vacuum (10^{-5} Pa) from the heated tablet surface were drawn by a weak electric field with a strength of $\sim 10^5$ V/m generated between the tablet holder and the collimator electrode. The dynamic range of emission current density (j) measurements was $2 \cdot 10^{-17}$ - $2 \cdot 10^{-11}$ A cm^{-2} in the temperature range of 770-940 K. The temperature dependences of j have distinctive features in each case: monotonic character of j change (MM and Al_{13} -PMM) and reversible at cooling and heating anomaly of j change (Al_{30} -PMM and Al/Ce -PMM) - a jump-like fall of current at temperature increase, and vice versa, a jump-like increase at decrease. This effect manifests itself in an opposite way depending on the ionic radius of the emitted ions: for Al_{30} -PMM it increases with increasing M^+ radius (observation interval 805-830 K), and for Al/Ce -PMM it decreases (860-885); in the case of Al/Ce -PMM for Li^+ there is an inversion of the anomaly: with increasing temperature there is a jump-like growth of $j(Li^+)$. The results are interpreted in terms of the dependence of the thermionic emission efficiency on phase transformations of the ensemble of pillars, whose surface structure in the interlayer space of montmorillonite determines the migration rate of alkali ions to the emitting surface, as well as the mutual influence of the self-diffusion coefficients of M^+ ions in the interlayer space of montmorillonite.

Keywords: montmorillonite, intercalation, pillaring, thermionic emission, mass spectrometry

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые алюмосиликаты являются перспективными минералами для получения функциональных материалов широкого спектра применения: сорбентов, ионитов, молекулярных сит, носителей катализаторов, твердых электролитов, нанокapsул для доставки лекарственных препаратов и др. [1, 2]. Большое количество работ выполняется с монтмориллонитом (ММ), как минералом с высокой емкостью катионного обмена [3]. Его строение характеризует трехслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров (Т), обращенные вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают

слой алюмогидроксильных октаэдров (О). Благодаря изоморфным замещениям (например, Si^{4+} на Al^{3+} в Т-слое и/или Al^{3+} на Mg^{2+} в О-слое), алюмосиликатные слои заряжены отрицательно. Электронейтральность минерала обеспечивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в гидратированном состоянии в межслоевом пространстве. Взаимодействие свободных катионов как между собой, так и с заряженными силикатными слоями может приводить при высоких температурах к изменениям в структуре слоев, особым последствием которых является необратимый коллапс межслоевого пространства, известный как эффект Гофмана-Клемена [4, 5], который

объясняется миграцией катионов малых размеров в гексагональную полость тетраэдрического листа и/или их внедрением в вакансию октаэдрического листа через гексагональный канал тетраэдрического листа [6-8].

Термическая устойчивость слоистой структуры ММ может быть обеспечена его модификацией, называемой пилларингом [9, 10] и рассматриваемой как один из подходов нанотехнологий в отношении слоистых минеральных субстратов. В частности, пилларный (столбчатый) ММ получают интеркаляцией полигидроксикомплексов металлов в его межслоевое пространство с последующим отжигом. В результате образуются кластероподобные образования - пиллары, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку. Как следствие, пилларный ММ характеризуется большими значениями площади удельной поверхности и объема порового пространства.

Ключевой проблемой получения пилларного ММ является гидролитический синтез интеркалянтов – крупноразмерных многозарядных полигидроксикомплексов металлов. Наиболее хорошо эта проблема изучена для алюминия, продуктами гидролиза которого являются, в частности, ионы $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (так называемые ионы Кеггина) (общепринятое краткое обозначение – Al_{13}) [7]. Гидролиз алюминия может быть интенсифицирован в гидротермальных условиях, что позволяет синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» ионы $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) - аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} [11]. Текстуальные свойства Al_{30} -пилларного ММ и термическая устойчивость его пилларов существенно повышаются по сравнению Al_{13} -пилларным ММ [12-19]. Дальнейший прогресс в пилларировании связан с более сложными комплексами на основе Кеггин-структур нежели Al_{30} . В частности, использование малых добавок церия в качестве комплексобразователя позволяет в процессе согидролиза синтезировать крупноразмерные комплексы на основе четырех и более лигандов Al_{13} [11]. Их использование как интеркалянтов при получении Al/Ce-пилларного ММ приводит к увеличению площади удельной поверхности, базального расстояния d_{001} , суммарного объема пор и фрактальной размерности порового пространства по сравнению с Al_{30} -пилларным ММ [11].

В поисках дополнительных методик исследования свойств подобных пилларных структур

интересно обратиться к тестированию их термоэмиссионных свойств. Наличие подвижных щелочных ионов в ММ позволяет отнести его к природным твердым электролитам [20]. Известно, что твердые электролиты могут эмитировать при нагревании ионы проводимости. Например, ранее в качестве эмиттеров щелочных ионов исследовались каркасные алюмосиликаты – цеолиты, характеризующиеся устойчивыми термоэмиссионными токами ионов M^+ (M – щелочной металл) [21]. Механизм эмиссии подразумевает доставку эмитируемых ионов к поверхности по внутрикристаллитным каналам, дислокациям или границам зерен материала-эмиттера [22]. Вполне резонно предположить, что галереи в межслоевом пространстве пилларного ММ могут рассматриваться как эффективные каналы диффузии ионов щелочных металлов к поверхности, а различие в размерах используемых в пилларинге гидроксокомплексов алюминия приводит к особенностям термической эмиссии ионов M^+ . Ранее нами изучена эмиссия ионов M^+ [23] с поверхности Al_{30} -пилларного ММ и впервые обнаружены аномальные эффекты температурной зависимости ионного тока.

С целью более глубокого понимания природы этого явления и его интерпретации в настоящей работе эти исследования расширены для ряда Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Ce-пилларных ММ, которые изучаются в сравнении между собой и с исходным ММ с целью определения эффективности эмиссии с их поверхности ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) и выявления характерных особенностей температурных зависимостей ионного тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ММ выделяли из природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения [24] методом седиментации: 20 г глины распускалось в 1 л дистиллированной воды. После 24-ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Выделенная фракция ММ подвергалась сушке при температуре 60 °С.

