

Федеральное государственное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук

На правах рукописи



Аликина Юлия Александровна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ
КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Голубева Ольга Юрьевна

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Общая характеристика глинистых минералов	9
1.2 Структура и морфология гидросиликатов подгруппы каолинита	12
1.3 Физико-химические свойства природного галлуазита и каолинита	15
1.4 Качественные методики определения природного галлуазита и каолинита	19
1.5 Гидротермальный синтез пористых алюмосиликатов подгруппы каолинита	22
1.6 Области применения гидросиликатов подгруппы каолинита	26
1.7 Заключение к главе 1	30
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ	31
2.1 Синтез силикатов подгруппы каолинита	31
2.1.1 Подготовка алюмосиликатных гидрогелей	31
2.1.2 Гидротермальный синтез алюмосиликатов различной морфологии	31
2.2 Исследование физико-химических, пористо-текстурных характеристик образцов алюмосиликатов	32
2.3 Исследование сорбционных свойств	36
2.3.1 Эксперименты по адсорбции органических молекул и ионов тяжелых металлов	36
2.3.2 Математическая обработка результатов экспериментов	38
2.4 Исследование гемолитической активности и цитотоксичности	42
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ	43
3.1 Влияние условий гидротермального синтеза на структуру и морфологию гидросиликатов подгруппы каолинита	43
3.1.1 Влияние температуры и продолжительности синтеза	43
3.1.2 Влияние рН среды и введения минерализаторов	58
3.1.3 Механизм формирования гидросиликатов подгруппы каолинита различной морфологии	72
3.2 Анализ экспериментальных изотерм адсорбции	73
3.3 Исследование кинетики адсорбции органических красителей	76
3.4 Исследование кислотно-основных свойств поверхности образцов	80
3.5 Исследование гемолитической и биологической активности	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
Список сокращений	88
Список литературы	89
Приложение А. Микрофотографии образцов	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Глинистые минералы, слоистые силикаты магния или алюминия, являются самыми распространенными порообразующими компонентами верхней оболочки Земли. Данные соединения обладают рядом уникальных свойств, таких как наличие пор, полостей и каналов различных размеров, обменных катионов и активных центров на поверхности, способны интеркалировать вещества с расширением межпакетного пространства и последующей эксфолиацией¹ на отдельные слои [1]. Особый интерес представляют минералы подгруппы каолинита в связи с тем, что они могут формировать различные морфологии частиц. Так, галлуазит в природе встречается в виде трубок, сфер, волокон, цилиндров и др. [2–4]. Для каолинита наиболее характерной является пластинчатая морфология, при некоторых условиях возможно образование сферических частиц [5–8], однако механизм их формирования все еще остается предметом обсуждения. Кроме того, эти минералы, имея одинаковый химический состав, могут существенно различаться по свойствам. Так, например, было показано, что нанотрубчатый галлуазит обладает большей сорбционной способностью как по отношению к катионным, так и анионным красителям, чем пластинчатый каолинит [9]. Возможно, это различие связано с морфологическими особенностями, а также с тем фактом, что на внешнем слое трубок содержатся отрицательно-заряженные силоксановые группы, а на внутреннем – положительно-заряженные алюминольные группы, что позволяет эффективно сорбировать разно-заряженные ионы.

Галлуазит и каолинит представляют интерес также ввиду большого разнообразия областей их применений. Они используются в промышленности как адсорбенты, наполнители, например, бумаги (улучшается яркость, непрозрачность, гладкость изделия, восприимчивость чернил и удобство печати), добавляются в краски на водной основе, используются как стабилизаторы эмульсий и могут служить источниками оксидов алюминия и кремния в синтезе цеолитов [10]. Каолинит – самый важный глинистый минерал, используемый в керамических изделиях из-за его физических и химических свойств, которые придают керамике пластичность, прочность, цвет, огнеупорность, легкость заливки, водопоглощение и контролируемость усадки. Однако существует ряд задач, например в области медицины и катализа, где использование природных минералов невозможно в силу их неоднородности по фазовому составу, дисперсности и текстурным характеристикам, которые сильно варьируются в зависимости от месторождения. При этом, уникальные структурные особенности таких минералов могут быть

¹ Эксфолиация – разделение силикатных слоев без сохранения кристаллографической ориентации и химических связей вследствие внедрения молекул в межслоевое пространство.

востребованы для создания функциональных материалов с определенным комплексом свойств, в том числе новых эффективных медицинских сорбентов для наружного и внутреннего применения, носителей лекарственных препаратов, селективных сорбентов для очистки сточных и промышленных вод, катализаторов или носителей катализаторов, а также для использования в качестве наполнителей для разработки полимер-неорганических композитов с новыми свойствами.

В связи с этим, актуальным является использование синтетических соединений, имеющих все структурные преимущества природных минералов, а также комплекс заданных характеристик (состав, размер и морфология частиц, пористость, свойства поверхности, биологическая и каталитическая активность), и при этом не обладающих их недостатками. Получить такие материалы возможно с использованием природоподобных технологий, к которым относится направленный гидротермальный синтез. Гидротермальная обработка происходит при высокой температуре и давлении, благодаря этому повышается растворимость неорганических веществ (оксидов, силикатов, германатов, фосфатов, сульфидов). Гидротермальный синтез является одним из наиболее распространенных способов получения слоистых алюмосиликатов. Также путём направленной самоорганизации алюмосиликатных наночастиц в условиях контролируемого гидротермального синтеза можно получать структуры, не характерные для природных соединений, и обладающие набором потенциально значимых характеристик.

Степень разработанности темы исследования. В литературе представлены работы по синтезу каолинита, в которых описывается влияние состава исходных прекурсоров, температуры и времени гидротермальной обработки на скорость образования каолинита (например, [8, 11–13]). Однако некоторые данные являются неоднозначными, а причины и условия формирования той или иной морфологии в настоящий момент полностью не установлены. Наряду с этим, задача получения однофазного продукта высокой степени кристалличности, а тем более задача получения материалов с заданными характеристиками, в частности, с определенной морфологией, остается все еще не решенной. Кроме того, работ по изучению влияния условий получения галлуазита и каолинита на его свойства крайне мало. Стоит отметить, что основная масса публикаций по изучению алюмосиликатов подгруппы каолинита посвящена природным нанотрубкам галлуазита. Данный факт обуславливается тем, что они имеют потенциал применения в качестве наполнителей различных материалов, улучшающих физико-механические характеристики, а уникальные мезопористые и макропористые каналы нанотрубок делают их перспективными нанореакторами, контейнерами для лекарств и носителями различных веществ [14–16]. В то же время всё еще недостаточное внимание уделено свойствам минералов данной подгруппы с другой морфологией, например сферической. Вероятно, это может быть

связано с трудностью выделения одной морфологии у природных образцов, а также с отсутствием информации об их свойствах. В исследовании по теме диссертационной работы [17] было показано, что синтетические алюмосиликаты со структурой галлуазита со сферической морфологией частиц обладают значительной удельной поверхностью и сорбционной емкостью по отношению к красителю метиленовому голубому, превышающими соответствующие значения для частиц с пластинчатой и нанотрубчатой морфологиями.

Устранить перечисленные проблемы предлагается при помощи направленного гидротермального синтеза слоистых алюмосиликатных наноструктур с набором определенных характеристик, контроль над которыми осуществлен подбором соответствующих условий синтеза таких соединений, основанном на детальном изучении механизма их кристаллизации и трансформации.

Цель и задачи. Целью исследования является разработка физико-химических основ направленного синтеза гидросиликатных наноструктур подгруппы каолинита заданного химического состава, структуры и морфологии, с контролируемыми пористо-текстурными характеристиками для разработки на их основе эффективных сорбентов для решения задач экологии и медицины.

Задачи, которые необходимо решить для достижения цели:

1. Изучение механизмов формирования гидросиликатных наноструктур со сферической, пластинчатой и губчатой морфологиями.

2. Исследование влияния условий синтеза (температуры, продолжительности синтеза, pH среды, наличия минерализатора) на ход гидротермальной кристаллизации гидросиликатов со структурой каолинита, а также на их морфологию, размер частиц, физико-химические и пористо-текстурные характеристики.

3. Проведение исследований по изучению сорбционной способности полученных образцов различной морфологии по отношению к органическим красителям, ионам тяжелых металлов и модельным лекарственным препаратам.

4. Определение гемолитической активности и цитотоксичности алюмосиликатных структур.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые были получены данные о влиянии морфологии частиц синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита на текстурные характеристики, свойства поверхности и сорбционную способность. Также впервые одностадийным путём без применения органических и иных модификаторов получены и исследованы соединения со структурой каолинита с удельной поверхностью 470–500 м²/г с наногубчатой морфологией, которые способны эффективно сорбировать положительно- и отрицательно-заряженные ионы из водных растворов вследствие изменения заряда поверхности

в зависимости от pH среды. Впервые проведено исследование гемолитической активности синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита различной морфологии в отношении эритроцитов человека. Было установлено, что наибольшей токсичностью характеризуются образцы алюмосиликатов с пластинчатой морфологией, а наименьшей – со сферической и губчатой морфологией частиц.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основании экспериментальных и литературных данных предложены механизмы кристаллизации алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц (пластинчатая, сферическая, губчатая), изучены адсорбционное равновесие и кинетика адсорбции катионного красителя метиленового голубого. Результаты исследования позволяют установить условия синтеза пористых алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданными и контролируемыми характеристиками – высокой сорбционной способностью по отношению к неорганическим и органическим катионам. Материалы могут быть рассмотрены как эффективные сорбенты для очистки сточных вод от органических и неорганических загрязняющих веществ. Полученные данные по свойствам поверхности и биологической активности позволяют рассматривать их как перспективные медицинские сорбенты раневой хирургии, эффективных энтеросорбентов с антибиотической активностью, носителей лекарственных препаратов с пролонгированным и pH-контролируемым выходом активного вещества.

Методология и методы исследования. Синтез соединений выбранных структур осуществляли путем гидротермальной обработки гелей состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с варьированием условий (температура, pH реакционной среды, продолжительность синтеза). Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) в ресурсном центре СПбГТИ(ТУ) с использованием дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3. ИК-спектроскопию проводили на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с Фурье-преобразованием (СПбГТИ(ТУ)). Текстурные параметры материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы получали с помощью прибора Quantachrome NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, США) (ИХС РАН). Термическое поведение исследовалось методом дифференциально-термического анализа на приборе STA 429 CD NETZSCH (ИХС РАН). Морфология образцов изучалась методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии в ресурсном центре наноматериалов СПбГУ (двухлучевая рабочая станция со сфокусированным ионным и сканирующим электронным пучками (ФИП + СЭМ) Carl Zeiss Auriga Laser). Исследование методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200FE с омега-фильтром полевым эмиссионным катодом и безмасляной вакуумной системой. Химический состав определяли количественными методами химического анализа (гравиметрия,

титриметрия и пламенная фотометрия). Заряд поверхности образцов измеряли с использованием анализатора размеров частиц и дзета-потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США) (ИХС РАН). Молекулярное строение образцов исследовали на ЯМР-спектрометре AVANCE II -500 WB фирмы Bruker (США). С целью выявления распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности алюмосиликатов подгруппы каолинита использовался спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов с различными значениями рКа из водной среды. Исследование биологической активности образцов по отношению к эритроцитам человека и клеткам суспензионной линии U937 (гистиоцитарной лимфомы человека) были выполнены сотрудниками ФГБУН Институт экспериментальной медицины, отдела общей патологии и патологической физиологии с использованием спектрофотометра SpectraMax 250 фирмы MolecularDevices.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия направленного гидротермального синтеза (температура, продолжительность синтеза и рН реакционной среды) определяют морфологию алюмосиликатов подгруппы каолинита.
2. В условиях гидротермального синтеза одностадийным путем возможно получить соединения со структурой каолинита с высокой удельной поверхностью с наногубчатой морфологией частиц.
3. Синтетические алюмосиликаты со сферической и губчатой морфологией частиц по своим сорбционным характеристикам (по отношению к органическим молекулам, ионам тяжелых металлов и модельному лекарственному препарату) превосходят природные структурные аналоги, а также синтетические алюмосиликаты данной подгруппы.
4. Синтетические алюмосиликаты со сферической и губчатой морфологией частиц характеризуются низкой гемолитической активностью и цитотоксичностью.

Степень достоверности и апробация результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается применением современных, взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью и сходимостью результатов параллельных опытов по синтезу и сорбции.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях в форме устных и стендовых докладов: XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. Н.А. Торопова (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 4–6 декабря 2018 г.), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 8–12 апреля 2019), IX конференция молодых ученых по общей и

неорганической химии (Москва, ИОНХ РАН, 9–11 апреля 2019), Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium-2019" и IV Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019» (Москва, ИГЕМ РАН, 7–15 ноября 2019 г.), XVII Молодежная научная конференция: Школа молодых ученых, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 5–6 декабря 2019 г.), XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» Посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А. Аппена (г. Санкт-Петербург, ИХС РАН, 1–3 декабря 2020 г.), XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), (Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 20–22 апреля 2021 г.), Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова (Санкт-Петербург, ИХС РАН 4–6 декабря 2021 г.), Глины и глинистые минералы: VII Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium-2019" и V Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2022» (Москва, ИГЕМ РАН, 18–22 апреля 2022 г.).

По теме диссертации опубликовано 25 работ, среди которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus (из них 1 – Inorganic Chemistry, 1 – Applied Clay Science; 2 – Физика и химия стекла).

Ряд исследований проведён при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90089 (Аспиранты).

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемой литературы, включающего 220 наименований, одного приложения. Глава 1 посвящена обзору литературных данных по глинистым минералам, отдельное внимание уделено морфологии, физико-химическим свойствам, применению и синтезу гидросиликатов подгруппы каолинита, глава 2 – описанию экспериментальной части выполнения диссертации, глава 3 – изложению основных результатов исследований. Работа изложена на 109 страницах и содержит 38 рисунков и 14 таблиц.

Выполненное исследование соответствует п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в условиях высоких температур и давлений» и п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика глинистых минералов

Глинистые минералы — самые распространенные и разнообразные породообразующие компоненты верхней оболочки Земли. Ввиду своей доступности, дешевизны и уникальных свойств глины являются важными материалами, которые широко используются во многих областях промышленности в качестве адсорбентов (тяжелых металлов, красителей, антибиотиков, биоцидных соединений и других органических молекул), наполнителей, катализаторов, носителей лекарств [18–21].

Глинистые минералы включают семейство филлосиликатов (слоистых силикатов), которые состоят из тетраэдрических сеток кремния (SiO_4), соединенных с октаэдрическими сетками, содержащими алюминий (Al), магний (Mg), железо $(\text{Fe})(\text{O},\text{OH})_6$. Эти минералы представляют собой алюмосиликаты слоистого типа, которые образуются в результате химического выветривания других силикатных минералов, присутствующих на поверхности Земли [22]. Данные силикаты характеризуются наличием пор, полостей и каналов различных размеров, обменных катионов и активных центров на поверхности, имеют способность интеркалировать вещества с расширением межпакетного пространства с последующей эксфолиацией на отдельные слои [1]. Наряду с этим, силикаты могут формировать большое количество различных морфологий – слои, трубки, цилиндры, сферы и др. К минералам, способным образовывать нанотрубки относятся галлуазит $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, имоголит $(\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4)$ и хризотил $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$. При этом, трубчатая морфология не является для них основной. Так, известно, что галлуазит встречается также в виде сфер, волокон и др. Некоторые алюмосиликаты, такие как, например, монтмориллонит $(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в природе присутствуют преимущественно со слоистой морфологией.

Слоистые силикаты обычно классифицируют по строению и типу слоя. Первая классификация была предложена Гримом в его книге [23], которая впоследствии стала основой для определения номенклатуры и различий между глинистыми минералами [24]. Дополненная и используемая в настоящее время классификация глинистых минералов приведена в таблице 1 [25]. По данной классификации слоистые силикаты делятся по типу слоя и заряду, внутри этих групп происходит подразделение на подгруппы по характеру заполнения октаэдров в октаэдрическом слое (диоктаэдрический или триоктаэдрический) и, наконец, по видам на основе химического состава.

Таблица 1 – Классификация гидросиликатов

Тип слоя	Состав межслоевого пространства, заряд ¹	Группа	Характер октаэдрического заполнения	Примеры минералов (не полный список)
1:1	Отсутствует/только H ₂ O (x≈0)	Серпентин-каолин	Т	Лизардит, бертьерин, амезит, кронштедтит, непунит, келлиит, фраипонтит, бриндлейит Каолинит, диккит, накрит, галлуазит Одинит
			Д	
			Д, Т	
2:2	Отсутствует (x≈0)	Тальк-пирофиллит	Т	Тальк, вилемсайт, керолит, пимелит пирофиллит, феррипирофиллит
			Д	
	Гидратированные обменные катионы (x≈0,2-0,6)	Смектит	Т	Сапонит, гекторит, соузонит, стивенсит, свинефордит Монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, волконскоит
			Д	
	Гидратированные обменные катионы (x≈0,6-0,9)	Вермикулит	Т	Триоктаэдрический вермикулит Диоктаэдрический вермикулит
			Д	
	Негидратированные одновалентные катионы (≥50%, x≈0,85-1 для Д)	Гибкая слюда	Т	Аннит, флогопит, лепидолит, аспидолит Мусковит, селадонит, парагонит
			Д	
Негидратированные одно- или дивалентные катионы (x≈0,6-0,85)	Слюда с межслоевым дефицитом	Т	Иллит, глауконит, браммалит Вонсит ²	
		Д		
Негидратированные дивалентные катионы (≥50%, x≈1,8-2)	Хрупкая слюда	Т	Клинтонит, киношитацит, битиит, анандит Маргарит, черныхит	
		Д		
Гидроксидный слой (x=переменный)	Хлориты	Т	Клинохлор, шамозит, пеннантит, нимит, бейлихлор Донбассит Литиевая слюда, судоит Отсутствует	
		Д		
		Д, Т Т, Д		
2:1 1:1, 2:1	Регулярно меняющийся	Переменная	Т	Коррензит, алиеттит, гидробиотит, кулькеит Ректор, тосудит, бринробертсит Дозиит
			Д	
			Т	

Т – Триоктаэдрический

Д – Диоктаэдрический

¹ – чистый заряд слоя, заданный как положительное число² – заряд слоя может быть <0,6, но это исключение

Минералы класса 1:1 (серпентин – каолиновая группа) содержат одну тетраэдрическую и одну октаэдрическую сетку в своей основной структурной единице, а минералы класса 2:1 (большинство глинистых минералов, таких как слюды, тальк и смектиты), в свою очередь, состоят из двух тетраэдрических сеток, между которых находится одна октаэдрическая (рисунок 1). Если слой имеет избыточный заряд, то он уравнивается катионами межслоевого пространства (Ca, Na, Mg, K). В глинистых минералах класса 2:1 заряд слоя, рассчитанный исходя из структурной формулы, колеблется от 0,2 в монтмориллоните и гекторите до 2,0 в хрупких слюдах. В глинистых минералах 1:1 заряд слоя обычно близок к нулю.