Растворы, содержащие поликатионы Al_{13} , готовили гидролизом хлорида алюминия: к 0,2 М раствору $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka) по капельно добавлялся 0,2 М раствор NaOH (Sigma Aldrich) до достижения молярного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2,4$ при pH = 4,3-4,7 и комнатной температуре. Далее раствор подвергали старению в течение 24 ч при 60 °С, в результате чего происходило образование полигидроксикомплексов Al_{13} [25]. Растворы, содержащие поликатионы Al_{30} , были получены по гидротермальной методике с использованием реактора

под давлением с фторопластовым вкладышем. Раствор, содержащий Al_{13} , выдерживался при $127\text{ }^{\circ}C$ в течение 5 ч [9]. Растворы, содержащие Al/Ce полигидроксикомплексы, были приготовлены также гидротермальной обработкой (в течение 20 ч при $135\text{ }^{\circ}C$) смеси растворов $Al_2Cl(OH)_5$ (Ningbo Distant Chemicals) и $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (Fluka) при молярном соотношении $Al:Ce = 15$ [26]. Концентрация растворов по Al^{3+} в реакторе составляла 5,1 М. Во всех случаях использовалась деионизованная вода.

Интеркаляцию ММ полигидроксикомплексами Al_{13} , Al_{30} и Al/Ce проводили посредством ионного обмена в 1%-ой водной суспензии при капальном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль $Al^{3+}/г$ ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при $80\text{ }^{\circ}C$. После 12-ч коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре $60\text{ }^{\circ}C$.

Пилларные материалы (обозначены как Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM) получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при температуре $300\text{ }^{\circ}C$ в течение 3 ч.

Для измерений термоионной эмиссии высокодисперсные порошки исходного и пилларного ММ формовались в таблетки в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 1 мм на прессе давлением 0,2 ГПа.

Масс-спектральные измерения проводились на секторном магнитном масс-спектрометре с ординарной фокусировкой МИ-1201, переоборудованном для проведения высокотемпературных экспериментов [27]. Образцы в виде таблеток закреплялись в молибденовом цилиндрическом держателе на глубине 2 мм от его поверхности. Нагрев держателя с таблеткой осуществлялся вольфрам-рениевой печью сопротивления. Для минимизации температурных градиентов нагревательный блок окружался системой танталовых радиационных экранов. Температура держателя контролировалась вольфрам-рениевой термпарой (W-Re5/W-Re20, тип А1), откалиброванной с точностью $\pm 5\text{ K}$ в отдельном эксперименте с металлическим серебром. Температура поверхности таблетки корректировалась на величину поправки, определенной в отдельном измерении при плавлении микропластины NaI, помещенной непосредственно на поверхность таблетки.

Ионы, эмитируемые нагретой поверхностью исследуемых образцов в вакууме (10^{-5} Па), вытягивались слабым электрическим полем с напряженностью $\sim 10^5$ В/м, создаваемым между держателем и

коллиматором, закрепленном на расстоянии 7 мм от поверхности таблетки. Прошедший через коллиматор пучок ионов фокусировался системой электростатических линз и ускорялся до энергии 3 кэВ. Сепарация ионов в пучке по отношению массы к заряду происходила в магнитном поле электромагнита (угол 90° , радиус кривизны 200 мм). Величина напряженности магнитного поля измерялась датчиком Холла. Система регистрации ионного тока включала вторично-электронный умножитель (ВЭУ) Hamamatsu R595 (Япония) и пикоамперметр Keithley 6485 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При температурах выше 770 К ионы щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ зарегистрированы в масс-спектрах термической эмиссии с поверхности всех исследованных образцов: ММ, Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM. Динамический диапазон измерений плотности эмиссионного тока (j) составил $2 \cdot 10^{-17} - 2 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻².

Температурные зависимости j показаны на рис. 1-4. Измерения начинались с верхнего конца температурного интервала и выполнялись в цикле охлаждения и последующего нагревания для проверки воспроизводимости результатов. Как видно из рис. 1-4, для всех образцов наблюдается удовлетворительная воспроизводимость данных в цикле. Однако вид температурных зависимостей имеет в каждом случае отличительные особенности. Если для ММ и Al_{13} -PMM температурные зависимости имеют монотонный характер изменения j , то в случае Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM наблюдается обратное при охлаждении и нагревании явление аномального нарушения монотонности изменения j в области температур приблизительно 805-830 и 860-885 К соответственно. Происходит скачкообразное падение тока при увеличении температуры, и наоборот, – скачкообразное возрастание при снижении. Интересным обстоятельством является то, что эта температурная аномалия по-разному проявляется для Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM, а также и индивидуально для каждого из эмитируемых ионов M^+ . В частности, для Al_{30} -PMM при изменении температуры скачкообразное изменение j максимально для ионов Cs^+ (характеризуется фактором $\sim 10^4$) и убывает в ряду $Cs^+-(Rb^+)-K^+-Na^+-Li^+$, т.е. с уменьшением размера катиона. (Точно оценить величину изменения ионного тока Rb^+ не представляется возможным, так как ток падает ниже предела чувствительности измерений в высокотемпературной области). При этом для иона Li^+ в пределах разброса экспериментальных данных эффект скачкообразного изменения ионного тока не наблюдается.