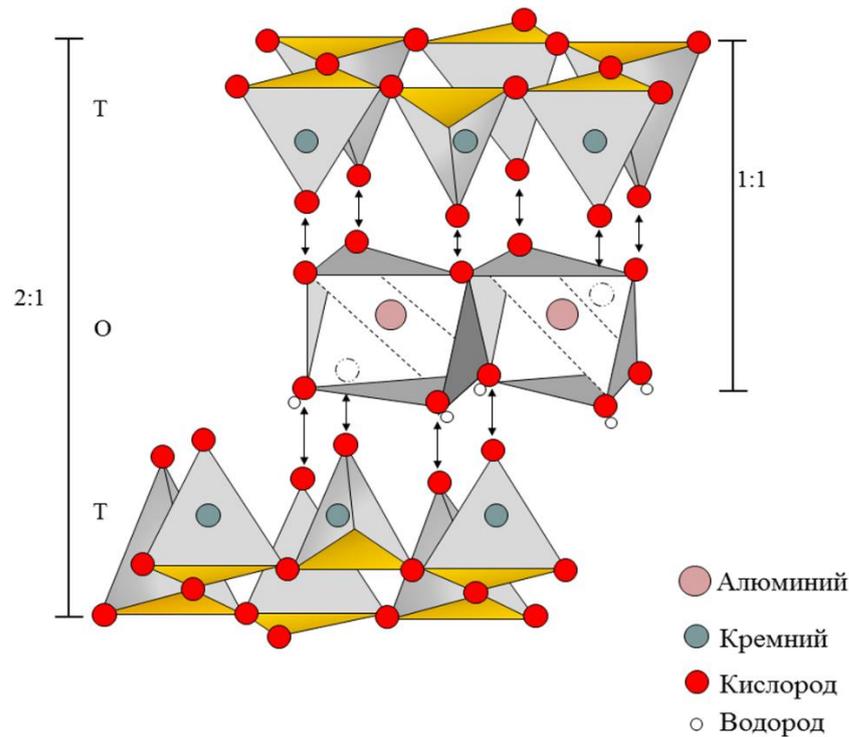
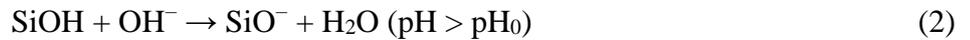


Рисунок 1 – Кристаллическая структура минералов класса 1:1 и 2:1

Наличие заряда в глинистых минералах является основой катионообменных свойств и способности к набуханию. Различают два типа заряда: структурный и поверхностный. Структурный заряд является постоянным и возникает внутри слоев за счет ионных замещений, а поверхностный обычно зависит от величины pH раствора. В глинистых минералах типа 2:1 поверхностный заряд возникает на тетраэдрических сетках, а в минералах типа 1:1 как на тетраэдрических, так и на октаэдрических за счет гидролиза связей Si–OH или Al–OH. В зависимости от структуры кремния и pH раствора суммарный поверхностный заряд может быть положительным или отрицательным. При pH ниже pH точки нулевого заряда (pH₀) глина будет обладать анионообменной способностью (уравнение 1), а при pH > pH₀ – катионообменной (уравнение 2). Для глинистых минералов слоистого типа 2:1 вклад поверхностного заряда в

общий заряд составляет менее 1 %, а для типа 1:1 он является основной частью общего заряда [26].



Катионообменная ёмкость (КОЁ) – одно из важнейших свойств глинистых минералов. Ёмкость является мерой способности глинистых минералов обменивать катионы из раствора и мерой концентрации незакрепленных катионов в промежуточных и поверхностных слоях, которая зависит от величины общего заряда слоя. Поскольку заряд поверхностного слоя является функцией pH, то катионообменная ёмкость также зависит от pH, и обычно измеряется при pH 7 [26]. Благодаря этой способности глинистые минералы очень эффективны для адсорбции катионов из раствора, и их широко используют для удаления тяжелых металлов и иных веществ. Величина КОЁ разных минералов может сильно варьироваться, например, для вермикулита она составляет 100–150 моль-экв/100г, для каолинита 3–15 моль-экв/100г.

Известно, что глины взаимодействуют с различными органическими соединениями с образованием комплексов посредством химических связей, поэтому для идентификации глинистых минералов часто используется интеркаляция определенных органических молекул. Например, этиленгликоль или глицерин применяется для определения набухающих глинистых минералов, таких как смектит и вермикулит [27, 28], а формамид – для разделения каолинита от галлуазита [29].

1.2 Структура и морфология гидросиликатов подгруппы каолинита

К минералам подгруппы каолинита относятся каолинит, галлуазит, диккит и накрит. Эти минералы имеют общую формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, и следующий химический состав: SiO_2 – 46,54 %, Al_2O_3 – 39,5 % и H_2O – 13,96 % соответственно [30]. Каолинит – наиболее распространенный минерал данной группы. Образование каолинита происходит в результате выветривания или гидротермальных изменений полевого шпата с выщелачиванием калия и кремния в соответствии с химической реакцией:



Диккит и накрит являются редкими минералами и обычно встречаются только в гидротермальных источниках. В условиях перерождения осадков может наблюдаться переход каолинит-диккит при 120 °С [31, 32]. Реакция протекает в виде постепенных структурных изменений, сопровождающихся укрупнением частиц и переходом от буклетной к блочной морфологии [33]. Кристаллизация диккита может проходить следующими двумя путями: (1) нарастание нового материала в результате растворения нестабильных или более крупных частиц каолинита и/или обломочных зерен; и (2) новое образование упорядоченного диккита в процессе растворения-кристаллизации. Также в открытой системе вероятно превращение каолинита при внедрении кислых флюидов органического происхождения или непосредственное образование диккита в результате растворения калиевого полевого шпата и других силикатов, богатых алюминием, при повышении температуры в присутствии органических кислот. Галлуазит встречается в гидротермальных и остаточных отложениях, но очень редко в каолинах осадочного происхождения.

Структура каолиновых минералов типа 1:1 представлена одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеткой (рисунок 2). Сетки, образуя слой, удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми связями между базальными атомами кислорода тетраэдрической и гидроксильными октаэдрической сетки. Слои плотно скреплены водородными связями, которые ограничивают расширение и реактивную площадь внешними поверхностями. Изоморфное замещение Si^{4+} и Al^{3+} в этом минерале незначительно. Таким образом, почвы, в которых преобладают минералы типа 1:1, характеризуются низкой способностью адсорбировать катионы и практически не плодородны. В этой структуре элементарная ячейка состоит из шести октаэдрических узлов (т.е. четырех цис- и двух транс-ориентированных октаэдров) и четырех тетраэдрических узлов. Поскольку только четыре из шести октаэдрических позиций заняты Al, структура называется диоктаэдрической. В 1:1 глинистых минералах, таких как каолин, каждый слой имеет толщину примерно 7,13 Å. Одна поверхность слоя полностью состоит из атомов кислорода, принадлежащих тетраэдрической сетке, а другая поверхность состоит в основном из гидроксильных групп октаэдрической сетки. Различия в минералах группы каолина заключаются в том, как отдельные слои наложены друг на друга. Галлуазит встречается в двух формах: гидратированной, в которой между слоями находится слой молекул воды, и дегидратированной. Гидратированная форма имеет базальное расстояние 10 Å, а дегидратированная форма – 7,2 Å.

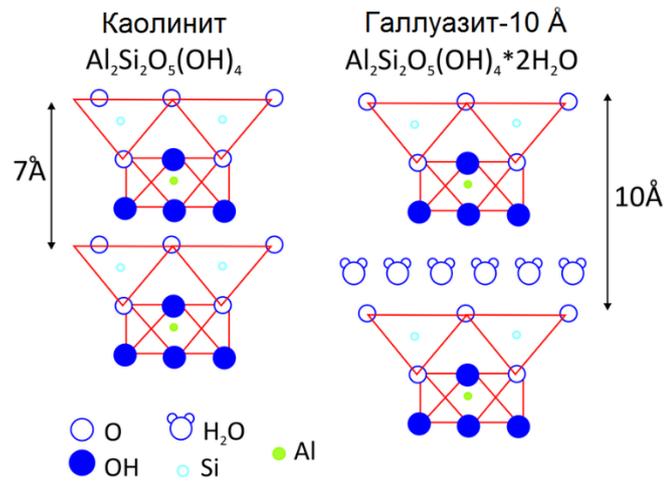


Рисунок 2 – Структура галлуазита и каолинита [7]

В таблице 2 приведены параметры элементарной ячейки для минералов группы каолина.

Таблица 2 – параметры элементарной ячейки минералов группы каолина

минерал	сингония	a, нм	b, нм	c, нм	α , °	β , °	γ , °
Каолинит [34, 35]	триклинная	0,5154	0,8942	0,740	91,69	104,61	89,82
Диккит [36]	моноклинная	0,5138	0,8918	1,4389	90	96,74	90
Накрит [37]	моноклинная	0,8906	0,5146	1,5643	90	113,58	90
Галлуазит-7 Å [38]	моноклинная	0,514	0,890	1,49	90	101,9	90
Галлуазит-10 Å [38]	моноклинная	0,514	0,890	2,07	90	99,7	90

Минералы группы каолинов интересны тем, что могут образовывать различную морфологию частиц. Галлуазит в природе может формировать до 10 различных морфологий, включая трубки, сферы, волокна, цилиндры и т. д. [2–4] Для каолинита пластинчатая морфология (рисунок 3, а) является наиболее характерной, хотя в некоторых случаях возможно образование и сферических частиц [5–7]. Однако механизм образования все еще остается предметом обсуждения. Предположительно сферическая морфология каолинита и галлуазита связана с состоянием насыщения их растворов [7, 8]. Галлуазит чаще всего встречается в виде нанотрубок (рисунок 3, б). Обычно размер трубок находится в диапазоне от 100–500 нм до нескольких микрон, иногда даже более 30 мкм [39, 40] с внешним диаметром от 20 до 190 нм и внутренним диаметром от 10 до 100 нм [41–43]. Максимальный диаметр, отмеченный в литературе, составляет приблизительно 0,5 мкм для длинных и толстых трубок [44].

Галлуазит и каолинит, имея одинаковый химический состав, могут существенно различаться по свойствам. В [9] показано, что нанотрубчатый галлуазит обладает большей

сорбционной способностью как по отношению к катионным (родамин), так и по анионным красителям (хромазуrol), чем пластинчатый каолинит. Было высказано предположение, что это различие связано как с морфологическими особенностями, так и с тем фактом, что на внешнем слое трубок содержатся отрицательно-заряженные силоксановые группы, а на внутреннем – положительно-заряженные алюминольные группы, что позволяет эффективно сорбировать разно-заряженные ионы [9].

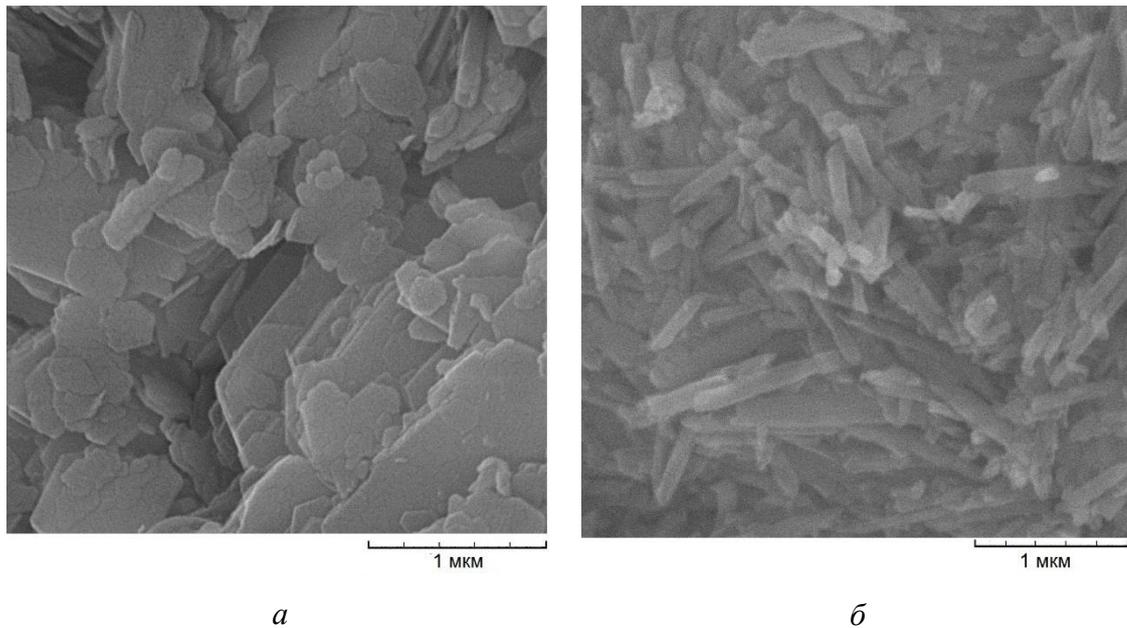


Рисунок 3– Микрофотографии образцов природного каолинита (*а*) и природного галлуазита (*б*)

Свойства других характерных морфологий минералов подгруппы каолинита (например, сферическая) практически не изучены, возможно, потому что исследователи в первую очередь сосредоточены на нанотрубчатой форме галлуазита, как потенциально более практически значимой.

1.3 Физико-химические свойства природного галлуазита и каолинита

Физико-химические характеристики минералов, такие как наличие примесей, катионообменная ёмкость (КОЁ), удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) и объем пор существенно зависят от области месторождения и условий среды, в которых они формировались. Так, удельная поверхность и пористость галлуазита из разных географических точек (например, из Австралии, Новой Зеландии и США) колеблется от 22–81 м²/г и от 11 % до 39 % соответственно, причем эти значения выше, чем для каолинита ($S_{уд} = 5–39$ м²/г) [40, 45, 46]. Также, в зависимости

от месторождения минералов, по-разному сказывается увеличение содержания железа на их удельной площади поверхности. Было отмечено, что $S_{уд}$ галлуазитовых почв в Индонезии, как правило, уменьшалась с увеличением содержания железа, тогда как для почв из Австралии значение удельной поверхности оставалась постоянным [47]. Также не исключено, что полученные значения площади удельной поверхности зависят от условий эксперимента и подготовки проб, но в большинстве случаев она не превышает $150 \text{ м}^2/\text{г}$. При изучении характеристик пор в галлуазитах при адсорбции и десорбции азота было отмечено, что галлуазиты с малыми частицами ($<0,08 \text{ мм}$ в ширину) имели большие цилиндрические поры узких размеров в диапазоне $5\text{--}15 \text{ нм}$, тогда как преимущественно крупные частицы галлуазита ($>0,1 \text{ мм}$ в ширину) имели поры в интервале размеров мезопор ($2\text{--}50 \text{ нм}$) [48]. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют [49].

Галлуазит и каолинит имеют изотерму IV типа (рисунок 4), которая присуща пористым телам. В начальной ее части изотерма имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Имеет петлю гистерезиса, следовательно, отражает протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. Нижняя ветвь соответствует величинам адсорбции, полученных при возрастании давления, верхняя – при уменьшении. Характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения P_0 [50].

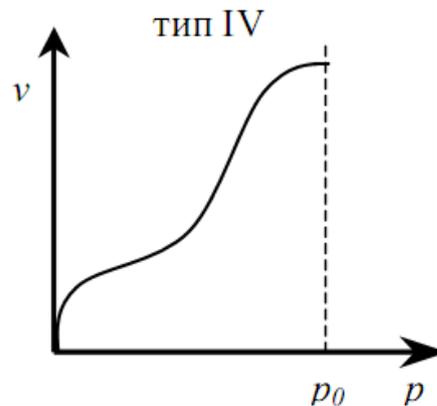


Рисунок 4 – Изотерма IV типа [50]

На рисунке 5 представлены варианты петель гистерезиса. Каолиниту и галлуазиту соответствует тип H3 по классификации IUPAC. Такой тип связан с наличием в веществе сквозных и замкнутых бутылкообразных пор (цилиндрических капилляров) с одинаковыми радиусами полостей и различными радиусами входных отверстий, а также пор щелевидной формы, в местах контакта трубок и пластин, с почти плоскопараллельными стенками [49].

Первичные микропоры отсутствуют. Объем пор природного галлуазита и каолинита колеблется в диапазоне 0,16–0,29 см³/г.

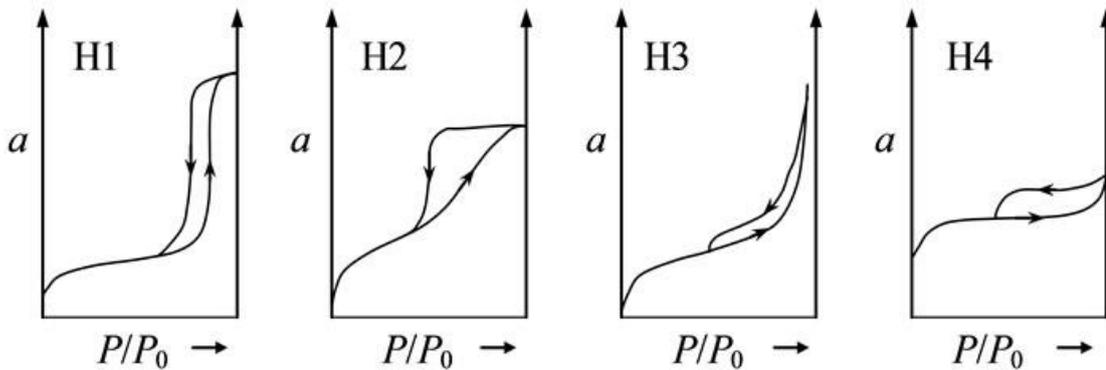


Рисунок 5 – Характерные типы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса по классификации IUPAC [49]

Катионообменная емкость галлуазитов, на которую также оказывает большое влияние месторождение минерала, колеблется от 5 до 10 мг-экв/100г, а каолинитов – от 3 до 15 мг-экв/100г. В некоторых случаях гидратированный галлуазит имеет большую емкость, чем соответствующая дегидратированная форма, однако такая закономерность наблюдается не всегда. Вероятно, несколько более высокая КОЕ характерна для трубчатых галлуазитов, что обусловлено это наличием катионов в мезопорах в виде растворимых солей. Адсорбция катионов и анионов галлуазитом также зависит от конечной концентрации раствора электролита. Увеличение КОЕ с увеличением содержания Fe и уменьшением содержания Al связано с замещением Fe²⁺ на Al³⁺ в октаэдрической сетке галлуазита. Галлуазит из тропических почв обычно показывает высокое значение КОЕ, что объясняется примесью слоистых силикатов типа 2:1, цеолитов и аллофана.