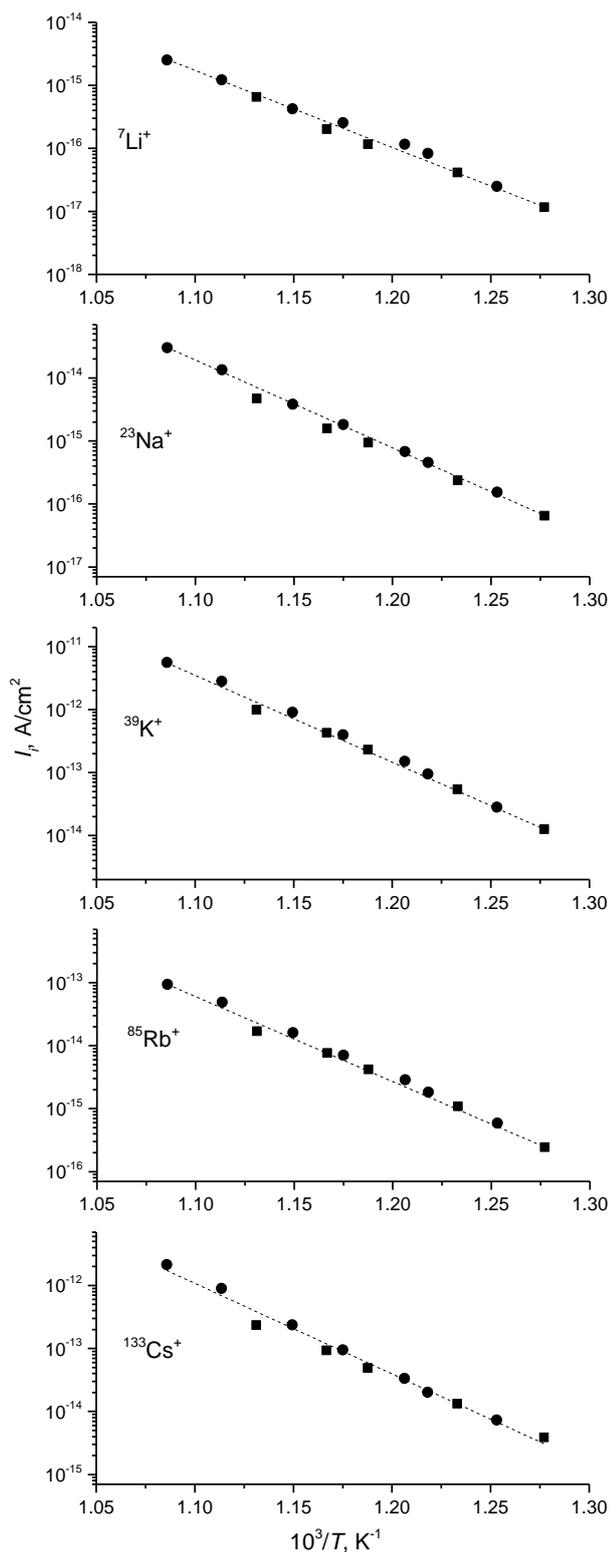


Рис. 1. Температурная зависимость плотности термоэмиссионных ионных токов M^+ с поверхности MM: ■ - охлаждение; ● - нагрев

Fig. 1. Temperature dependence of thermal emission ion currents M^+ measured from the surface of natural MM: ■ - cooling; ● - heating

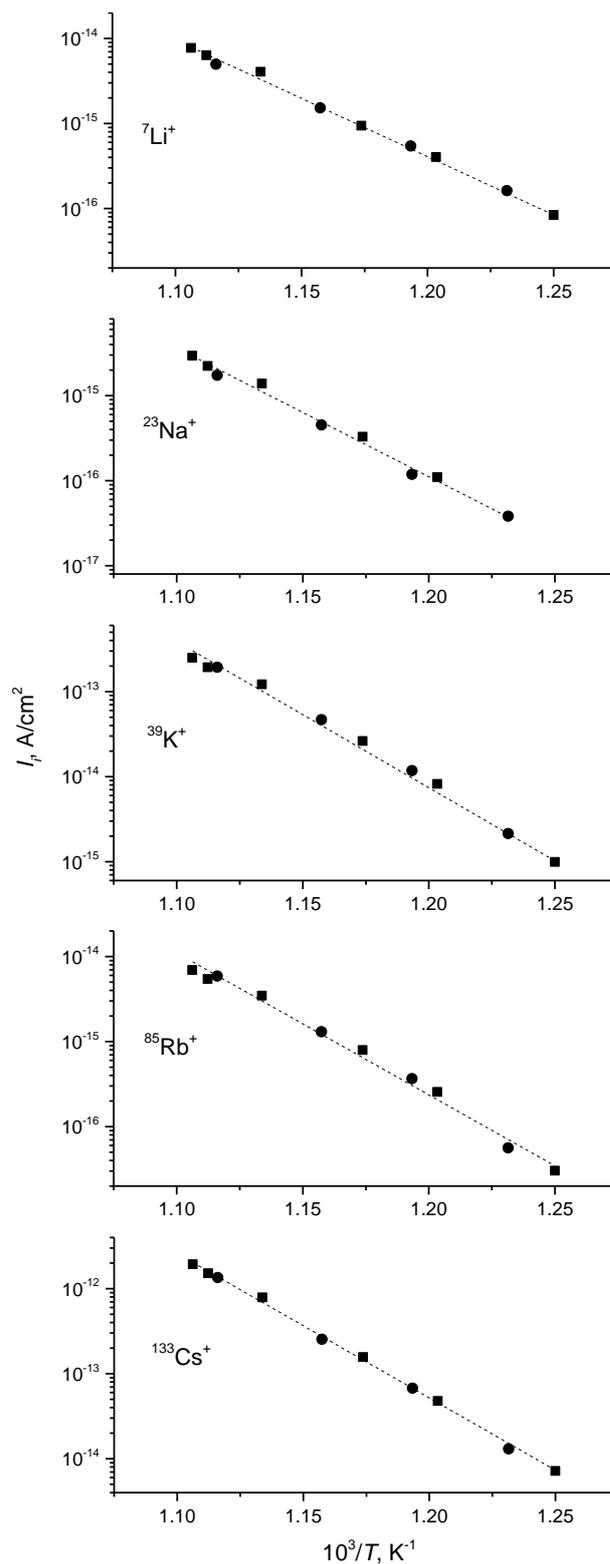


Рис. 2. Температурная зависимость плотности термоэмиссионных ионных токов M^+ с поверхности Al_{13} -PMM: ■ - охлаждение; ● - нагрев

Fig. 2. Temperature dependence of thermal emission ion currents M^+ measured from the surface of Al_{13} -PMM: ■ - cooling; ● - heating

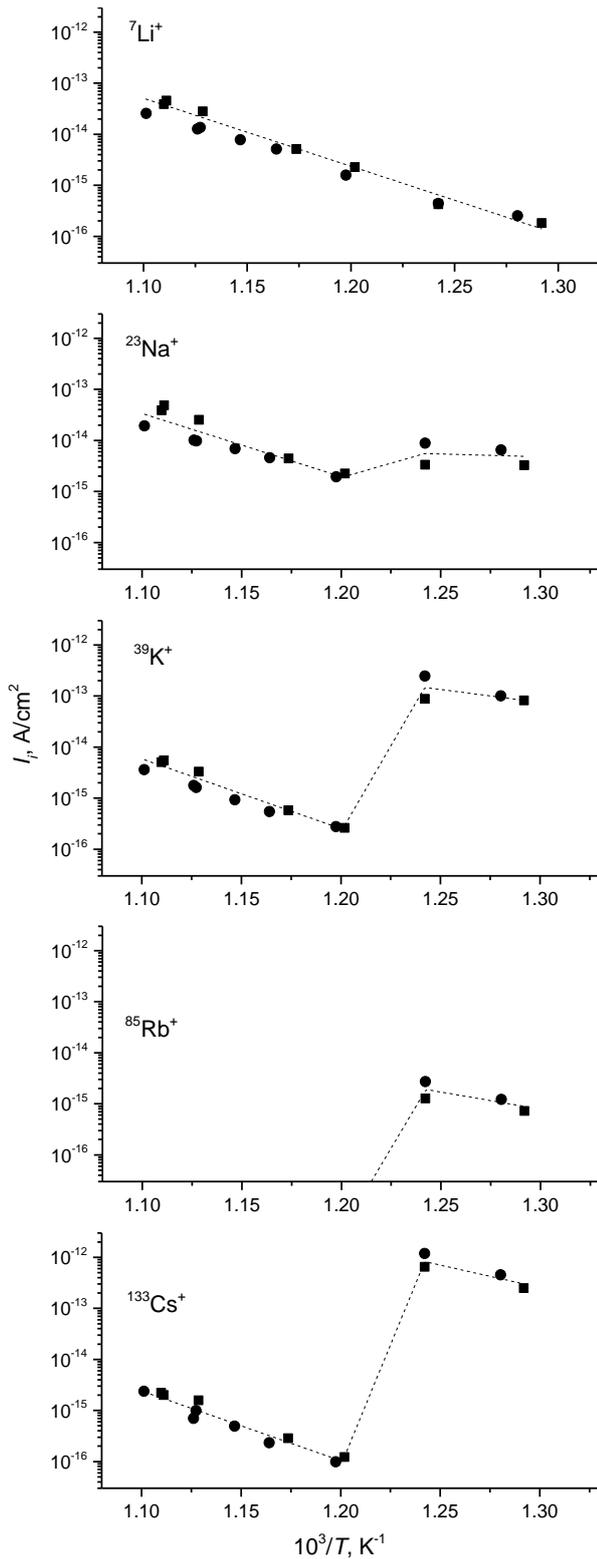


Рис. 3. Температурная зависимость плотности термоэмиссионных ионных токов M^+ с поверхности Al_{30} -PMM: ■ - охлаждение; ● - нагрев
 Fig. 3. Temperature dependence of thermal emission ion currents M^+ measured from the surface of Al_{30} -PMM: ■ - cooling; ● - heating