Как уже было отмечено, обычно обменные катионы в межслоевом пространстве у минералов группы каолина отсутствуют, однако они способны интеркалировать различные органические молекулы, которые можно разделить на следующие три группы:

1) Первая группа включает соединения, которые могут принимать или отдавать протоны для образования прочных водородных связей с группами Al – OH на внутренней поверхности в октаэдрической сетке и атомами базального кислорода в тетраэдрических сетках: например, формамид (ФД) [51], мочевины [52], гидразин [53] и ацетамид [54]. Так, внедрение ФД (дипольный момент = 3,71 Д) увеличивает значение межплоскостного расстояния d_{001} галлуазита с 7,2–7,4 до 10,2 Å, что отражается смещением соответствующего пика на рентгенограмме. При исследовании образования комплексов между ФД и галлуазитами из разных регионов, было установлено, что интеркаляция происходит быстро (<1 ч) и квазиполно [29]. Каолинит же

поглощает ФД слабо, реакция может протекать до 4 ч [55]. ФД может образовывать полные межслойные комплексы с галлуазитом независимо от его начального состояния гидратации. Однако предварительная сушка образца при 110 °С или даже при 40 ± 5 °С может привести к получению недостоверных результатов. Как и формамид, N-метилформамид (дипольный момент = 3,83 Д) может легко проникать в галлуазит, но использование этого соединения осложнено тем, что оно обладает токсичностью и высокой стоимостью. Данная разница в реакционной способности между двумя каолиновыми минералами используется для отличия галлуазита от каолинита в минеральных смесях.

2) Вторая группа — это молекулы с сильным дипольным моментом (например, диметилсульфоксид (ДМСО)). Будучи высокополярным (дипольный момент = 4,3 Д), ДМСО легко внедряется в межслоевое пространство галлуазита и каолинита. Это интеркалирование происходит намного быстрее в галлуазите, чем в каолините, ввиду менее упорядоченной структуры и меньшего количества межслоевых водородных связей в галлуазите [56, 57]. В литературе встречается предположение, что связь между ДМСО и галлуазитовыми слоями может быть достаточно сильной, чтобы развернуть трубки, то есть перевести их в пластинчатую морфологию [57]. Таким образом, интеркаляция ДМСО в нанотрубчатый галлуазит и последующее промывание водой, превращает часть минерала в каолинитоподобный продукт. И наоборот, образование комплексов с каолинитом вызывает скручивание гексагональных пластин, что приводит к галлуазитоподобной морфологии.

3) Третья группа – соли, которые могут образовывать межслойные комплексы с минералами каолина. В общем случае молекулы соли образуют монослой в межслоевом пространстве, но некоторые виды могут интеркалироваться в виде двойного слоя. Галлуазит (10 Å) может интеркалировать соли K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ из их водных растворов. Интеркаляция является обратимой и специфичной для определенных пар катионов и анионов. Легко внедряться могут соли крупных катионов и с малой энергией гидратации, такие как K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ ; большие анионы (хлорид или фосфат), и анионы низкомолекулярных жирных кислот (ацетат или пропионат). Например, ацетат калия (КАс) легко встраивается в межслоевое пространство галлуазита и каолинита. Это интеркалирование сильно связано с кристалличностью галлуазита и каолинита, концентрацией интеркалирующего агента, временем реакции и pH [58]. КАс и галлуазит взаимодействуют посредством водородных связей, которые образуются между группами Al–OH на внутренней поверхности и ацетат-ионами. Это взаимодействие было прямо продемонстрировано наличием колебания 3306 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света [59].

1.4 Качественные методики определения природного галлуазита и каолинита

Рентгенофазовый анализ. Идентификация галлуазита (7 Å) с помощью рентгенофазового анализа неоднозначна, поскольку его дифракционная картина практически идентична дифракционной картине неупорядоченного каолинита [60]. Исключением является галлуазит 10 Å, который имеет характерный базальный рефлекс классической ширины (интервал d_{001}) при 10.1 Å, который имеет характерный базальный рефлекс классической ширины (интервал d_{001}) при 10.1 Å, что соответствует толщине одного слоя 1:1 (7,1 Å) и монослоя молекул воды. На рисунке 6, *а* показаны рентгенограммы двух образцов галлуазита разной гидратации: (7 Å) и (10 Å) и каолинита с примесью кварца [4]. Дегидратация галлуазита 10 Å путем нагревания до 100–350 °С приводит к уменьшению межплоскостного расстояния до 7,2 Å, что немного превышает нормальное значение 7,14 Å для каолинита. Главными базальными рефлексами гидратированного галлуазита являются: 10,4; 4,41; 1,483 Å, а каолинита и дегидратированного галлуазита 7,17; 3,57; 2,38; 1,79 Å [60]. Наиболее оптимальным вариантом идентификации является обработка минералов органическими соединениями, которые были описаны ранее (формамид, ДМСО и т.д) и последующий рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме интеркаляция проявляется смещением пика (рисунок 6, *б*). Поэтому интеркаляция является одним из важных способов отличия галлуазита от каолинита и других минералов группы каолина.

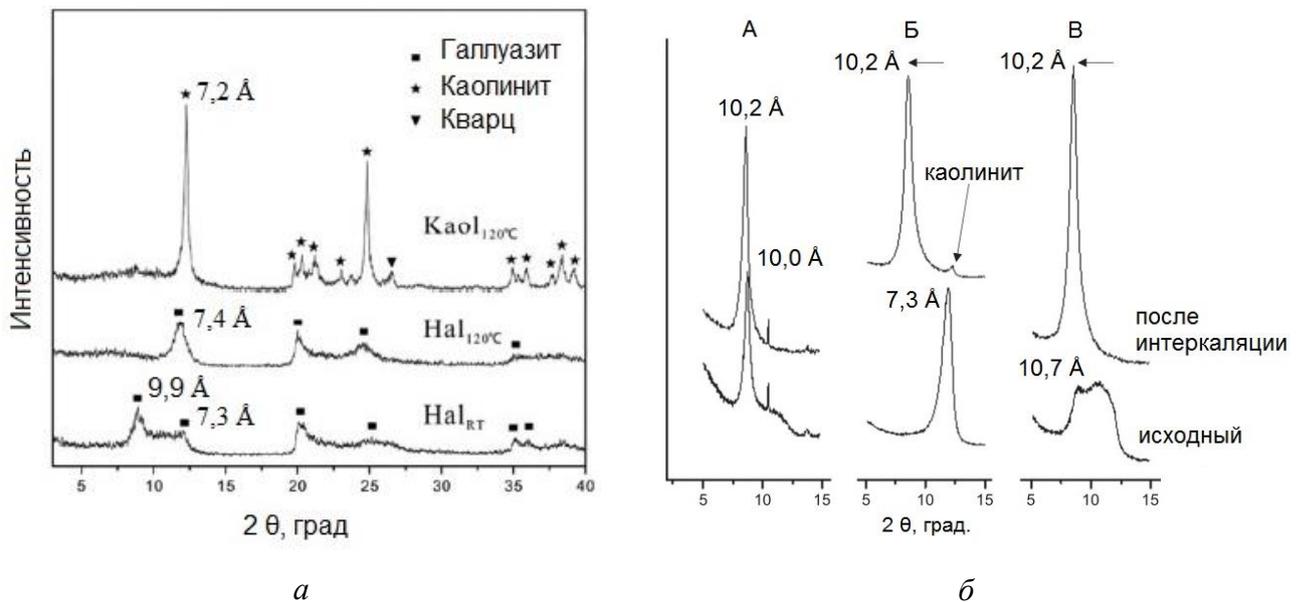


Рисунок 6 – (а) Дифрактограммы природных галлуазита и каолинита с примесью кварца; (б) – дифрактограммы до (внизу) и после (вверху) обработки формамидом для трех новозеландских галлуазитов; А: Опотики, Б: Бухта Матаури и В: Те Пуке [4]

Дифференциально-термический анализ. Кривая дифференциально термического анализа (ДТА) образца природного нанотрубчатого галлуазита и каолинита (КБЕ-2) (рисунок 7) характеризуется тремя тепловыми эффектами: (1) эндотермический пик между 50 и 100 °С, что соответствует потере адсорбированной воды (поверхностной и межслойной); (2) второй эндотермический пик в диапазоне 375–400 °С, появляющийся из-за структурного дегидроксилирования и (3) третий экзотермический пик в области 1000 °С, связан по разным литературным данным, с образованием γ - Al_2O_3 [61], муллита [62] или шпинели $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [63]. По литературным данным [40, 64], кривая ДТА для галлуазит (7 Å) является идентичной галлуазиту (10 Å), за исключением отсутствия первого эндотермического пика. ДТА также используется для оценки содержания галлуазита в смесях с каолинитом, путем измерения относительной интенсивности (или площади) их соответствующих пиков дегидроксилирования.

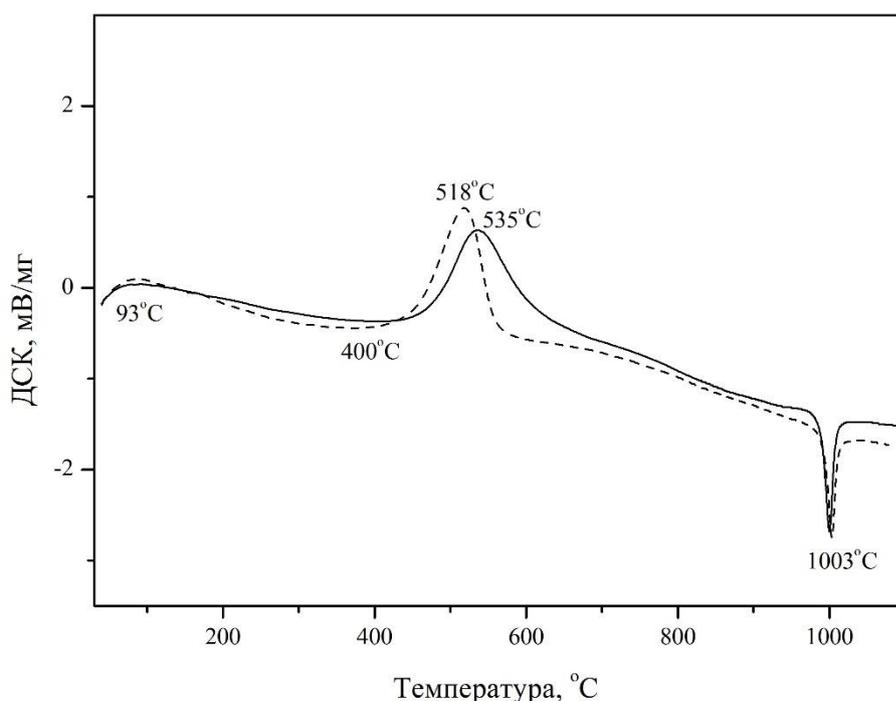


Рисунок 7 – Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) образцов галлуазита (штрихпунктирная линия) и каолинита (сплошная линия)

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасная (ИК) спектроскопия — это метод, основанный на колебаниях атомов в молекуле. ИК-спектр глинистых минералов чувствителен к его химическому составу, изоморфному замещению и порядку наложения слоев. Минералы каолина могут образовывать большое количество упорядоченных и неупорядоченных полиморфов, данные структурные изменения влияют на профиль ИК-спектров, в значительной степени в области колебаний гидроксильных групп [65]. При их изучении нужно обращать

внимание на интенсивность полос, при этом некоторые соответствуют только каолину, а некоторые только галлуазиту (таблица 3).

Таблица 3 – Волновые числа и соответствующие им группы, относящиеся к галлуазиту (некоторые к галлуазиту и каолиниту)

Группы	Волновое число, см ⁻¹	
	галлуазит	каолинит
$\delta(\text{Si-O})$	435	430
$\delta(\text{Si-O-Si})$	466	466
$\delta(\text{Al-O-Si})$	538	540
$\delta(\text{Si-O})$	690	694
$\delta(\text{Si-O})$	756	756
$\delta(\text{Si-O})$	790	790
$\delta(\text{OH}_{\text{in}})$	912	914
$\nu(\text{Si-O})$		1010
$\nu(\text{Si-O})$	1034	1034
$\nu(\text{OH}_{\text{in}})$	3622	3620
$\nu(\text{OH}_{\text{in-s}})$		3652
$\nu(\text{OH}_{\text{in-s}})$		3668
$\nu(\text{OH}_{\text{in-s}})$	3695	3695

Данный метод анализа подходит для отличия различных политипов минералов подгруппы каолинита, при этом необходимо учитывать сходство спектров каолинита и призматического галлуазита. ИК-спектры образцов природного галлуазита и каолинита представлены на рисунке 8. Область валентных колебаний гидроксильных хорошо упорядоченного каолинита представлена полосами при 3694, 3669, 3652 и 3620 см⁻¹. Полоса 3620 см⁻¹ возникает из-за валентных колебаний одиночных «внутренних» гидроксильных групп ($\nu(\text{OH}_{\text{in}})$), связанных с октаэдрическими катионами, но находящихся в основном в плоскости апикальных атомов кислорода, которые связывают тетраэдрические и октаэдрические сетки. Остальные три полосы обусловлены связанными валентными колебаниями неэквивалентных «внутренних» групп ОН, расположенных на поверхности диоктаэдрической сетки. Хотя структура и химический состав галлуазита аналогичны каолиниту, в ИК-спектре галлуазита видны только две полосы при 3695 см⁻¹ и 3620 см⁻¹ в области валентных колебаний ОН. Полоса в районе 1630 и 3435 см⁻¹ относится к адсорбированной воде [66]. Полоса в диапазоне 912–950 см⁻¹ возникает из-за колебаний Al_2OH , а 1034 см⁻¹ – вследствие валентных колебаний Si-O. Полосы 537, 503 и 430 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями Al-O-Si, Si-O-Si и Si-O соответственно, и их интенсивность соответствует степени упорядоченности каолинита [67].

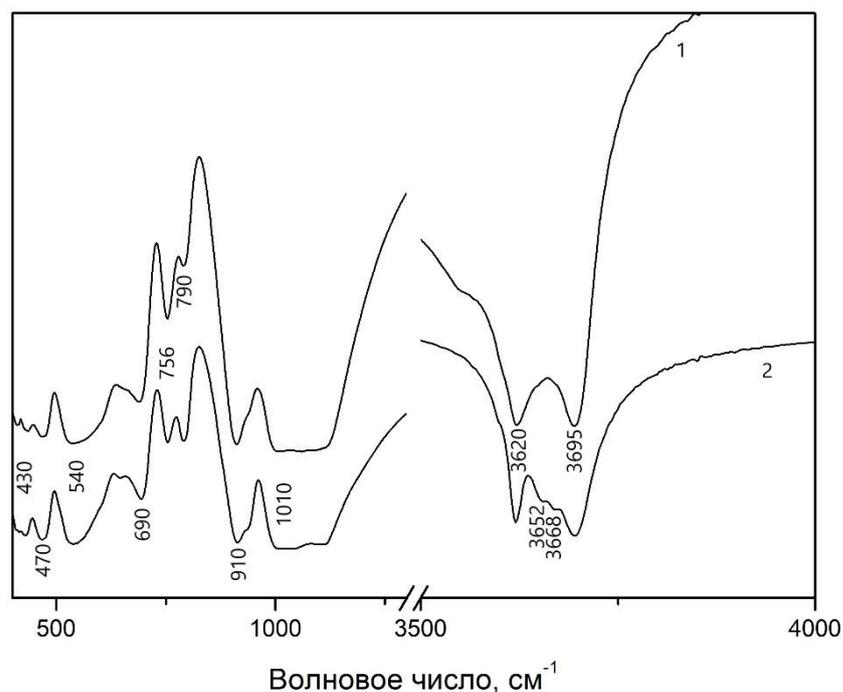


Рисунок 8 – ИК-спектры образцов: 1 – природного галлуазита и 2 – каолинита

Все приведенные выше методы являются качественными. Количественными считаются просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия. С помощью них можно определить долю галлуазита в исследуемом образце. Однако стоит учитывать, что ввиду наличия различных морфологий галлуазита и схожести некоторых его видов с каолинитом, не всегда удастся однозначно говорить об их определении.

1.5 Гидротермальный синтез пористых алюмосиликатов подгруппы каолинита

Гидротермальный метод получения неорганических соединений был разработан во второй половине 19 века французской школой минералогов, но долгое время применялся лишь для моделирования природных процессов минералообразования. Однако необходимость в поиске новых соединений, важных для оптики, физики полупроводников, рентгеноструктурного анализа, производства люминофоров, особо чистых веществ и др. привела к тому, что в 70-е годы 20 века активно стали исследовать гидротермальные процессы синтеза в прикладных целях [68].

В основе гидротермального метода получения неорганических соединений лежит способность водных растворов при высокой температуре (100–1000 °С) и высоком давлении (1–100 МПа) растворять трудно- или нерастворимые при обычных условиях неорганические вещества, такие как оксиды, силикаты, германаты, фосфаты, сульфиды и др. [1, 69].

Преимуществом направленного гидротермального метода является то, что представляется возможным управление химическим составом, морфологией, размером частиц и текстурными характеристиками получаемых веществ. Также, еще на этапе синтеза можно применять различные подходы, направленные на модификацию данных объектов для улучшения или придания им новых свойств, например, за счет допирования различными наночастицами [70].

Реакторы, используемые для проведения гидротермальных реакций, должны быть инертными к воздействию кислот и щелочей, а также выдерживать высокое давление и температуру в докритических или сверхкритических условиях растворителя. Гидротермальные реакторы, в которых давление создается за счет расширения жидкости или газа при нагревании, принято называть автоклавами. Перед синтезом в автоклав загружаются исходные реагенты, так называемая шихта – механическая смесь химических реактивов или специально приготовленная паста, суспензия, гель и т.д. Гель – это коллоидная система, состоящая из взаимопроникающей твердой и жидкой фазы. Гель обладает высокой реакционной способностью, однородностью и отсутствием каких-либо кристаллических структур. Для шихты сложного состава гель можно приготовить путем осаждения каждого компонента в отдельности. Состав гелей рассчитывается исходя из идеальной формулы конечных продуктов [71].