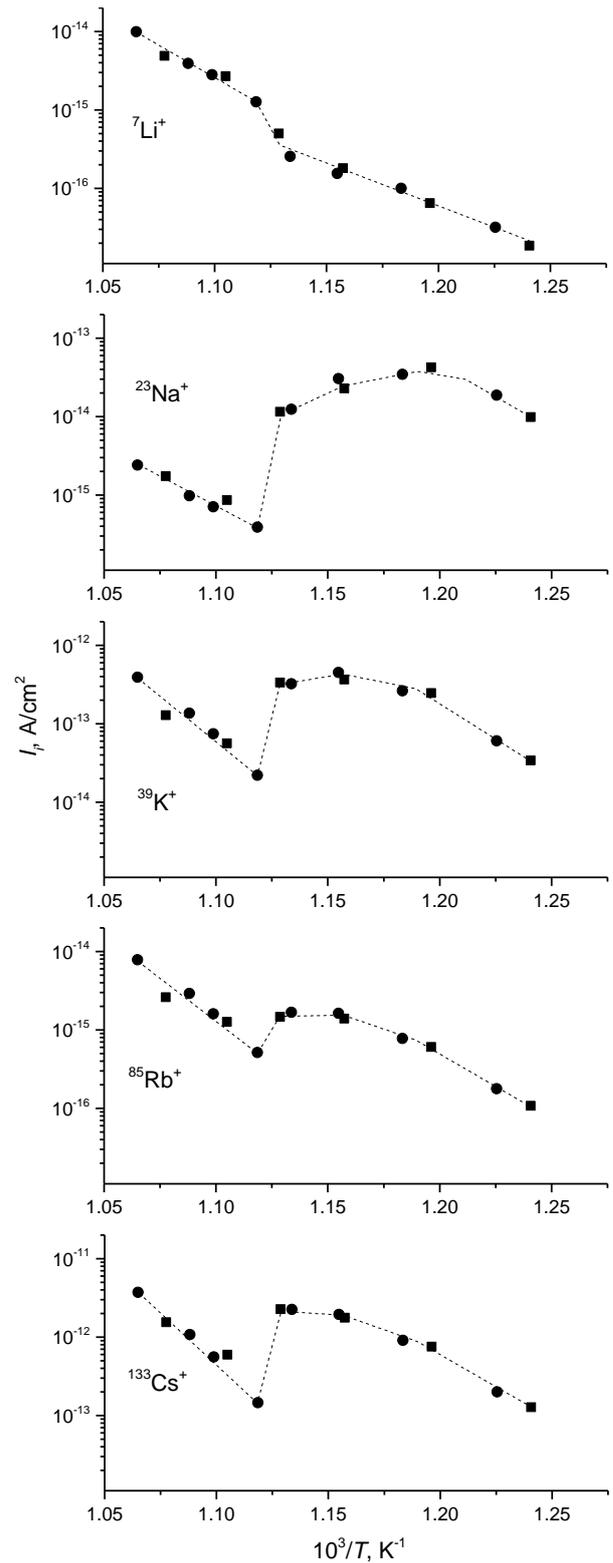


Рис. 4. Температурная зависимость плотности термоэмиссионных ионных токов M^+ с поверхности Al/Ce -PMM: ■ - охлаждение; ● - нагрев
 Fig. 4. Temperature dependence of thermal emission ion currents M^+ measured from the surface of Al/Ce -PMM: ■ - cooling; ● - heating

Масс-спектры термоионной эмиссии
Table 1. Thermionic emission mass spectra

Образец	$T_{\min}, \text{K}/T_{\max}, \text{K}$	j_i/j_{\max} (%) при T_{\min}/T_{\max} с				
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
ММ	783/921	0,085/0,019	0,37/0,39	100/100	3,7/3,2	53/66
Al_{13} -PMM	800/904	0,29/0,099	0,12/0,063	8,0/7,5	0,47/0,40	100/100
Al_{30} -PMM	774/901	0,018/60	0,54/100	19/18	0,32/-	100/14
Al/Ce -PMM	806/939	0,0036/0,066	3,2/0,027	15/6,1	0,094/0,23	100/100

В случае же Al/Ce -PMM наблюдается обратный эффект: величина аномального скачка j убывает от Na^+ к Cs^+ . Более того, в случае Li^+ имеет место инверсия температурной аномалии: при увеличении температуры происходит скачкообразный рост величины $j(\text{Li}^+)$.

В табл. 1 представлены масс-спектры, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей с учетом обратной пропорциональности коэффициента умножения ВЭУ корню из массы иона, в виде доли от максимального ионного тока j_i/j_{\max} для минимальной (T_{\min}) и максимальной (T_{\max}) температур измерений. Из табл. 1 видно, что для ММ во всем интервале температур ионный ток уменьшается в ряду K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Na^+ , Li^+ . Во всех пилларных образцах при T_{\min} доминирующим ионом в масс-спектрах становится Cs^+ и токи убывают в рядах Cs^+ , K^+ , Rb^+ , Li^+ , Na^+ (Al_{13} -PMM) и Cs^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Li^+ (Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM). При T_{\max} для ММ и Al_{13} -PMM ряды убывания не изменяются, тогда как для пилларных образцов с наблюдаемым эффектом аномалии тока происходят изменения: Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ (Al_{30} -PMM) и Cs^+ , K^+ , Rb^+ , Li^+ , Na^+ (Al/Ce -PMM), отражая тот факт, что аномалия приводит к существенному изменению эффективности эмиссии ионов с разным ионным радиусом.

Вполне очевидно, что эффективность миграции эмитируемых ионов к поверхности термоионного эмиттера в наложенном электрическом поле в значительной степени зависит от структурных особенностей внутренних поверхностей каналов проводимости, причем размер ионов может быть важной причиной различия в скоростях их миграции к поверхности [28]. В пилларном ММ удельная площадь внутренней поверхности межслоевого пространства в значительной степени определяется самими пилларами. То или иное изменение структурных особенностей пилларов, по видимому, должно отразиться на эффективности термоионной эмиссии. С высокой долей вероятности, обнаруженные в случае Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM аномалии связаны именно со свойствами ансамбля пилларов в данных материалах. Отсутствие

аномалии в случае Al_{13} -PMM лишь подтверждает это предположение, поскольку, как известно из литературы [29], пилларная структура этого типа термически стабильна лишь до 770 К. Нагрев Al_{13} -PMM до более высоких температур приводит к ее коллапсу, в результате чего параметр базального расстояния существенно уменьшается и приближается по величине к d_{001} исходного ММ. Поэтому термоионная эмиссия могла быть исследована только после коллапса Al_{13} -пилларов. С другой стороны, авторами [16] доказано, что пилларная структура в Al_{30} -PMM сохраняется вплоть до 1050 К. Иными словами, Al_{30} -пиллары являются термически существенно более устойчивыми по сравнению с Al_{13} -пилларами: и в силу размеров, и особенностей строения, и количества связей Al-O-Si , сшивающих пиллары с силикатными слоями ММ. Резонно предположить, что пиллары в материале Al/Ce -PMM также обладают повышенной термической устойчивостью, сопоставимой с Al_{30} -пилларами. Во-первых, их размеры не уступают размерам Al_{30} -пилларов [14], и, во-вторых, из литературы известно, что включение ионов церия повышает термическую стабильность пилларов, прежде всего, благодаря замедлению их дегидроксилирования с повышением температуры [26]. Исходя из сказанного, можно заключить, что температурные аномалии эмиссионного тока связаны с химическими трансформациями пилларов и сопутствующими реакциями с ионами щелочных металлов. В контексте этого обсуждения уместно упомянуть об эффекте высокотемпературной аномалии ионной электропроводности ММ (800-900 К) [30], который может иметь близкую физико-химическую природу, связанную по мнению автора [30] с термохимическими процессами с участием кластерных ансамблей атомов алюминия в октаэдрическом слое минерала и гидроксильных частиц. Образование пилларов при отжиге ММ, интеркалированного гидроксокомплексами алюминия, также должно проходить через стадии дегидроксилирования.

Известно, что при разложении гидроксида алюминия на воздухе при нормальном давлении и

зависимости от термической предыстории и формы исходного вещества образуются различные структурные формы оксида алюминия [31]; причем микропримеси щелочных металлов могут стабилизировать ту или иную промежуточную полиморфную модификацию [32]. В нашем случае синтезированный Al_{30} -РММ можно рассматривать как алюмосиликатную матрицу, в межслоевом пространстве которой равномерно распределены нанокристаллиты пилларов со структурой, близкой к структуре бемита (γ - $AlO(OH)$). Ранее установлено [33, 34], что, во-первых, превращение γ - $AlO(OH) \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3 (в том числе для нанокристаллов [35]) в температурном интервале 400–600 °С является классическим примером топохимической реакции, в которой сохраняется структура бемита, и, во-вторых, согласно термодинамическим расчетам [32] образующаяся γ -модификация оксида алюминия во всем температурном интервале дегидратации бемита является неустойчивой к обратному процессу – гидратации. Образующаяся γ -фаза имеет значительную концентрацию бемитоподобных дефектов упаковки, которые медленно «залечиваются» в широком диапазоне температур вплоть до 800 °С, объясняя способность γ - Al_2O_3 сорбировать H_2O при высоких температурах [36].

Таким образом, нагрев бемитоподобных пилларов должен приводить к образованию пилларов со структурой γ - Al_2O_3 . При этом высвобождение молекул воды может сопровождаться образованием гидратированных ионов щелочных метал-

лов $M(H_2O)_n^+$. Их наличие в межслоевом пространстве ММ позволяет обеспечить обратимость превращения γ - Al_2O_3 -подобных пилларов в γ - $AlO(OH)$ -подобные при охлаждении эмиттера.

Вышеприведенные рассуждения аналогичны и для случая Al/Ce -РММ, для которого аномалия эмиссии, а в данной интерпретации и фазовое превращение пилларов, наблюдается в области более высоких температур по сравнению с Al_{30} -РММ, что объясняется и укрупненными размерами пилларов, и включением в их состав ионов церия. Это объяснение основано на известном факте, что температура фазового превращения алюмооксидных наночастиц увеличивается с увеличением размера частиц, причиной чего является увеличение энергии фазового превращения, например, благодаря увеличению поверхностной энергии частиц [37].

Физической причиной самой аномалии эмиссии предположительно является различие морфологии поверхности двух структурных типов пилларов. Известно, что фазовое превращение γ - $AlO(OH) \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3 приводит к появлению на поверхности кристалла катионов Al^{3+} и изменению структуры, связанному с образованием вместо двухмерной слоистой трехмерной решетки, обладающей большей энергетикой и более напряженным силовым полем поверхности [38]. Это обстоятельство может быть причиной повышения энергии активации миграции ионов M^+ и соответственно понижения эффективности термоионной эмиссии в случае γ - Al_2O_3 -пилларов по сравнению со случаем γ - $AlO(OH)$ -пилларов.

Таблица 2

Энергии активации термоионной эмиссии
Table 2. Activation energies of thermal ion emission

Образец	ΔT , К	E_a , эВ*				
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
ММ	783-921	2,3±0,1	2,6±0,1	2,7±0,1	2,6±0,1	2,7±0,1
Al_{13} -РММ	800-904	2,7±0,1	2,9±0,2	3,3±0,2	3,3±0,2	3,4±0,1
Al_{30} -РММ	832-901	2,6±0,2	2,4±0,2	2,6±0,1		2,8±0,3
Al/Ce -РММ	894-939	2,6±0,1	2,6±0,2	3,6±0,3	3,3±0,3	4,1±0,3

Примечание: * Усредненные величины для цикла нагревание-охлаждение
Note: * Average values for the heating-cooling cycle

В табл. 2 приведены величины E_a , полученные из зависимостей $\ln j(M^+) = f(1/T)$. В случае ММ и Al_{13} -РММ они рассчитаны для всего интервала температур измерений термоионной эмиссии, а в случае Al_{30} -РММ и Al/Ce -РММ только для интервала температур выше наблюдаемой температурной аномалии, поскольку получение достоверных значений для низких температур измерений эмиссии (до проявления аномалии) невозможно по причине его узости и неопределенности температур

начала фазовых превращений пилларов. Из табл. 2 видно, что с увеличением ионного радиуса M^+ величина E_a , как правило, повышается или не убывает. Сравнение E_a для разных исследованных образцов не позволяет выявить корреляцию с абсолютными величинами $j(M^+)$ (рис. 1-4), из чего можно сделать вывод о большом влиянии на эмиссию концентрационного фактора n_s – поверхностной концентрации катионов M^+ , закрепленных в

адсорбционных центрах на поверхности материала: $j(M^+) = en_s(M^+)v \exp[-E_a(M^+)/kT]$, где e – элементарный заряд, v – частотный фактор термоэмиссии, k – постоянная Больцмана. В условиях термодинамического равновесия концентрации ионов M^+ на поверхности минералов определяют, в основном, два фактора: общая концентрация данной примеси в минерале и ее перераспределение между объемом и поверхностью. Известно, что в ММ с термодинамической точки зрения сегрегация ионов щелочных металлов на поверхности с локализацией на доступных адсорбционных центрах типа $(-AlO)^-$ и $(-SiO)^-$ определяется энергией гидратации M^+ : чем выше энергия гидратации, тем ниже сродство к поверхности [39]. Энергия гидратации возрастает от цезия к литию [40]. Это объясняет высокие значения $j(Cs^+)$ и низкие $j(Li^+)$.

Поскольку энергия активации термической эмиссии (табл. 2) существенно больше энергии активации электропроводности монтмориллонитовых глин (0,5-1,8 эВ для температурного интервала 750-950 К [30]), то, по-видимому, сама величина E_a близка к энергии связи ионов с поверхностными адсорбционными центрами. Кинетическая природа параметра n_s определяется скоростью заполнения поверхностных адсорбционных центров благодаря миграции катионов данного вида из объема материала на его поверхность при наложении внешнего электрического поля.