Гидротермальный синтез – наиболее распространенный способ получения слоистых алюмосиликатов. В качестве прекурсоров применяют высушенные гели определенных составов. Для приготовления гидрогелей смешиваются следующие реагенты: (1) растворы солей металлов Fe, Mg или Al, (2) источник кремния и (3) минерализующий агент (например, OH^-). Или второй вариант: солевой раствор, содержащий Fe, Mg и/или Al (раствор А), и раствор, содержащий Si и OH^- (раствор В), смешиваются отдельно. Затем раствор В медленно добавляют к раствору А. После добавления всех соединений происходит осаждение твердой фазы в виде геля. В идеале приготовление геля должно приводить к однородному распределению различных элементов в матрице [72], но на практике существует вероятность образования кластеров, что может приводить к неоднородности конечного продукта. После приготовления геля при необходимости проводится промывание, высушивание или прокаливание осадка.

В качестве источника кремния для синтеза глинистых минералов 1:1 и 2:1 используют тетраэтоксисилан (ТЕОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [73–75] и силикаты натрия ($\text{Na}_{2x}\text{SiO}_{2+x}$) [76, 77] в связи с их высокой растворимостью в воде. Преимуществом силиката натрия является возможность добавления сразу двух элементов – Na и Si, однако, если требуется варьировать соотношение Na/Si, использование ТЕОС будет более предпочтительным. Этанол, побочный продукт, образующийся после гидролиза ТЕОС, легко удаляется промыванием или нагреванием.

При получении однофазных продуктов с заданными характеристиками в лабораторных условиях могут возникать значительные трудности, поскольку гидротермальный синтез является

многофакторным процессом. Было проведено множество исследований по синтезу каолинита и механизму его образования в гидротермальных условиях (например, [11, 78]). В нескольких исследованиях сообщалось о влиянии соотношения Si/Al в исходных реагентах, температуры и продолжительности синтеза на скорость образования каолинита (например, [5, 79]) и его морфологию [8, 12, 13]. Обычно каолинит синтезировался из аморфного геля, минералов и т. д. при температуре более 200 °С. Так, в [5] использовались алюмосиликатные гели, полученные методом соосаждения. Источниками кремния и алюминия служили тетраэтилортосиликат (ТЕО-Si) и триизопророксид алюминия (Al-TIP). Гидротермальная обработка проводилась при температурах 150, 175, 200, 225 и 250 °С в течение 0,5–60 дней. Предложенный метод синтеза позволил получить продукт с 65 % выходом каолинита (согласно данным СЭМ, образцы состояли из остатков геля, сферических частиц и кластеров других кристаллов), при этом, чем выше была температура, продолжительность синтеза и количество алюминия в исходном геле, тем выше была степень кристалличности и упорядоченности. Авторы данной работы, а также [80] охарактеризовали сферические частицы как каолинит, хотя ранее другие исследователи описывали их как аллофан [81] или сферический галлуазит [82–87]. В описываемой работе на рентгенограммах не было выявлено характеристических пиков галлуазита. Кроме того, в ИК-спектрах присутствовали характерные колебания каолинита, в частности, валентные колебания гидроксила (3–4 полосы при 3700–3600 см⁻¹).

В продолжении исследования [5] было проведено изучение *in situ* превращения аморфного геля в сферические агрегаты каолинита при температуре 225 °С [13]. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, показали, что сферический каолинит образуются непосредственно внутри геля. В начале происходит преобразование геля в аморфные псевдосферические домены, а затем домены трансформируются в сферы каолинита. Сферические частицы состояли из радиально расположенных секторов, интерпретация трехмерной наноструктуры сфер была затруднена. Необходимо отметить, что по мнению авторов, использование термина «сферический каолинит» неоднозначно, так как он может создавать впечатление сформировавшейся структуры, аналогичной структуре галлуазита, то есть «луковичной», возникающей из искривленных слоев. В исследовании предлагается использование термина «сферические агрегаты каолинита», поскольку именно расположение кристаллов определяет внешнюю морфологию. Дальнейшая гидротермальная обработка привела к исчезновению сфер, что, вероятно, связано с преимущественным растворением либо наличием областей высокого напряжения около изогнутых слоев или некристаллического материала, заполняющего границы кристаллов. Растворение приводит к дезагрегации сфер и позволяет пластинчатым кристаллам продолжать рост.

Важную роль в синтезе каолинита играет рН реакционной среды [88–92]. В работе [92] проводился гидротермальный синтез каолинита с варьированием рН, при температуре 250 °С в течение 36 ч при постоянном перемешивании. В качестве исходных материалов использовали силикагель и аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для достижения определенного значения рН добавляли HCl и KOH . По результатам рентгеноструктурного анализа, каолинит с хорошей кристалличностью был синтезирован в диапазоне рН от 2 до 6, однако с примесью бемита и аморфной фазы. При рН выше 9 образовывалось практически рентгеноаморфное соединение. С учетом полученных результатов дополнительно было проведено исследование по влиянию времени гидротермальной обработки (от 2 до 36 ч) на скорость кристаллизации и морфологию при рН 2 [93]. Полученные данные свидетельствовали о том, что процесс образования каолинита в кислых условиях состоял из трех последовательных стадий. На первом этапе происходила ионизация аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и последующая кристаллизация бемита. Изначально $\text{Al}(\text{OH})_3$ превращался в бемит в течение 2 часов, так как кислая среда, по-видимому, способствовала его образованию. Затем бемит непрерывно адсорбировал Si^{4+} и постепенно превращался в неупорядоченный бемит. Структура бемита не менялась до тех пор, пока соотношение Al/Si неупорядоченного бемита оставалось $< 1,0$. Неупорядоченный бемит имел речную морфологию. На втором этапе преобладали бемит и каолинит. Химический состав алюмосиликата приблизился к стехиометрии $\text{Al}/\text{Si} = 1,0$ вместе со структурным превращением в каолинит. Каолинит стал стабильным через 10 ч времени реакции, в то время как его кристалличность возрастала с увеличением времени реакции, и он стал чешуйчатым. На заключительном этапе морфология каолинита изменилась с чешуйчатой на полигональную. Таким образом предполагается, что пластинчатый каолинит может кристаллизоваться либо на основе листовой структуры бемита во время промежуточной степени пересыщения [8] или образовываться при трансформации метастабильной фазы [94, 95]. Иным образом гексагональные кристаллы могут быть осаждены в растворе под влиянием температуры и состава исходного материала.

Сообщалось, что решетчатые или удлиненные кристаллы образуются при температурах менее 200 °С и соотношении $\text{Si}/\text{Al} = 1,0$, тогда как пластинчатые кристаллы в основном при температурах $> 200^\circ\text{C}$ в гелях, богатых Si или Al [11]. Химический состав раствора является одним из наиболее важных факторов в механизме роста кристаллов из-за необходимости стабилизации Al в октаэдрической координации и обеспечения возможности образования связей $\text{Si}-\text{O}-\text{VIAl}$. Это было достигнуто за счет снижения рН или использования Al -комплексообразующих агентов [96–98].

Несмотря на то, что все эти многочисленные исследования способствовали лучшему пониманию механизма образования каолинита, вопросы все еще остаются. Ключевые моменты с

точки зрения образования каолинита представляют собой механизм превращения геля в каолинит, кинетику реакции и влияние химии раствора [11, 90, 99].

Что касается галлуазита, в зарубежной научной литературе есть работы, посвященные его получению (например, [100–102]), однако задача синтеза нанотрубчатого однофазного продукта с высокой степенью кристалличности и с заданными характеристиками остается все еще не решенной. Связано это с тем, что и галлуазит и каолинит кристаллизуются в одной системе и по кинетическим, а также термодинамическим причинам кристаллизация каолинита происходит быстрее. По этой причине, в большинстве даже удачных опытах по получению галлуазита, основной фазой является каолинит, а галлуазит присутствует лишь в незначительных количествах и не превышает 10 %. Поэтому наиболее перспективным по мнению ряда авторов представляется путь гидротермальной трансформации каолинита путем его интеркаляции, эксфолиации и скручивания с использованием органических молекул и полимеров [103, 104].

1.6 Области применения гидросиликатов подгруппы каолинита

Галлуазит и каолинит представляют большой интерес в связи с разнообразием их потенциальных применений. Так, каолинит широко используется в промышленности, например, в качестве наполнителя бумаги (тем самым улучшается яркость, непрозрачность, гладкость, восприимчивость чернил и удобство печати), также он добавляется в краски и чернила на водной основе, используется как стабилизатор эмульсий и источник оксидов алюминия и кремния в синтезе цеолитов [10]. Каолинит – это самый важный глинистый минерал, используемый в керамических изделиях из-за его физических и химических свойств, которые придают керамике пластичность, прочность, цвет, огнеупорность, легкость заливки в сантехнику, водопоглощение и контролируемость усадки.

Галлуазит и каолинит могут служить функциональной добавкой для изготовления полимерных композитов [105, 106] и покрытий [107–109]. В зависимости от области применения, часто используется физическая или химическая модификация каолинита с целью улучшения его свойств. При добавлении галлуазита к полимерам повышаются их прочностные характеристики, такие как термостабильность, огнестойкость [110, 111], улучшаются разделительные свойства полимерных мембран разного типа (для фильтрации, для обратного и прямого осмоса, мембранных реакторов и другое). Добавление нанотрубок галлуазита уменьшает вязкость, за счет повышения адгезии волокно-матричной структуры, повышается удельный модуль упругости. Существуют данные, что при добавлении массовой доли галлуазита 5–10 % в

различные полимерные материалы (натуральный каучук [112], этиленпропилендиеновый мономер (EPDM) [113], бутадиен-стирольный каучук (SBR) [114], полиамид 6 (PA6) [115], полипропилен (PP) [116], полиэтилен (PE) [117], эпоксидная смола [118], поли (гидроксibuтират-со- гидроксивалерат) [119], поливинилиденфторид [120] и т. д), их прочность на растяжение может увеличиваться на 50 %, а модуль упругости — почти втрое [121]. Галлуазит хорошо диспергируется в водных растворах из-за отрицательно заряженной внешней поверхности и гидрофильности, однако всё же трудно достичь его равномерного распределения в полимерной матрице, в которой галлуазит легко образует агрегаты микронных размеров. Для увеличения дисперсии галлуазита в полимерной матрице и межфазных взаимодействий можно использовать различные добавки, например, метакриловую кислоту в качестве связующего агента для повышения совместимости компонентов [122]

Галлуазитовые нанотрубки могут быть покрыты металлическими и другими веществами для обеспечения широкого спектра электрических, химических и физических свойств, идеально подходящих для использования в электронной технике и других высокотехнологичных керамических композитах, в том числе наполнителей в радиационно-поглощающих материалах (ОЗУ).

Каолин является важным минералом, используемым в производстве носителей для катализаторов, например, в каталитическом крекинге нефти. Поскольку многие катализаторы используются при высоких температурах и давлениях, термические свойства каолина подходят для этих применений. Поскольку примеси могут негативно сказываться на свойствах, предпочтительным является переработанный каолин с низким содержанием железа, титана, щелочей и щелочноземельных соединений. В исследовании [123] чистый каолинит, поставляемый на рынок и полученный без какой-либо обработки, был использован для производства фурановых эфиров из фурфуролового спирта с высокими каталитическими характеристиками (конверсия 95 % и селективность 96 %). Тесты на возможность повторного использования показывают, что каолинит стабилен в течение пяти циклов. Также, благодаря особенностям поверхности галлуазитовых нанотрубок, можно осаждать каталитические наночастицы, например, частицы серебра. Исследование оптических свойств нанотрубок, модифицированных серебром, показали перспективность применения таких композитов в фотонике для усиления сигналов комбинационного рассеяния света вследствие плазмонных эффектов, что можно применять для спектроскопического анализа содержания различных веществ [124]. Еще одним вариантом создания катализатора может являться изготовление двухкомпонентной каталитической системы: на поверхности трубок будет находиться катализатор одного типа, а внутри-другого [125].

Глинистые минералы широко применялись с доисторических времен в медицинских целях: для лечения ран, для снятия раздражения и как метод очистки кожи [126, 127]. Каолинит использовался в качестве активного компонента в протекторах желудочно-кишечного тракта, противодиарейных, дерматологических, а также в косметических и фармацевтических препаратах в качестве вспомогательных веществ [128]. Каолинит также использовался для приготовления бактериальных нанокомпози́тов и носителей для противоопухолевых препаратов [129, 130].

По литературным данным галлуазитовые нанотрубки обладают высокой биосовместимостью, а также характеризуются отсутствием цитотоксичности. При низких концентрациях галлуазита ($<0,5$ мг/мл) до 70 % клеток человека остались жизнеспособными. Увеличение концентрации галлуазита (>1 мг/мл), индуцировало четкое их снижение. Таким образом, установили, что нанотрубки галлуазита максимально безопасны для человека при $C=0,2$ мг/мл. Однако, по отношению к клеткам дрожжей, галлуазит показали полное отсутствие токсичности.

Нанотрубки можно снабжать различными лекарственными веществами, таким образом, используя их как нанореакторы. Например, бриллиантовый зеленый, полное растворение которого в свободном виде занимает всего 10 минут, а из просвета галлуазита 70 % этого антисептика медленно высвобождается в течение 3 часов, что позволяет увеличить его антибактериальную эффективность. Чтобы произошла закупорка отверстий нанотрубок, после заполнения можно «запечатать» их, например, декстрином. Тем самым препарат будет храниться в течение длительного времени, а при попадании в организм будет происходить растворение «оболочки» и постепенное высвобождение лекарственного средства [125].

Поскольку нанотрубки рассматриваются как нанореакторы с целью перорального применения, необходимо тщательное изучение его воздействие на желудочно-кишечный тракт человека. Такие исследования представлены Xianyun Lai и другими учеными, которые проводили эксперименты на специальной модели *in vitro*, имитирующей толстый кишечник. Это первое исследование влияния галлуазита на клетки эпителия кишечника. Результаты показали, что жизнеспособность клеток рака снижается через 24 часа, но не оказывает влияния на фибробласты (клетки соединительной ткани организма, продуцирующие межклеточное вещество) в течение 48 часов [131].

Со стремительным темпом развития промышленности большое количество токсичных и вредных веществ выбрасывается в окружающую среду, что представляет большую угрозу как для экологической безопасности, так и для здоровья человека [132]. Загрязнение воды, синтетическими красителями, связанное с такими отраслями, как производство бумаги, каучука, текстиля, пигментов, косметики, пластмасс и полиграфии, является актуальной проблемой. При

очистке сточных вод адсорбция загрязняющих веществ играет решающую роль. Модификация поверхности каолинита с помощью органических и неорганических солей вызывает явные изменения в структуре, морфологии и поверхности каолинита, а также заметное улучшение его адсорбционных свойств. Поэтому модифицированные каолиниты использовались в качестве адсорбентов для удаления кислого красителя Конго красный из водных растворов [133]. Как было отмечено ранее, галлуазит обладает лучшей адсорбцией красителей по сравнению с каолинитом за счет большей площади удельной поверхности. Благодаря уникальной структуре слоя природные нанотрубки галлуазита способны удалять из сточных вод красители, имеющие форму как катионов, так и анионов (средняя ёмкость 26–113 мг/г). Эффективность очистки можно повысить, используя совместное действие адсорбции и магнитной сепарации (нанокompозиты галлуазит/наночастицы Fe_2O_3) или совместное действие адсорбции и фотодегradации (нанокompозиты галлуазит/ TiO_2 , CeO_2).

Эффективность использования данных минералов в качестве фильтров была испытана путем пропускания 30 мл раствора красителя с концентрацией 300 мг/л через 1 г каждого из сорбентов. Хромазурол S был полностью удален галлуазитом и вода обесцветилась. Несмотря на сходную химическую структуру, каолинит хуже справился с ролью фильтра. Аналогичная тенденция наблюдается в случае Родамин 6G: более 99 % красителя было поглощено галлуазитом, что указывает на эффективность его фильтрации как отрицательно-, так и положительно-заряженных красителей.

Для удаления из воды ионов тяжелых металлов Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(IV), Co(II) особенно эффективны модифицированные нанотрубки галлуазита. В межслоевое пространство вводят активные молекулы, например, диэтаноламин, с которыми связываются ионы металлов. Немодифицированные нанотрубки также можно использовать для удаления ионов тяжелых металлов путем хемосорбции или физической сорбции. Они менее эффективны (<10 мг/г по сравнению с 7–150 мг/г для модифицированных), но дешевле и не вносят дополнительных загрязнений в окружающую среду.

1.7 Заключение к главе 1

Проведенный анализ научной литературы показал, что алюмосиликаты подгруппы каолинита представляют большой интерес ввиду наличия способности формировать частицы с различной морфологией, а также в связи с возможным разнообразием их применения в промышленности (в качестве наполнителей, адсорбентов, нанореакторов, катализаторов, и т.д.).

В то же время сложность контроля химического состава, размера частиц и пористо-текстурных характеристик природных силикатов, колеблющихся в зависимости от месторождения, может ограничивать их применение в ряде областей, например в медицине и катализе. В связи с этим, применение синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых медицинских сорбентов для наружного и внутреннего применения, носителей лекарственных препаратов, селективных сорбентов для очистки сточных и промышленных вод, катализаторов или носителей катализаторов, а также для использования в качестве наполнителей для создания полимер-неорганических композитов с новыми свойствами. Получить такие материалы возможно с использованием природоподобных технологий, к которым относится направленный гидротермальный синтез. Также путём направленной самоорганизации алюмосиликатных наночастиц в условиях контролируемого гидротермального синтеза можно получать структуры, не характерные для природных соединений, и обладающие набором потенциально значимых характеристик.

Гидротермальный синтез гидросиликатов является многофакторным процессом: на формирование этих структур оказывает влияние температура, продолжительность термообработки, pH реакционной среды, состав исходных реагентов и т.д. В существующих исследованиях по синтезу алюмосиликатов подгруппы каолинита, многие данные являются разрозненными и неоднозначными, а задача получения однофазного продукта с высокой степенью кристалличности и заданными характеристиками, в частности, с определенной морфологией, остается все еще не решенной. Наряду с этим, работ по изучению влияния условий получения галлуазита и каолинита на его характеристики крайне мало.

Таким образом, всё еще актуальной является задача изучения механизма кристаллизации и трансформации, а также разработка методики синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита различной морфологии с контролируемыми пористо-текстурными характеристиками, и исследование влияния таких характеристик на практически значимые показатели (биологическая и каталитическая активность, сорбционная способность).

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

2.1 Синтез силикатов подгруппы каолинита

2.1.1 Подготовка алюмосиликатных гидрогелей

Исходные гели готовили с использованием тетраэтоксисилана ($(C_2H_5O)_4Si$, о.с.ч., «Merck», Германия), нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, х.ч., ЗАО «Вектон», Россия), гидроксида аммония NH_4OH (о.с.ч., ООО «Нева-Реактив», Россия) и этилового спирта (C_2H_5OH , 96 мас. %). Нитрат алюминия (16,2 г, 43,2 ммоль) (точность взвешивания здесь и далее, если не указано иное – $\pm 0,01$ г) растворяли в 10 мл воды при перемешивании. К полученной смеси добавляли 10 мл тетраэтоксисилана (44,6 ммоль) и разбавляли этанолом (80 мл, 64,1 ммоль) до полного растворения при перемешивании в течение 30 минут. Затем полученный раствор осаждали 0,2 М раствором NH_4OH (585,6 ммоль). Полученный осадок сушили при температуре 100 °С 24 ч, а затем прокаливали при 550 °С в течение 4 ч для разложения нитратов, удаления воды, органических соединений и образования геля на основе соответствующих оксидов [17].