В заключение обсудим вышеотмеченную закономерность, связанную как с обращением величины изменения тока при аномалии в ряду от Na^+ к Cs^+ для Al_{30} -PMM (рис. 3) и Al/Ce -PMM (рис. 4), так и взаимосвязанную инверсию аномалии тока Li^+ для Al/Ce -PMM (рис. 4).

Подвижность катионов M^+ в межслоевом пространстве обезвоженного ММ определяется, прежде всего, их индивидуальными коэффициентами самодиффузии [6]. Катионы конкурируют между собой за места адсорбции, оказывая тем самым очень сильное взаимное влияние на величины коэффициентов самодиффузии [41]. Поскольку пиллары составляют существенную часть удельной площади поверхности внутрислоевого пространства, то их структура и химический состав будут также важным фактором влияния на подвижность M^+ . Фазовое превращение пилларов приводит к изменению их структуры/объема, что, в свою очередь, должно приводить к двум эффектам: (i) изменению коэффициентов самодиффузии M^+ и (ii) некоторому искажению структуры силикатных слоев в местах сшивок пилларов со слоями. Второе

обстоятельство может быть причиной возникновения дополнительных «окон» диффузии ионов Li^+ , аккумулированных внутри слоев, в межслоевое пространство и служить объяснением инвертированной аномалии для Li^+ по сравнению с другими катионами M^+ (рис. 4). Появление дополнительного количества катионов лития в межслоевом пространстве оказывает сильное влияние на коэффициенты самодиффузии, причем, как видно из рис. 4, чем меньше катион, тем влияние оказывается сильнее. В этом, по нашему мнению, заключается причина столь сильных различий в проявлении аномалий эмиссии между двумя пилларными образцами Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе масс-спектрометрическим методом (в динамическом диапазоне плотности эмиссионного тока $2 \cdot 10^{-17}$ - $2 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² и интервале температур 770-940 К) исследована термическая эмиссия ионов щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ с поверхности синтезированных образцов Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Ce -пилларного и исходного монтмориллонита. Наиболее важным результатом является обнаружение аномального характера температурной зависимости термоионных токов в случае наиболее термостабильных пилларных материалов - Al_{30} -PMM и Al/Ce -PMM. Аномалия представляет собой скачкообразное падение тока при увеличении температуры, и наоборот, скачкообразное возрастание при снижении, т.е. является обратимой при последовательном нагревании и охлаждении материалов. Данный эффект проявляется противоположным образом в зависимости от ионного радиуса эмитируемых ионов: для Al_{30} -PMM он нарастает с увеличением радиуса M^+ (интервал наблюдения 805-830 К), а для Al/Ce -PMM убывает (860-885); причем в случае Al/Ce -PMM для ионов Li^+ имеет место инверсия аномалии: при увеличении температуры происходит скачкообразный рост величины $j(Li^+)$. Предлагаемая авторами интерпретация наблюдаемой аномалии основана на предполагаемой зависимости эффективности термоионной эмиссии от фазовых превращений ансамбля пилларов, а также взаимного влияния коэффициентов самодиффузии ионов M^+ в межслоевом пространстве монтмориллонита.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. (тема № FZZW-2024-0004).

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 and development (topic No. FZZW-2024-0004).

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

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Blevins N.R.** An Introduction to Aluminosilicates Series: Geology and Mineralogy Research Developments. Nova Science Publ. 2020. 496 p.
2. **Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C.** Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 2-21. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.013.
3. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and mineralogy of clay minerals. *Dev. Clay Sci.* 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
4. **Hofmann U., Klemen R.Z.** Verlust der austauschfähigkeit von lithiumionen an bentonit durch erhitzung. *Anorg. Allg. Chem.* 1950. V. 262. N 1-5. P. 95-99. DOI: 10.1002/zaac.19502620114.
5. **Haimovich A., Goldbourn A.** Characterization of lithium coordination sites with magic-angle spinning NMR. *J. Magn. Reson.* 2015. V. 254. P. 131-138. DOI: 10.1016/j.jmr.2015.02.003.
6. **Gournis D., Lappas A., Karakassides M.A., Többsen D., Moukarika A.** A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Phys. Chem. Minerals.* 2008. V. 35. P. 49-58. DOI: 10.1007/s00269-007-0197-z.
7. **Bodart P.R., Delmotte L., Rigolet S., Brendlé J., Gougeon R.D.** $7\text{Li}\{19\text{F}\}$ TEDOR NMR to observe the lithium migration in heated montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 157. P. 204-211. DOI: 10.1016/j.clay.2018.03.007.
8. **Wu Z., Zhao H., Zhou X., Wang Y., Zuo K., Cheng H.** Thermal Migration Behavior of Na^+ , Cu^{2+} and Li^+ in Montmorillonite. *Minerals.* 2022. V. 12. P. 477. DOI: 10.3390/min12040477.
9. **Bergaya F., Aouad A., Mandalia T.** Pillared Clays and Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.* 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
10. **Vicente M.A., Gil A., Bergaya F.** Pillared Clays and Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.* 2013. V. 5. P. 523-557. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00017.
11. **Allouche L., Gérardin C., Loiseau T., Férey G., Taulelle F.** Al₃₀: a giant aluminum polycation. *Angew. Chem.* 2000. V. 112. N 3. P. 521-524. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3%3C521::AID-ANGE521%3E3.0.CO;2-6.
12. **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. **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. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 159-172 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6833j.
13. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V., Nuralyev B.** Synthesis of Al₂O₃-pillared montmorillonite by intercalation of "giant" aluminum polycations. *Lett. Mater.* 2013. V. 3. N 4. P. 284-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
14. **Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л.** Структурные и текстурные свойства пилларного монтмориллонита при интеркаляции крупноразмерных Al- и Al/Ce-полигидрохсокомплексов. *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 9-10. С. 36-41. **Butman M.F., Belozеров A.G., Karasev N.S., Kochkina N.E., Khodov I.A., Ovchinnikov N.L.** Structural and textural properties of pillared montmorillonite at intercalation of large Al-and Al/Ce-polyhydroxocomplexes. *Nanotechnologies in Russia.* 2015. V. 10. P. 706-712 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995078015050031.
15. **Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Xi Y., He H.** Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 242. P. 256-263. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.01.039.
16. **Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Su Y., Zhu R., Xi Y., He H.** Superior thermal stability of Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al₁₃ pillared montmorillonite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 265. P. 104-111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.007.
17. **Wen K., Zhu J., Chen H., Ma L., Liu H., Zhu R., He H.** Arrangement models of Keggin-Al₃₀ and Keggin-Al₁₃ in the interlayer of montmorillonite and the impacts of pillaring on surface acidity: A comparative study on catalytic oxidation of toluene. *Langmuir.* 2019. V. 35. N 2. P. 382-390. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03447.
18. **Wen K., Wei J., He H., Zhu J., Xi Y.** Keggin-Al₃₀: An intercalant for Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 180. P. 1. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105203.
19. **Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.** Оценка детоксицирующей способности органоминеральных комплексов на основе гуминовых кислот и Al₃₀-пилларного монтмориллонита по отношению к нефти в воде. *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.** Evaluation of detoxifying ability of organomineral complexes based on humic acids and Al₃₀-pillared montmorillonite in relation to oil in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 117-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
20. **Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C.** Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. N 1-2. P. 67-74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
21. **Pargelis A.N., Seidl M.** Thermionic emission of alkali ions from zeolites. *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 9. P. 4933-4938. DOI: 10.1063/1.325529.
22. **Dabringhaus H., Butman M.F.** Dislocations as sources of ions from NaCl and KCl (100) surfaces. *Surf. Sci.* 2004. V. 560. N 1-3. P. 167-182. DOI: 10.1016/j.susc.2004.04.034.
23. **Motalov V.B., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F.** Thermal Emission of Alkali Metal Ions from Al₃₀-Pillared Montmorillonite Studied by Mass Spectrometric Method. *J. Anal. Methods Chem.* 2017. V. 2017. P. 4984151. DOI: 10.1155/2017/4984151.
24. **Наседкин В.В.** Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. 85 с. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhlin sky bentonite deposit (formation and prospects of development). Moscow: GEOS. 2008. 85 p.
25. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Cat. Rev.Sci. Eng.* 2008. V. 50. N 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.

26. Valverde J.L., Cañizares P., Kou M.S., Molina C.B. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. N 4. P. 424-432. DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480402.
27. Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф. Автоматизированный комплекс для высокотемпературных исследований на базе масс-спектрометра МИ1201. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73-77. Dunaev A.M., Kryuchkov A.S., Kudin L.S., Butman M.F. Automated complex for high-temperature research based on the MI1201 mass spectrometer. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 8. P. 73-77 (in Russian).
28. Abramov S. V., Chilingarov N.S., Sidorov L.N. Use of superionics for studying complex negative ions in vapors of non-volatile compounds. *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. N 5. P. 580. DOI: 10.1134/S1023193507050126.
29. Gonzalez F., Pesquera C., Benito I., Mendioroz S. Aluminum-gallium pillared montmorillonite with high thermal stability. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991. V. 8. P. 587-588. DOI: 10.1039/c39910000587.
30. Guseinov A.A. Electrical properties of montmorillonite studied together with the processes occurring under thermal activation. *Phys. Solid Earth.* 2017. V. 53. N 6. P. 845-854. DOI: 10.1134/S1069351317060015.
31. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. N 8. P. 1995-2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
32. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях. *Неорг. материалы.* 2005. Т. 41. № 5. С. 540-547. Almyasheva O.V., Korytkova E.N., Maslov A.V., Gusarov V.V. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. *Inorg. Mater.* 2005. V. 41. P. 460-467. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7.
33. Bhaduri S., Zhou E., Bhaduri S.B. Auto ignition processing of nanocrystalline α -Al₂O₃. *Nanostruct. Mater.* 1996. V. 7. N 5. P. 487-496. DOI: 10.1016/0965-9773(96)00030-X.
34. Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Poltavtsev N.S., Kurilo Yu. P. Evolution of phase composition in the thermal decomposition of nanosized aluminum hydroxides. *Powder Metall Met. Ceram.* 2009. V. 48. P. 478-484. DOI: 10.1007/s11106-009-9139-2.
35. Zhang X., Ge Y., Hannula S.P., Levänen E., Mäntylä T. Process study on the formation of nanocrystalline α -alumina with novel morphology at 1000° C. *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. N 13. P. 1915-1922. DOI: 10.1039/b819592g.
36. Smith S.J., Amin S., Woodfield B.F., Boerio-Goates J., Campbell B.J. Phase progression of γ -Al₂O₃ nanoparticles synthesized in a solvent-deficient environment. *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. N 8. P. 4411-4423. DOI: 10.1021/ic302593f.
37. Kim H.N., Lee S.K. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ²⁷Al NMR study. *Am. Mineral.* 2013. V. 98. N 7. P. 1198-1210. DOI: 10.2138/am.2013.4364.
38. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО «Паладин Принта». 2010. 288 с. Chukin G.D. Structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Reaction mechanisms. М.: ООО Paladin Printa. 2010. 288 p. (in Russian).
39. Doi A., Ejtemaei M., Nguyen A.V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite. *Miner. Eng.* 2019. V. 143. P. 105929. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105929.
40. Kebarle P., Arshadi M., Scarborough J. Comparison of Individual Hydration Energies for Positive and Negative Ions on the Basis of Gas-Phase Hydration Experiments. *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. N 2. P. 1049-1050. DOI: 10.1063/1.1671101.
41. Wang C., Myshkin V.F., Khan V.A., Poberezhnikov A.D., Baraban A.P. Effect of Temperature on the Diffusion and Sorption of Cations in Clay Vermiculite. *ACS Omega.* 2022. V. 7. N 14. P. 11596-11605. DOI: 10.1021/acsomega.1c06059.

Поступила в редакцию 09.10.2024

Принята к опубликованию 09.01.2025

Received 09.10.2024

Accepted 09.01.2025