2.1.2 Гидротермальный синтез алюмосиликатов различной морфологии

Синтез соединений выбранных структур осуществлялся путем помещения 1 г высушенного геля состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ в автоклавы с платиновыми или тефлоновыми тиглями объемом 40 мл, затем проводилась гидротермальная обработка. Термообработка осуществлялась в печах сопротивления при температурах от 100 до 370 °С. Для получения алюмосиликатов различной морфологии (губчатой, сферической, пластинчатой и трубчатой) варьировались такие параметры, как температура; давление (в диапазоне от 20 до 70 МПа) путем изменения коэффициента заполнения рабочего пространства автоклавов; время синтеза; pH среды. Значения pH среды варьировали в диапазоне от 1 до 12, используя растворы HCl (х.ч., 35–38 % водный раствор, ООО «Нева-Реактив», Россия) и NaOH (50 % водный раствор, Sigma-Aldrich, США). Величину pH измеряли при помощи цифрового pH-метра МЕГЕОН РН 17206 (точность измерений $\pm 0,1$ pH). Полученные продукты кристаллизации промывали деионизированной водой и сушили при 100 °С 12 ч. Морфологию, пористо-текстурные и сорбционные характеристики синтезированных материалов сравнивали с образцами природного каолинита (КБЕ-2, ООО «Нева-Реактив», Россия) и галлуазита (Sigma-Aldrich, США).

2.2 Исследование физико-химических, пористо-текстурных характеристик образцов алюмосиликатов

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3, CuK α - излучение, режим работы – 40 кВ/40 мА; полупроводниковый точечный детектор (0D) – линейный (1D), θ - θ геометрия, диапазон измерений $2\theta=5-70^\circ$ (шаг $2\theta=0,01^\circ$). Параметры элементарной ячейки рассчитывались методом наименьших квадратов с использованием программного обеспечения Unit Cell [134]. При идентификации дифрактограмм был использован метод структурной аналогии с дифрактограммами природного галлуазита и каолинита.

Для идентификации полиморфных форм каолинита использовали метод интеркаляции формамида [28]. Образцы сушили в печи (110 °С, 12 ч) и опрыскивали аэрозолем формамида, по истечению 60 мин повторно проводили рентгенофазовый анализ.

Для определения химического состава образцов использовали гравиметрический, титриметрический и пламеннометрический методы анализа. Содержание кремния определяли гравиметрическим методом в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты с точностью $\pm 0,08$ % отн. [135]. Количество алюминия с точностью ± 1 % отн. устанавливали с помощью комплексонометрического титрования при рН 5 [136]. После растворения навески образца смесью фтористоводородной и серной кислот методом эмиссионного пламеннометрического измерения на спектрометре ISE 3300 находили концентрацию щелочных металлов с точностью $\pm 1-3$ % отн. [137]. Содержание H₂O оценивали по потере массы при прокаливании образца при 1000–1100 °С.

Текстурные параметры материалов определялись методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы получали с помощью прибора Quantachrome NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, США). Дегазация проводилась при 300 °С в течение 12 ч. Удельную поверхность образца рассчитывали методом БЭТ [138] с использованием программы NOVAVin (США). Относительная погрешность определения удельной поверхности составила 1 %.

ИК-спектроскопию проводили на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с Фурье-преобразованием при комнатной температуре (Shimadzu Corporation, Киото, Япония). Все спектры получены за 50 сканирований в диапазоне от 4000 до 350 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы для измерений были изготовлены прессованием исследуемых порошков с KBr в вакууме. Концентрация образца в KBr составляла 1 мас. %.

Морфология образцов изучалась методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. СЭМ-исследования проводили на приборе Carl Zeiss Merlin (Оберкохен, Германия) с автоэмиссионным катодом. Ток пучка и ускоряющее напряжение равнялись 2 нА и 21 кВ соответственно. Также использовались двухлучевая рабочая станция со сфокусированными ионными и сканирующими электронными пучками, лазер Carl Zeiss Auriga с автоэмиссионным катодом, колонна из электронной оптики GEMINI и безмасляная вакуумная система с диапазоном тока пучка 400 пА и ускорением, напряжение 1,5–4 кВ. Порошки наносились непосредственно на токопроводящую углеродную ленту без дополнительной обработки.

Исследования методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200FE с омега-фильтром полевым эмиссионным катодом и безмасляной вакуумной системой. Используемое ускоряющее напряжение 200 кВ. Образцы высаживались на углеродную мембрану (Lacey Carbon Film grid: Cu 300) из спиртового коллоидного раствора, приготовленного в УЗ-ванне.

Заряд поверхности образцов определяли с использованием анализатора размеров частиц и дзета-потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Предварительно смешивали 25 мг образца и 10 мл деионизированной воды, затем проводили ультразвуковое диспергирование при низкой мощности (50 Вт) в течение двух мин на процессоре UP50H. Деионизированная вода была получена из дистиллированной воды при помощи установки «Водолей» (НПП Химэлектроника), с удельной проводимостью не более 0,2 мкСм/см.

Комплексный дифференциально-термический анализ осуществляли на установке синхронного термического анализа NETZSCH, STA 429. Навеску исследуемого материала массой около 20 мг прессовали в таблетку и подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20 °С/мин в динамической атмосфере воздуха (поток 50 см³ в минуту) в интервале температур от 40 до 1100 °С. При анализе одновременно определялось изменение массы образца (ТГ), энтальпии (ДСК), а также величины ионных токов (ИТ).

С целью определения распределения атомов алюминия между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями ряд образцов был исследован методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ²⁹Si: 99,35 МГц, ²⁷Al: 130,32 МГц. Спектры регистрировали по одноимпульсной методике возбуждения, длительность импульсов: 3 мкс ($\pi/4$) и 0,6 мкс ($\pi/12$) с задержкой 6 сек. и 0,5 сек. для ²⁹Si и ²⁷Al соответственно. Образцы упаковывали в циркониевые 4 мм роторы и вращали с частотой 13 кГц. Химические сдвиги приводятся в м. д. относительно ТМС (тетраметилсилан) [1].

Функциональный состав поверхности синтетических алюмосиликатов исследовали индикаторным методом с целью изучения изменения количества активных центров в зависимости от условий синтеза. Для выполнения анализа заранее были приготовлены растворы кислотно-основных индикаторов с различными значениями pK_a (в интервале от -5 до 15) переходов между кислой и основной формами ($HInd \rightleftharpoons Ind^- + H^+$). Характеристики используемых индикаторов представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK_a	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$
Этиленгликоль	14,2	200
Индигокармин	12,8	610
Нильский голубой	10,5	640
Тимоловый синий	8,8	430
Бромтимоловый синий	7,3	430
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	590
Метиловый красный	5,0	430
Бромфеноловый синий	4,1	590
Метиловый оранжевый	3,5	460
М-нитроанилин	2,5	340
Фуксин (основание)	2,1	540
о-Нитроанилин	-0,3	410
Бриллиантовый зеленый	1,3	610
Кристаллический фиолетовый	0,8	580
п-Хлор-нитроанилин	-0,9	330
Динитроанилин	-4,4	340

Сущность метода заключается в адсорбции индикаторов с определенным значением pK_a на соответствующем данному значению активном центре поверхности образца, приводящей к изменению интенсивности окраски индикатора, которое можно зафиксировать путем измерения спектра пропускания на спектрофотометре, что позволяет количественно определить содержание активных центров адсорбции данного типа [139].

Измерение проводились в два этапа:

I. Приготовление растворов.

а) Холостой раствор: индикатор объемом V_{ind} смешивали с дистиллированной водой в количестве $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 - V_{\text{ind}}$ (мл);

б) К 5 мл раствора, приготовленного аналогично пункту (а), добавляли навеску исследуемого образца $m \approx 0,020-0,025$ г, тщательно перемешивали, выдерживали в течение ~ 1 ч для установления адсорбционно-десорбционного равновесия;

в) 3 мл дистиллированной воды смешивали с навеской образца (0,020–0,025 г), дожидались установления равновесия между поверхностью образца и водой; после этого воду

декантировали в другую пробирку, к ней добавляли раствор индикатора объемом $V_{\text{инд}}$ и доливали воду до объема 5 мл;

II. Измерение оптической плотности приготовленных растворов и расчет количества активных центров адсорбции.

Измерение оптической плотности (D) проводили на спектрофотометре LEKISS2109UV на фиксированной длине волны λ_{max} для каждого индикатора (таблица 4) соответственно.

Полученные значения оптической плотности D_0 – для раствора индикатора заданной концентрации, D_1 – аналогичного раствора, содержащего навеску исследуемого вещества и D_2 – для раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированного после контакта с навеской исследуемого вещества, позволяют рассчитать количество активных центров на поверхности образца с соответствующим используемому индикатору значением pK_a :

$$q (pK_a) = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right| \cdot C_{\text{инд}} \cdot V_{\text{инд}} / D_0 \quad (4)$$

где $C_{\text{инд}}$ – концентрация индикатора в растворе;

$V_{\text{инд}}$ – объем раствора индикатора, взятый для анализа;

m_1 и m_2 – массы навесок при определении величин D_1 и D_2 соответственно (~20 мг);

знак "+" соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 ;

знак "-" – однонаправленному [140].

2.3 Исследование сорбционных свойств

2.3.1 Эксперименты по адсорбции органических молекул и ионов тяжелых металлов

Исследование сорбционных свойств синтезированных образцов проводили по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере ионов свинца), разно-заряженным органическим молекулам (катионный краситель метиленовый голубой (МГ), анионный краситель кармуазин (К)), а также к модельному лекарственному препарату тиамину гидрохлориду (витамин В1). Выбор в качестве тестового неорганического катиона – иона свинца обусловлен тем, что широкое применение этого металла во всех отраслях промышленности в настоящее время вывело его на одно из первых мест среди причин промышленных отравлений [141]. Проникновение свинца в организм осуществляется через дыхательную и пищеварительную систему, в то время как его выделение протекает очень медленно. Метиленовый голубой (МГ) широко используется в промышленности в качестве органического красителя, в связи с этим был выбран как модельный загрязнитель сточных вод. Тиамин, являющийся водорастворимым витамином В1, использован в качестве модельного препарата для исследования процесса сорбции с целью оценки возможности применения синтетических алюмосиликатов как медицинских сорбентов.

Для изучения сорбционных свойств синтезированных образцов были использованы реактивы – метиленовый голубой $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (х.ч., ЗАО «Вектон»), активированный уголь (марка DARCO®, Fluka, $M=12,01$ г/моль, ч.д.а.) и кармуазин $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ($\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich, США). Для проведения исследования 20 мг образца (точность взвешивания $\pm 0,0002$ г) диспергировали в водном растворе красителя (20 мл МГ, 5 мл К) с концентрацией 0,1 г/л. Эксперименты проводили в статическом режиме в закрытых стеклянных бюксах объемом 50 мл при перемешивании в течение 120 мин, что по данным кинетических исследований соответствовало моменту установления адсорбционного равновесия. Пробы фильтровали и определяли концентрацию красителей в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений [142].

Концентрацию красителей определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 246 нм (для МГ) и 515 нм (для К). Емкость сорбента, мг/г (количество адсорбированного вещества) определялась по формуле (5):

$$X = ((C_n - C_k) \cdot V_{p-pa}) / (m_{адс.}), \quad (5)$$

где C_n – начальная концентрация раствора красителя, г/л; C_k – конечная концентрация после сорбции, г/л; $V_{p-ра}$ – объем раствора красителя, л; $m_{адс.}$ – масса навески сорбента, г.

Раствор красителя начальной концентрации готовился весовым методом. Концентрация рассчитывалась по формуле (6):

$$C_0 = (1000 \cdot q) / V, \quad (6)$$

где q – навеска красителя, г; V – объем раствора (деионизированной воды), л.

Исследование равновесной адсорбции МГ проводили при начальной концентрации МГ в интервале от 10 до 400 мг/л.

Исследование кинетики адсорбции МГ проводили в растворе МГ с концентрацией 0,1 г/л. Каждая точка кинетической кривой получена из независимого эксперимента. Для проведения исследования 20 мг образца диспергировали в 20 мл водного раствора красителя концентрацией 0,1 г/л. После истечения заданного времени пробы центрифугировали в течение 15 мин при 5000 об/мин и спектрофотометрически определяли концентрацию МГ в надосадочном растворе, используя калибровочный график.

Растворы тяжелых металлов заданной концентрации получали методом разбавления исходных растворов с концентрацией 1 г/л, приготовленные растворением соли $Pb(NO_3)_2$ в деионизированной воде. Точную концентрацию растворов определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре.

Определение сорбционных свойств образцов синтетических гидросиликатов в отношении ионов свинца проводили в статических условиях. Для этого в 20 мл раствора с концентрацией $Pb(NO_3)_2$ 100 мг/г добавляли навеску сорбента в количестве 0,05 г. Контакт жидкой и твердой фаз происходил в течение 15 мин при постоянном перемешивании. Затем сорбент отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 5000 об/мин и определяли содержание металла в маточном растворе методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Для исследования сорбционных свойств алюмосиликатов по отношению к модельному лекарственному препарату 40 мл раствора тиамин гидрохлорида ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich, США) с концентрацией 0,0625 г/л помещали в стеклянные герметично закрывающиеся бюксы и нагревали до 50 °С. В каждый бюкс добавлялась навеска образцов синтезированных алюмосиликатов различной морфологии в количестве 0,2 г. Приготовленные суспензии перемешивались с помощью магнитных мешалок. Из каждого бюкса через определенный промежуток времени отбиралась проба (2 мл), и после трехкратного центрифугирования спектрофотометрически определяли концентрацию тиамин гидрохлорида в растворе.

Оптическая плотность измерялась на спектрофотометре в 5 мм кварцевых кюветах. Количество адсорбированного тиамин гидрохлорида в момент времени рассчитывалось по уравнению 5.

2.3.2 Математическая обработка результатов экспериментов

Адсорбционные модели. Адсорбционное равновесие системы описывается изотермой адсорбции. Наиболее широко используемыми уравнениями изотермы для корреляции экспериментальных данных по адсорбции систем адсорбат – адсорбент являются уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина. Модели отличаются друг от друга предположением об изменении тепла адсорбции в зависимости от покрытия поверхности: изотерма Ленгмюра не предполагает снижения теплоты адсорбции при увеличении покрытия поверхности; Фрейндлиха предполагает экспоненциальное уменьшение, Темкина – линейное уменьшение [143].

Уравнение Ленгмюра широко используется для описания экспериментальных изотерм адсорбции. Данная модель описывает гомогенный мономолекулярный процесс адсорбции, т.е. равномерное распределение адсорбированных молекул за счёт сил межмолекулярного взаимодействия на поверхности твёрдого тела, содержащего конечное число активных центров с равной энергией (локализованная адсорбция) [144]. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}}, \quad (7)$$

где q_e – количество растворенного вещества, адсорбированного на поверхности адсорбента в условиях равновесия (мг/г), q_{\max} – максимальная адсорбционная емкость адсорбента (мг/г), а K_L и C_e – константа Ленгмюра (л/г) и равновесная концентрация растворенного вещества в объеме жидкости (мг/л), соответственно. Теоретически, когда значение параметра K_L большое, взаимодействие между поверхностью адсорбента и молекулами растворенного вещества становится сильнее, и поверхность адсорбента будет больше покрыта молекулами растворенного вещества. Параметры (q_{\max} и K_L) уравнения Ленгмюра обычно получают методом нелинейной регрессии с использованием различных программ.

Модель Ленгмюра позволяет оценить эффективность адсорбции через безразмерную константу, называемую коэффициентом разделения, R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (7)$$

где C_0 - начальная концентрация растворенного вещества в жидкой фазе (мг/л). Параметр R_L отражает природу адсорбции: благоприятная ($0 < R_L < 1$), неблагоприятная ($R_L > 1$), линейная ($R_L = 1$) или очень благоприятная / необратимая ($R_L = 0$).

Поскольку уравнение Ленгмюра было разработано в соответствии с тремя идеальными предположениями (однородность поверхности, отсутствие взаимодействия между молекулами адсорбата, монослойность), существуют значительные ограничения в интерпретации данных адсорбции [145]. В некоторых случаях это уравнение не отражало данных адсорбционного равновесия адсорбционных систем [146, 147]

Изотерма Фрейндлиха описывает многослойную адсорбцию на гетерогенной поверхности, которая имеет энергетически неэквивалентные адсорбционные центры с экспоненциальным распределением величины энергии, то есть первоначально заполняются активные центры с максимальной энергией, а затем все остальные [144]. В линеаризованном виде изотерма Фрейндлиха имеет следующий вид:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e, \quad (8)$$

где q_e – величина равновесной адсорбции (мг/г), C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе (мг/л), K_F и n – параметры Фрейндлиха. Параметр K_F указывает на адсорбционную способность адсорбента, а параметр n – на неоднородность системы.

В большинстве адсорбционных систем параметр n обычно больше единицы [147]. В среднем, благоприятная адсорбция обычно имеет параметр Фрейндлиха от 1 до 10 [148]. Когда параметр n равен 1, адсорбция линейна; при этом условии наблюдаются одинаковые энергии адсорбции для всех адсорбционных активных центров (гомогенная система). Чем больше значение n , тем сильнее система отклоняется от линейного поведения, взаимодействие между адсорбентом и растворенным веществом/адсорбатом становится сильнее. Если значение параметра n больше 10, система приближается к необратимому состоянию, растворенное вещество прикрепляется к поверхности с чрезвычайно сильным взаимодействием, и в этом состоянии адсорбция имеет тенденцию переходить в хемосорбцию.

В большинстве случаев модель Фрейндлиха может достаточно хорошо описывать данные адсорбционного равновесия [149, 150]. Однако модель Фрейндлиха применима только в узком

диапазоне концентраций растворенного вещества, поскольку это уравнение изотермы при низкой концентрации не описывается законом Генри и не имеет конечного предела, когда концентрация растворенного вещества достаточно высока [147].

Изотерма Тёмкина была разработана на основе механизма хемосорбции. По данной модели адсорбция характеризуется равномерным распределением энергий связи вплоть до некоторой максимальной энергии связи. Изотерма Темкина имеет следующий вид:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (9)$$

где q_e – величина равновесной адсорбции (мг/г), C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе (мг/л), A_T и B_T – безразмерная постоянная изотермы Темкина и константа, относящаяся к теплоте адсорбции (л/г), соответственно. Это уравнение аналогично изотерме Фрейндлиха, у него нет предела по закону Генри и конечного предела насыщения.

Кинетические модели. Для описания кинетики адсорбции применяют адсорбционные и диффузионные кинетические модели. Адсорбционные модели характеризуют весь процесс, а диффузионные последовательно описывают стадии процесса [143].

Модель псевдопервого порядка (ППП) является хорошо известной моделью для корреляции данных кинетики адсорбции для различных растворенных веществ. Первоначальная форма этой модели была предложена Лагергреном в 19 веке и являлась самым ранним известным уравнением для описания скорости сорбции в жидкофазной системе. Данное уравнение известно как уравнение скорости первого порядка Лагергрена. Чтобы отличить уравнение кинетики, основанное на концентрации раствора и адсорбционной способности твердого вещества, уравнение скорости Лагергрена первого порядка было названо псевдопервым порядком [151–154].

Кинетическое выражение ППП, основанное на емкости твердого тела, записывается в следующей форме:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (10)$$

где q_t и q_e — сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия (мг/г), k_1 — константа скорости реакции ППП, мин⁻¹.

Кинетическая модель псевдо-второго порядка (ПВП) обычно ассоциируется с ситуацией, когда скорость процесса прямой адсорбции/десорбции является лимитирующей [155]. Математическое выражение кинетической модели ПВП имеет следующий вид:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

где q_t и q_e — сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия (мг/г), k_2 — константа скорости ПВП (г/(мг·мин)). Параметр k_2 имеет аналогичный физический смысл с параметром k_1 в уравнении ППП, и значение этого параметра сильно зависит от применяемых рабочих условий. Чем выше значение k_2 , тем меньше времени требуется для достижения состояния равновесия.

В большинстве систем, где в качестве адсорбентов используются глинистые минералы и их модифицированные формы, кинетическая модель ПВП представляет экспериментальные данные намного лучше, чем ППП [156–158]. Преимуществом уравнения ПВП как выражения, оценивающего значения q_e , является его малая чувствительность к влиянию случайной экспериментальной ошибки [155].

Модель внутричастичной диффузии Морриса-Вебера широко используется для представления кинетических данных сорбции. Модель внутричастичной диффузии применима, когда этапом, определяющим скорость, является массоперенос адсорбата к участкам твердой поверхности [159]. Эта модель имеет следующий вид:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C_i \quad (12)$$

где параметр k_i ((мг/г·мин^{1/2})) и C_i (мг/г) — константа скорости внутричастичной диффузии и константа, представляющая сопротивление массопереносу за счет пограничного слоя, соответственно.

Согласно данной модели, график зависимости сорбционной ёмкости (q_t) от квадратного корня времени ($t^{1/2}$) должен быть линейным, если внутричастичная диффузия является лимитирующей стадией, то график будет проходить через начало координат. Таким образом, диффузия внутри частиц является единственным механизмом, контролирующим процесс сорбции. В случае, когда внутричастичная диффузия не является единственной лимитирующей стадией, графики имеют мультилинейный характер.

Значения k_i для внутричастичной диффузии соответствует тангенсу угла наклона прямых участков графика зависимости q_t от $t^{1/2}$. Если график имеет два прямолинейных участка, то диффузия характеризуется двумя константами скорости k_1 , и k_2 . Если значения k_1 выше, чем значения k_2 , то говорит об ограничении доступных свободных мест для диффузии молекул и закупорки пор.

2.4 Исследование гемолитической активности и цитотоксичности

Исследование биологической активности образцов были выполнены сотрудниками ФГБУН Институт экспериментальной медицины, отдела общей патологии и патологической физиологии с использованием методики [160]. Исследование гемолиза является наиболее простым и быстрым методом изучения воздействия материалов на биологические мембраны. Гемолиз – это процесс разрушения эритроцитов с выходом гемоглобина в плазму крови. Для определения гемолитической активности использовалась кровь, полученная от здоровых доноров и стабилизированная гепарином. Из нее в дальнейшем отделялись эритроциты, которые были рассмотрены как модели при изучении взаимодействия клеток с лекарственными препаратами или их носителями. К эритроцитам в определенных концентрациях добавляется суспензия алюмосиликатов, и, исходя из лизиса эритроцитов, определенным образом рассчитывается процент гемолиза.

Также было проведено изучение возможной токсичности образцов в отношении собственных клеток человека – нормальных и опухолевых. Влияние алюмосиликатов на жизнеспособность эукариотических клеток исследовали с помощью МТТ-теста, позволяющего оценить суммарную активность дыхательных ферментов митохондрий [161]. МТТ-тест широко применяется в клинико-лабораторных и экспериментальных исследованиях для оценки токсического действия лекарственных веществ (в качестве клеток-мишеней используют нормальные, нетрансформированные клетки, например, лейкоциты и моноциты крови) или для прогнозирования эффективности химиотерапии при раковых заболеваниях (в качестве клеток-мишеней выступают раковые клетки), поскольку он технически прост, чувствителен и воспроизводим. В экспериментах использовали клетки суспензионной линии U937 (гистиоцитарной лимфомы человека) [162]. Исследования проведены *in vitro* на базе ФГБНУ Институт экспериментальной медицины, где имеются необходимые материалы, для проведения исследований биологической и противоопухолевой активности образцов – плазма крови, опухолевые клетки и др.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Влияние условий гидротермального синтеза на структуру и морфологию гидросиликатов подгруппы каолинита

3.1.1 Влияние температуры и продолжительности синтеза

По методике, подробно описанной в п. 2.1.2, в гидротермальных условиях был получен ряд алюмосиликатов подгруппы каолинита. Температурную обработку проводили в нейтральной среде в диапазоне 100–370 °С, продолжительность синтеза варьировали от 1 до 14 суток. Согласно дифрактограммам, приведенным на рисунке 8, все синтезированные образцы имеют рентгеновские отражения при 7,17 и 3,57 Å, характерные для минералов подгруппы каолинита [84]. Преобладающие рефлексы обнаружены при $2\theta = 11,8\text{--}12,0^\circ$, $20,07^\circ$, $24,9^\circ$, $35,1^\circ$, $38,1^\circ$, $55,08^\circ$ и $62,2^\circ$, что соответствует плоскостям (001), (100), (002), (110), (003), (210) и (300). При проведении синтеза в области низких температур (180 °С) кристаллическая фаза начала появляться после гидротермальной обработки исходного геля в течение 95 сут (рисунок 9, а). Еще более низкотемпературная обработка даже в течение длительного времени (2 месяца) не приводила к появлению кристаллических фаз (рисунок 9, а). При проведении синтеза при 200 °С кристаллическая фаза появилась после 3 сут (рисунок 9, б). Интенсивность характеристических пиков со временем постепенно увеличивалась, и через 5 сут было получено кристаллическое соединение [17].

В ряде работ, посвященных синтезу каолинита [8,163], отмечалось образование бемита при гидротермальной обработке в интервале температур 200–350 °С, однако у образцов, полученных в данной работе, в указанном интервале примесные фазы отсутствовали. Отсутствие или наличие примесных фаз, вероятно, связано с методом синтеза и природой исходных реагентов. При 370 °С и выше (рисунок 9, д) помимо фазы каолинита начала кристаллизоваться примесная пирофиллитовая фаза (PDF № 00–012-0203).

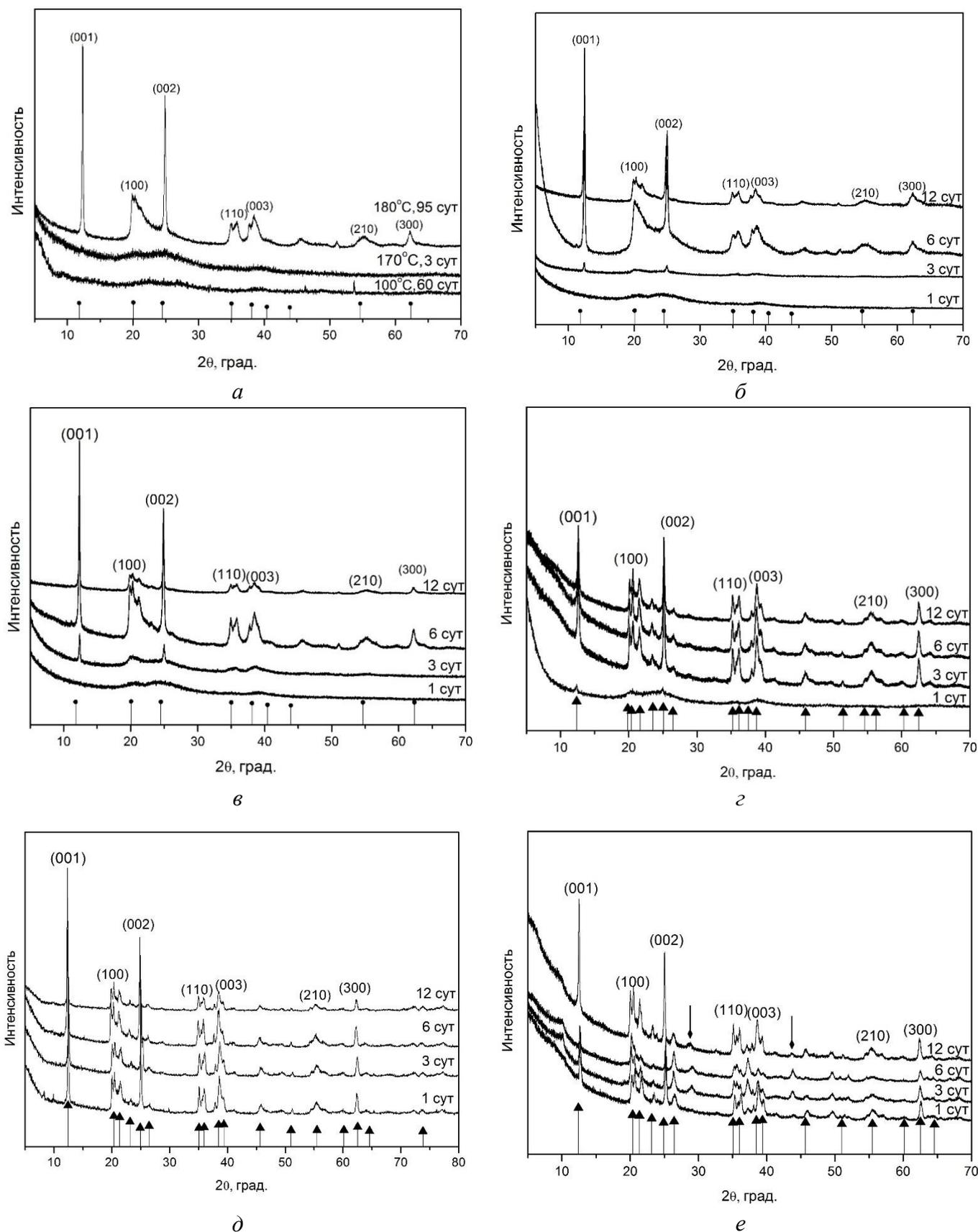


Рисунок 9 – Рентгенограммы серии образцов, синтезированных при разных температурах: *a* – 100, 170 и 180 °C; *б* – 200 °C, *в* – 220 °C, *г* – 300 °C, *д* – 350 °C, *е* – 370 °C (●, ▲ – штрих-диаграммы для галуазита и каолинита соответственно, ◆ – пирофиллитовая фаза, PDF № 00–012–0203)

Результаты электронной микроскопии, представленные на рисунке 10 и обобщенные в таблице 5, показывают этапы изменения морфологии алюмосиликатов в зависимости от условий гидротермальной обработки геля. Образцы формировались в виде тонких слоев, нанотрубок, сферических и пластинчатых частиц.

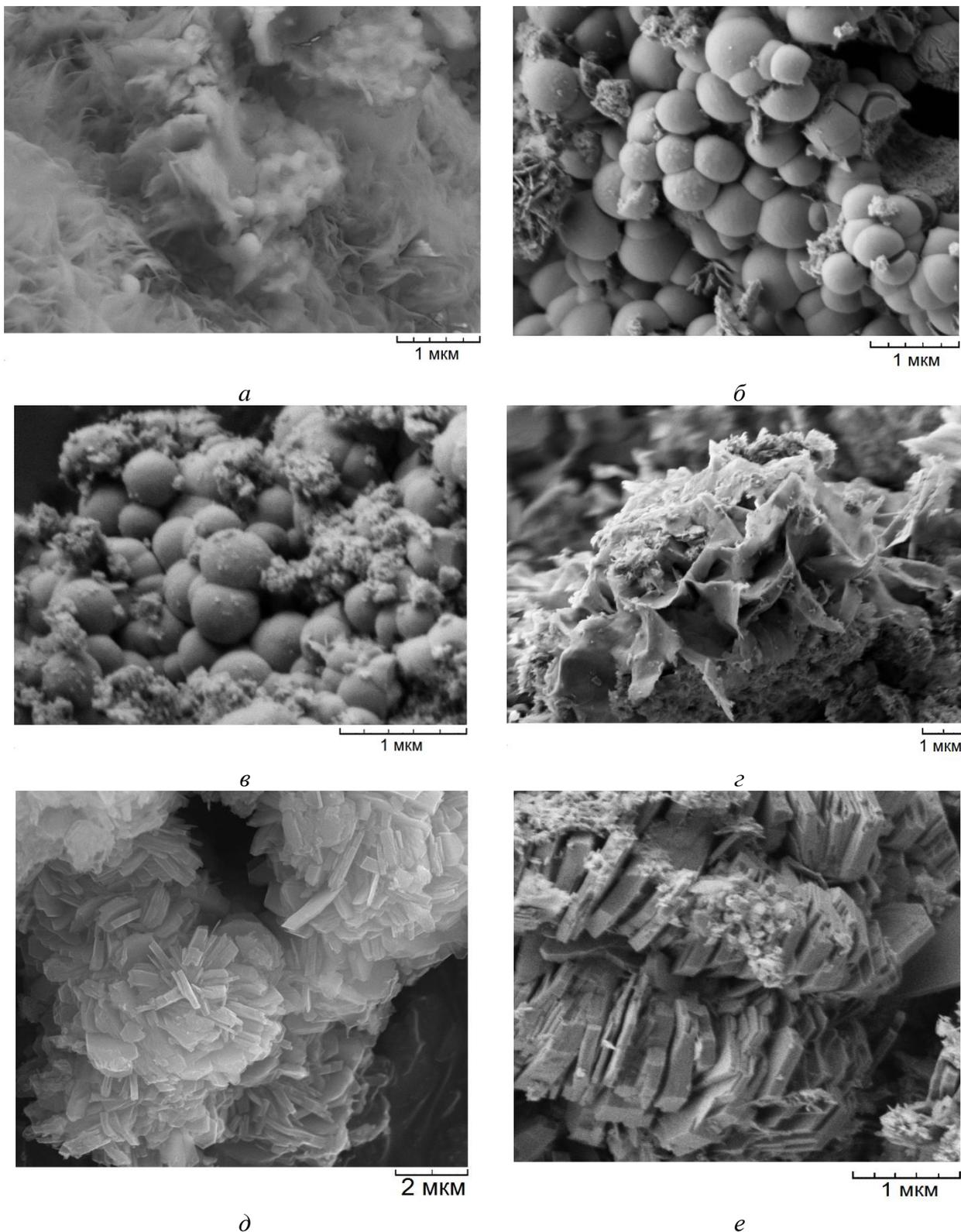


Рисунок 10 – Микрофотографии образцов, синтезированных при различных условиях: *a* – 200 °С, 7 сут; *б* – 220 °С, 5 сут; *в* – 220 °С, 21 сут; *г* – 350 °С, 2 сут; *д* – 350 °С, 3 сут, *е*– 370 °С, 3 сут

Таблица 5 – Основные характеристики и условия синтеза образцов

Характеристики образцов	Время кристаллизации при данной температуре, сут										
	200 °С	220 °С			300 °С	350 °С				370 °С	390 °С
	3–21	3–5	6–7	21	3–21	1–2	3–6	12	21	1–12	1–6
Морфология*	ТС+ С	ТС+С (d=50–100 нм)	С (d=200–500 нм), П, НГ, НТ (иногда, в небольших количествах)	С (d=200–500 нм), П (очень мало)	С, П, НТ	ТС	С, П, НТ (мало)	П (агрегаты, С (мало))	П, НТ	П (t=120–200 нм), С (d=200–500 нм)	Пл.-иг.ск.
$S_{уд}^{**}$, м ² /г	70±30	315±15	330±25	340±10	34±7	55±5	47±2	42±3	10±1	53±12	-
Сорбционная емкость**, мг/г	60±11	84±14	100±2	79±3	25±5	18±7	15±5	19±2	13±2	38±5	-
Фазовый состав***	Hal	Hal	Hal	Hal	Kaol, Hal	Kaol+Hal	Kaol+Hal	Kaol+Hal	Kaol, Hal (мало)	Kaol+Hal	Kaol, Hal, P

* – по данным электронной микроскопии

** –приведено среднее значение по всей серии образцов

*** – на основании данных рентгенофазового анализа, результатов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа.

Обозначения: ТС – тонкие слои; С – сферы; П – пластины; НГ – наногубки; НТ – нанотрубки; Пл.-иг.ск. – пластинчато-игольчатые скопления,

d – средний диаметр, нм; t – толщина, нм; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, м²/г

Hal – галлузит, Kaol – каолинит, P – пирофиллит.

Тонкие слои являлись первичной морфологией частиц при кристаллизации при 200 и 220 °С в течение 1–2 сут. По мере увеличения времени кристаллизации между слоями стали образовываться отдельные сферические частицы со средним диаметром менее 200 нм (рисунок 10, *а*). С дальнейшим увеличением продолжительности синтеза диаметр сферических частиц постепенно возрастал и достиг 200–500 нм (220 °С, 5–7 сут), при этом в небольшом количестве стали появляться частицы с пластинчатой морфологией, а тонкие слои исчезли (рисунок 10, *б*). Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что низкотемпературная обработка гелей в интервале температур от 200 до 220 °С способствует образованию алюмосиликатов со сферической морфологией, дифрактограмма (рисунок 9 *б*, *в*) и параметры элементарной ячейки которых аналогичны природной форме галлуазита (таблица 6).

При расчете параметров элементарной ячейки образцов, полученных при температурах от 200 до 300 °С, путем индексации их дифрактограмм по дифрактограмме галлуазита (PDF № 00–009-0453) были получены наименьшие различия между экспериментальными и расчетными значениями d (Δd), чем при индексации по дифрактограмме природного каолинита (PDF № 01–074–1784). Различия в значениях параметров элементарной ячейки могут быть связаны с условиями синтеза образцов, морфологией частиц и наличием примесных фаз. В [163] показано, что структурные параметры зависят от размера частиц, их формы (морфологии) и соотношения размеров. Данные для образцов, отличающихся как морфологией, так и размерами частиц, представленные в таблице 6, указывают на то, что некоторые различия в параметрах кристаллической решетки могут быть связаны с этими факторами.

Таблица 6 – Параметры элементарной ячейки образцов алюмосиликатов

Образец	Условия синтеза		Сингония	Параметры элементарной ячейки						Δd, Å рассчитан по:	
	T, °C	Длительность, сут		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	галлуазит	каолинит
Природный галлуазит	-	-	Гексагональная	5,12	5,12	7,30	90	90	120	-	-
Синтетический алюмосиликат	200	21	Гексагональная	5,14	5,14	7,0	90	90	120	0,0097	0,257
Синтетический алюмосиликат	220	3	Гексагональная	4,99	4,99	6,98	90	90	120	0,0040	0,0247
Синтетический алюмосиликат	220	7	Гексагональная	5,05	5,05	7,16	90	90	120	0,0035	0,0620
Синтетический алюмосиликат	300	4	Гексагональная	5,14	5,14	7,06	90	90	120	0,009	0,009
			Триклинная	5,12	8,97	7,34	91,4	104,8	90,0	0,094	0,021
Синтетический алюмосиликат	350	6	Триклинная	5,14	8,92	7,36	90	104	89	0,0098	0,001
Синтетический алюмосиликат	350	12	Триклинная	5,3	9,07	7,23	90	98	86,29	0,01	0,005
Природный каолинит	-	-	Триклинная	5,14	8,93	7,37	90	104,5	91,8	-	-

Поперечный срез образцов сферической морфологии, приготовленный методом ФИП (рисунок 11), показал, что исследуемые частицы располагаются на скоплениях частиц другой морфологии, напоминающих губку. Существование такой морфологии у алюмосиликатов каолиновой подгруппы в литературе пока не описано. Более того, эта морфология была неустойчива под действием ультразвука и разрушалась, а сферические частицы оставались неизменными (рисунок 12, *а*).

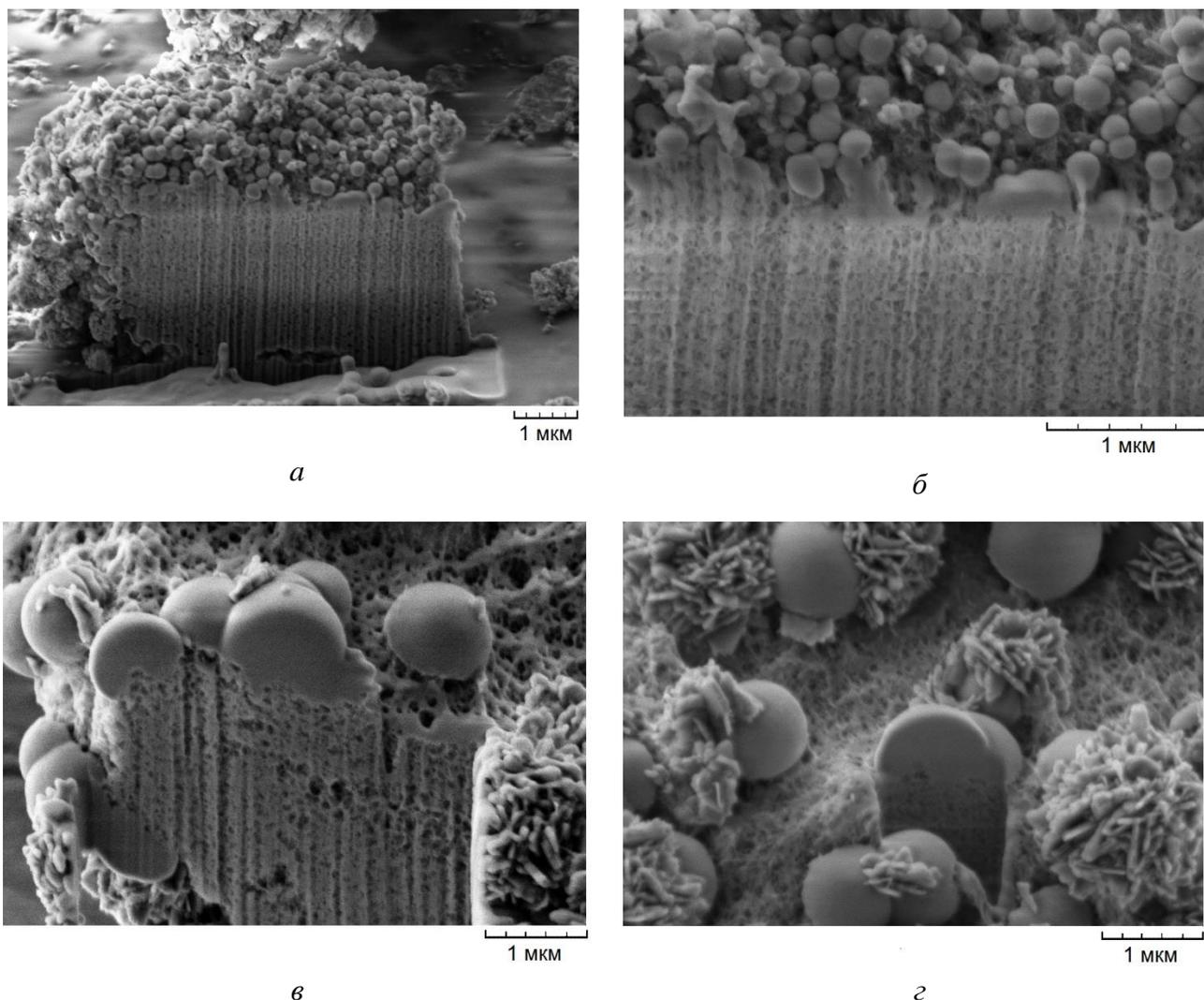


Рисунок 11 – Поперечный срез образцов, синтезированных при 220 °С: *а, б* – 3 сут; *в, з* – 14 сут

Увеличение продолжительности синтеза до 3 недель приводит к получению образцов преимущественно со сферической морфологией частиц, а губчатая морфология исчезает (рисунок 10, *в*).

Ранее наличие сферической морфологии было описано как для галлуазита [13, 84, 165], так и для каолинита (в основном на примере синтетических образцов) [8, 13, 163], Исследования природных глин показали, что сферические частицы галлуазита могут иметь диаметр от 50 до 500 нм. Частицы состоят из разных доменов и по структуре напоминают капусту или луковичу.

В [84] предполагалось, что внутренняя часть таких структур состоит из аморфных или плохо упорядоченных частиц. Также авторы отметили, что внутренняя часть галлуазитовых сфер более прозрачна для электронного луча, чем внешняя, и предположили, что ядро полое.

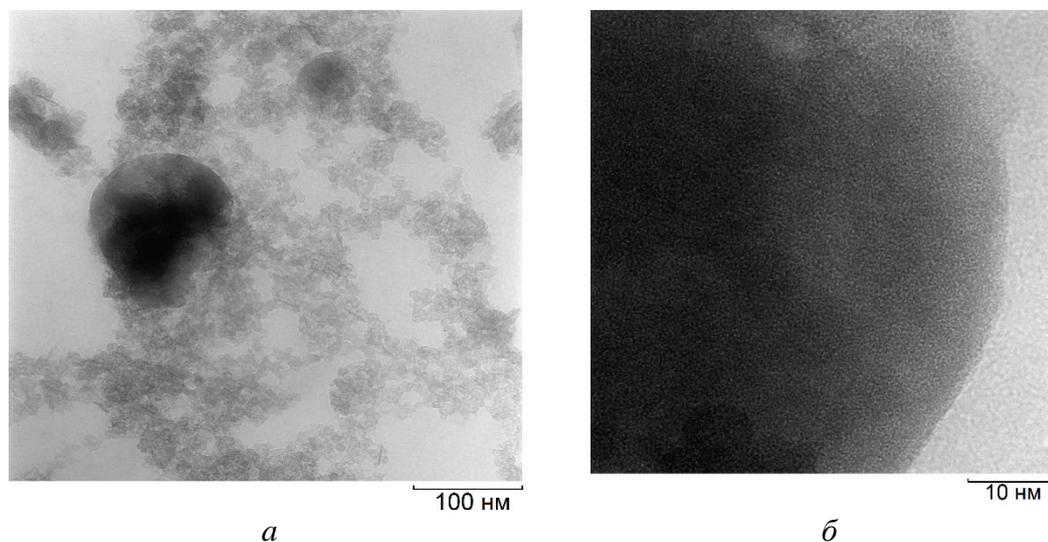


Рисунок 12 – Результаты ПЭМ: *а* – алюмосиликатные наногубки после ультразвуковой обработки, *б* – сферическая частица

Исследование частиц со сферической морфологией методом ПЭМ, а также микрофотографии продольного среза показали, что данные частицы однородны и не имеют структуры типа «луковицы» или «капусты», характерной для сферического галлуазита. В синтезированных частицах отсутствуют отверстия и полости, как в случае сферических частиц природного галлуазита [84].

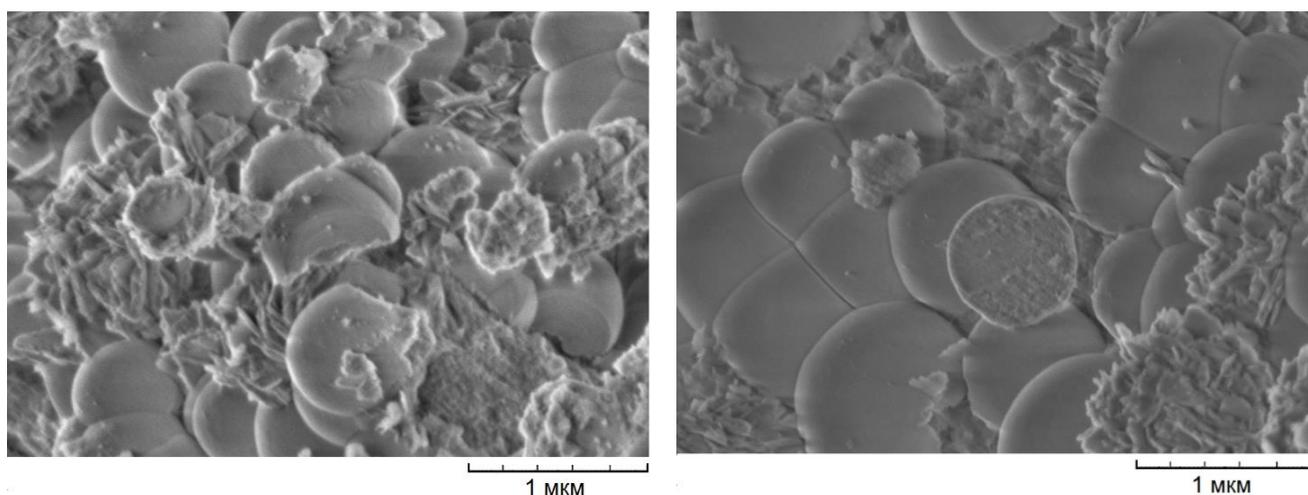


Рисунок 13 – Микрофотографии синтетических образцов со сферической морфологией

Повышение температуры синтеза до 300–350 °С приводит к образованию алюмосиликатов трубчатой, сферической и пластинчатой морфологии (рисунок 10, *з*, *д*).

Необходимо отметить, что при небольшой продолжительности синтеза (1–2 сут) в области указанных температур преобладала морфология тонких слоев (рисунок 10, з). Увеличение продолжительности синтеза приводило к образованию сферических частиц, нанотрубок и пластин. Как видно из рисунка 14, полученные трубки имели длину примерно 600–1000 нм и внешний диаметр примерно 150–500 нм. При этом доля частиц с трубчатой морфологией была значительно меньше, чем частиц с другой морфологией. При дальнейшем повышении температуры, преобладающей стала характерная для каолинитов пластинчатая морфология.

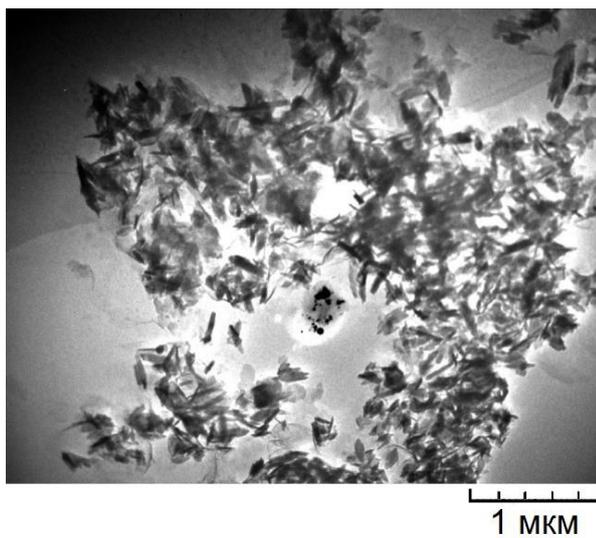


Рисунок 14 – Результаты ПЭМ алюмосиликатных нанотрубок (350 °С, 3 сут)

На сегодняшний день галлуазит с морфологией нанотрубок не получен в лабораторных условиях. Отнесение синтетических трубчатых образований к галлуазиту обычно основывается на морфологических признаках, но не подтверждается точными данными (например, [166]). В 1970-х годах был предложен патент, связанный с возможным синтезом галлуазита [167]. Однако не было предоставлено никаких доказательств того, что был получен именно нанотрубчатый галлуазит. В ходе данной работы также были воспроизведены условия патента, но результаты исследования этих образцов показали, что основной морфологией являются тонкие слои, края которых начинают закручиваться. Частиц с трубчатой морфологией обнаружено не было.

Впоследствии ряд исследователей безуспешно пытались получить нанотрубчатый галлуазит. Современное объяснение того факта, что образуется каолинит, а не галлуазит, связано с его относительной стабильностью [40]. В данной работе показано, что нанотрубчатый галлуазит образуется при определенных условиях гидротермальной обработки (в интервале температур 220–350 °С), однако доля частиц с такой морфологией была невелика. Преобладающие морфологии при этих температурах были сферическими и пластинчатыми. При коротком синтезе (1–2 сут) основной морфологией были тонкие слои, края которых могли

закручиваться, а на их поверхности по мере увеличения температуры и продолжительности синтеза начинали кристаллизоваться сферические частицы (рисунок 11, з). Предположительно, эти слои были затравочной фазой для формирования нанотубулярной морфологии, а образование сферических частиц ингибировало формирование нанотубулярной морфологии. Поэтому в дальнейшем при проведении работ по синтезу нанотрубчатых частиц галлуазита, по-видимому, имеет смысл ориентироваться на подбор условий кристаллизации, подавляющих образование сферических частиц. К таким условиям относятся, например, pH среды или изоморфные замещения в каолиновых слоях. В работе [101] описано образование нанотрубчатого галлуазита в результате изоморфного замещения части кремния германием. Разница в энергии между плоской и искривленной структурами была очень небольшой, <20 кДж/моль⁻¹ [101], поэтому можно было ожидать, что даже небольшие изменения в структуре, влияющие на кривизну, будут стимулировать скручивание $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в трубки.

С целью дополнительной диагностики полиморфных модификаций каолинита была проведена интеркаляция формамида, согласно методике, описанной в п. 2.2, с последующим рентгенофазовым исследованием образцов. Синтезированные алюмосиликаты исследовали методом рентгенофазового анализа в течение часа после обработки формамидом, однако увеличение межслоевого расстояния с 7,2 до 10 Å было обнаружено только для образца природного галлуазита (рисунок 15).

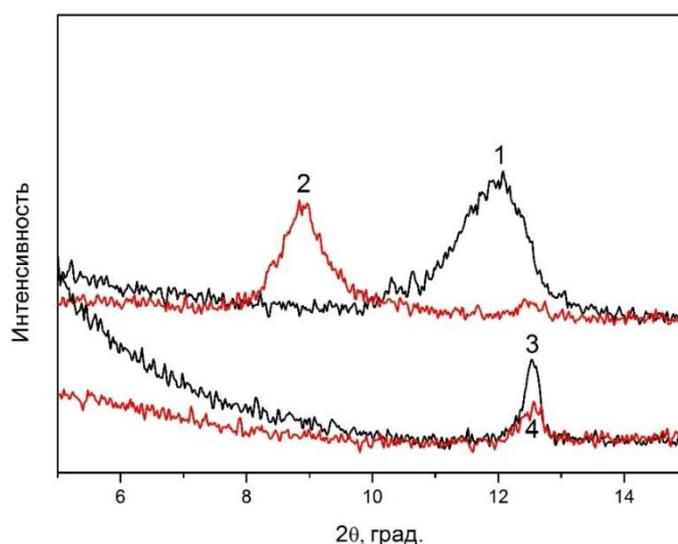


Рисунок 15 – Дифрактограммы образцов до и после интеркаляции формамида: 1 – природный галлуазит, 2 – природный галлуазит с формамидом, 3 – синтетический алюмосиликат (220 °С, 4 сут), 4 – синтетический алюмосиликат с формамидом

Таким образом, данное исследование не позволило сделать окончательный вывод о наличии или отсутствии в образцах фазы галлуазита. Как показали данные электронной

микроскопии, образцы характеризуются различной морфологией частиц. На сегодняшний день не проводилось исследований по адсорбции формамида различными морфологиями как каолинита, так и галлуазита. Интеркаляция формамидом позволила диагностировать нанотрубчатую морфологию галлуазита, но неизвестно, насколько хорошо этот метод работает в присутствии его других форм. Косвенно возможные различия в поведении морфологий галлуазита подтверждаются тем, что, как показано в [38], дегидратация увеличивает диаметр трубчатого галлуазита-7 Å на 10–20 % по сравнению с диаметром трубчатого галлуазита-10 Å. Для сферического галлуазита наблюдался обратный эффект. Кроме того, было показано [168], что адсорбция фосфатов связана с морфологией частиц и количеством реакционноспособных центров на краях частиц. Сферический галлуазит адсорбирует меньше, чем его трубчатый аналог.

Результаты комплексного дифференциально-термического анализа природных форм галлуазита и каолинита, а также образцов, синтезированных при температурах 220 °С и 350 °С, представлены на рисунке 16. Кривые ТГ и ДСК природного галлуазита (рисунок 16, а) отражают типичную картину его термического разложения. При температурах 150–370 °С потеря массы 0,8 мас. % связана с удалением физически поглощенной воды, а эндотермический пик при 518 °С с потерей 10 мас. % – с выделением структурно-связанной воды, что сопровождается пиком на оси ионного тока, соответствующим массе 18. Наблюдается интенсивная экзотермическая реакция при 1000 °С, отражающая кристаллизацию муллита [6]. Каолинит проявляет те же термические эффекты, но эндотермический пик сместился в область несколько более высоких температур с максимумом при 535 °С. По термическим свойствам образец, полученный при 220 °С в течение 7 сут (рисунок 16, в), более близок к природному галлуазиту, а образец, синтезированный при высоких температурах – к каолиниту.

Различия в термических свойствах синтетических и природных алюмосиликатов можно объяснить морфологией их частиц. Было показано [6], что существуют различия в термическом поведении каолинита со сферической и пластинчатой морфологией частиц. Для образцов со сферической морфологией наблюдалась более низкая температура дегидроксилирования по сравнению с образцами с пластинчатой морфологией. Это явление может быть связано с различиями в размерах мелких зерен и кристалличности. Кроме того, авторы [6] предположили, что, поскольку сферы представляют собой совокупность доменов и искривленных слоев, их температуры разложения должны быть значительно ниже, чем у пластинчатого каолинита. Поскольку все синтетические образцы представляли собой смеси частиц различной морфологии, в частности сферической, а природный каолинит состоял только из пластинчатых частиц, его термическая стабильность была несколько выше, чем у синтетических алюмосиликатов, а также у образца нанотрубчатого галлуазита.

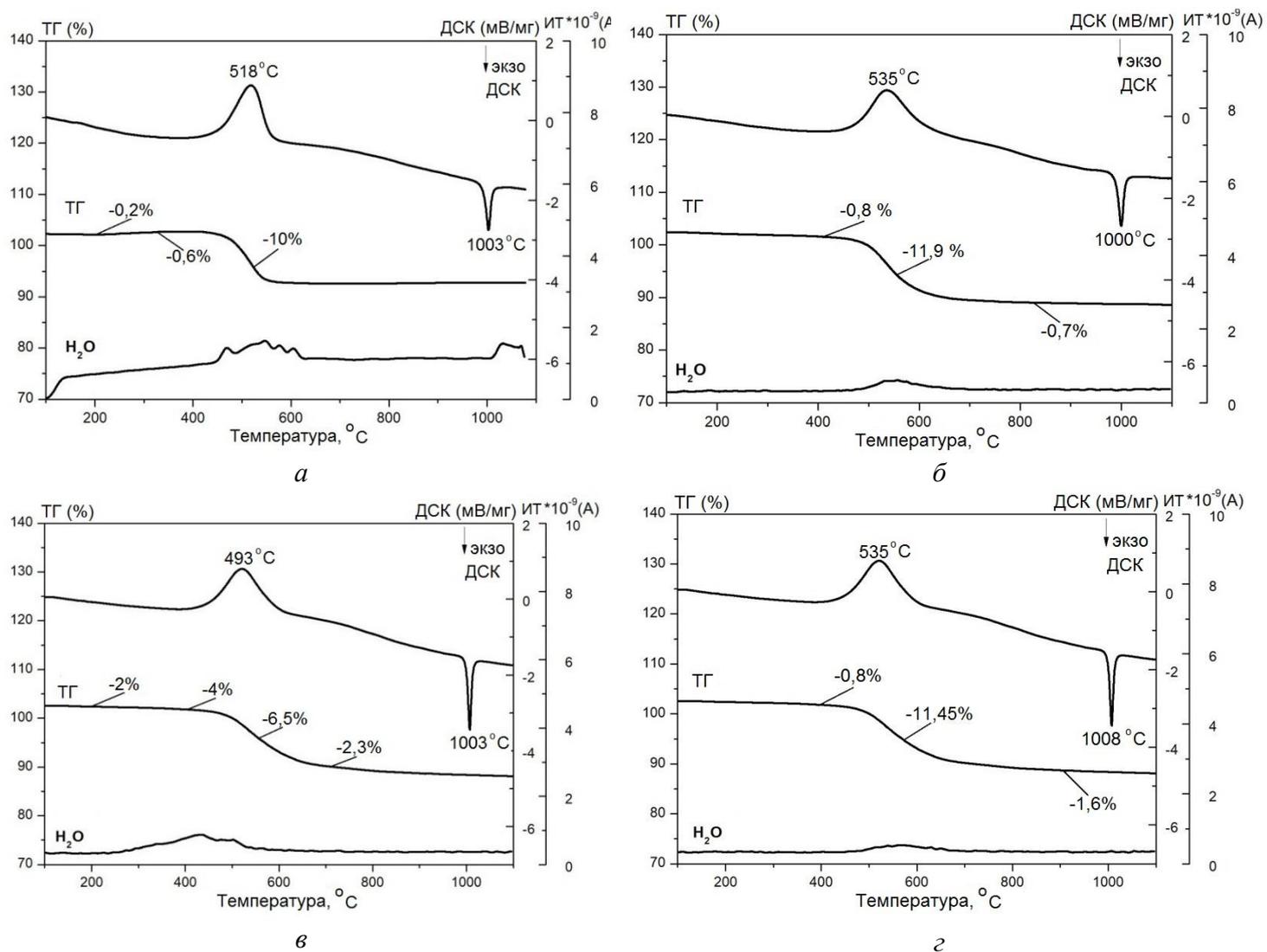


Рисунок 16 – Кривые дифференциально-термического анализа и масс-спектрометрии образцов *а* – природный галлузит, *б* – природный каолинит, *в* – синтетический алюмосиликат, полученный при 220 °С 7 сут, *з* – синтетический алюмосиликат, полученный при 350 °С 12 сут

Синтезированные образцы алюмосиликатов были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, результаты которой представлены на рисунке 17.

Сравнение полученных результатов со спектрами природного каолинита и нанотрубчатого галлузита показало, что спектры образцов, для которых проводилась гидротермальная обработка в интервале температур 200–250 °С, практически идентичны спектру галлузита. Полосы 3695 и 3620 см^{-1} , характеризующие колебания гидроксильных групп и являющиеся общими для минералов подгруппы каолинита, наблюдаются во всех образцах, однако только высокотемпературные образцы и природный каолинит имеют две дополнительные полосы при 3650 и 3668 см^{-1} , что свидетельствует о высокой степени упорядоченности. Данные полосы связаны с ОН-группами, образующими водородные связи с

тетраэдрическим сетками [67, 169]. Полосы поглощения при 1630 и 3435 см^{-1} относятся к адсорбированной воде [169].

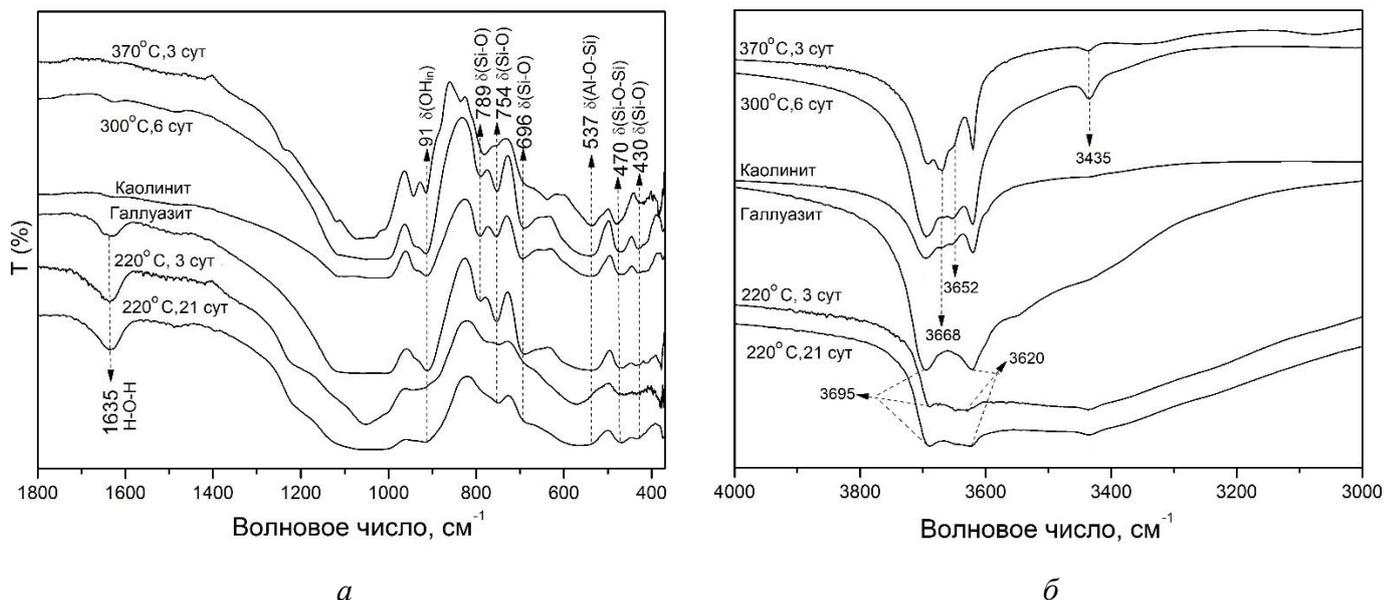
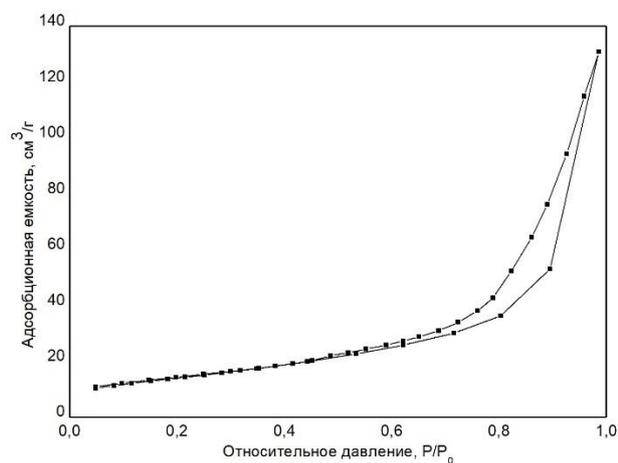


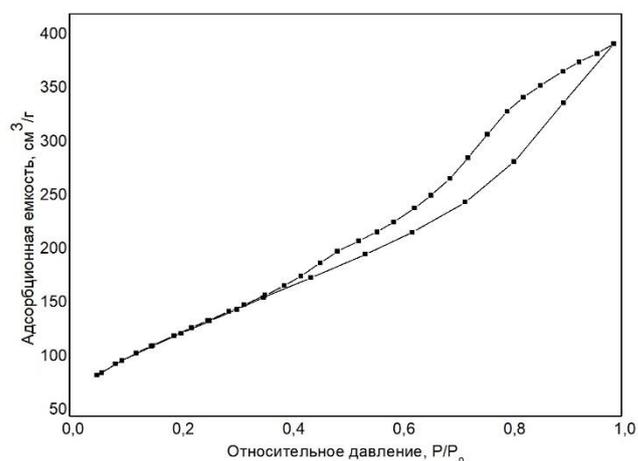
Рисунок 17 – ИК-спектры алюмосиликатов, синтезированных в различных условиях: *a* – в области 400–1800 см^{-1} , *б* – в области 3000–4000 см^{-1}

На рисунке 18 представлены результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота. Из рисунка видно, что образцы с нанотрубчатой и пластинчатой морфологией (как синтетические, так и природные) характеризуются сходной формой петель гистерезиса, которую можно отнести к 4 типу изотерм по классификации IUPAC (рисунок 18, *a*). Этот тип изотермы свидетельствует о наличии как микро-, так и мезопор. В этом случае петлю гистерезиса можно отнести к типу НЗ. Принято считать, что этот тип изотермы свидетельствует о наличии агрегатов пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры. Форма петли гистерезиса синтезированного алюмосиликата со сферической морфологией частиц резко отличается по форме от образцов с другой морфологией (рисунок 18, *б*). И хотя ее тоже можно отнести к 4 типу изотерм, петля гистерезиса характерна для типа Н2. Считается, что тип Н2 указывает на мезопористые структуры с распределением пор по форме [142].

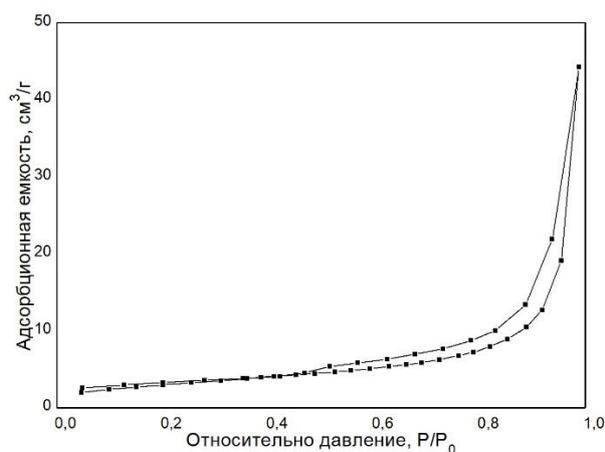
Как следует из данных таблицы 5, удельная поверхность образцов преимущественно со сферической морфологией частиц (220 °С, 3–21 сут), а также с наногубчатой морфологией (220 °С, 5–6 сут) существенно отличаются от остальных образцов. Ее величина достигает 350 $\text{м}^2/\text{г}$, что почти в девять раз превышает удельную поверхность природного нанотрубчатого галлуазита (41 $\text{м}^2/\text{г}$) и примерно в 30 раз выше этого значения для природного каолина (11,4 $\text{м}^2/\text{г}$).



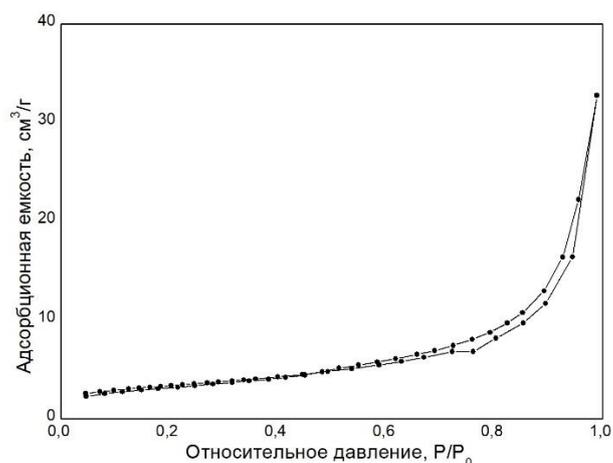
а



б



в



г

Рисунок 18- Изотермы сорбции-десорбции азота образцами: *а* – природный нанотрубчатый галлуазит, *б* – синтетический образец со сферической и наногубчатой морфологией (220 °С, 3 сут), *в* – синтетический образец с пластинчатой морфологией (350 °С, 21 сут), *г* – природный каолинит

Удельная поверхность образцов синтетических алюмосиликатов с преобладанием других морфологий (тонких слоев, пластин, пластинок и нанотрубок) не столь велика и находится в диапазоне между значениями удельной поверхности, характерными для природного галлуазита и каолинита. Кроме того, образцы алюмосиликатов со сферической и наногубчатой морфологией также характеризуются наибольшим объемом пор (0,50–0,52 см³/г) по сравнению с образцами с другой морфологией (0,09 см³/г – для нанотрубчатого галлуазита, 0,05 см³/г – для природного каолинита, 0,11 см³/г – для синтетических образцов с преимущественно пластинчатой морфологией).

Данные результаты интересны тем, что впервые показана возможность получения силикатов подгруппы каолинита с большой удельной поверхностью. Ранее предпринимались

попытки дополнительной модификации поверхности галлуазита с целью увеличения его удельной поверхности с помощью кислотных, щелочных и других многостадийных обработок [170–173].

Так, в [170, 172] показана возможность увеличения удельной поверхности галлуазита с 60 до 250 м²/г. Представленные исследования показали, что алюмосиликат со значительной удельной поверхностью (до 350 м²/г) может быть получен в одну стадию в гидротермальных условиях без дополнительной модификации поверхности.

Для всех образцов исследовали сорбционную емкость по красителю метиленовому голубому (МГ), определенную за 120 мин сорбции (таблица 5). Это время соответствует наступлению сорбционного равновесия. Для ряда образцов с преимущественным содержанием определенной морфологии были построены кинетические кривые адсорбции МГ, представленные на рисунке 19. На рисунке также представлены результаты исследования природных образцов - нанотрубчатого галлуазита и каолина.

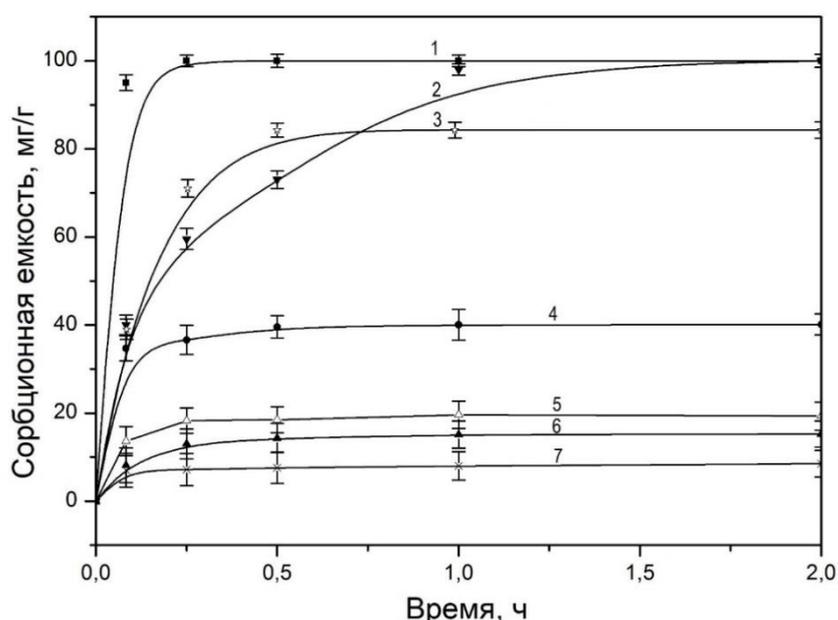


Рисунок 19 – Кинетические кривые адсорбции МГ,

1 – образец со сферической и наногубчатой морфологией частиц (220 °С, 3 сут), 2 – активированный уголь, 3 – образец с преимущественно сферической морфологией (220 °С, 21 сут), 4 – природный нанотрубчатый галлуазит, 5 – образец со сферической, трубчатой и пластинчатой морфологией (350 °С, 3 сут), 6 – природный каолинит; 7 – образец с пластинчатой морфологией (350 °С, 21 сут)

Сорбционная емкость природного галлуазита по катионному красителю МГ составляет 40,5 мг/г, при этом сорбционная емкость образцов со сферической морфологией в два раза выше. Сорбционная емкость синтетических образцов с наногубчатой морфологией превышает

сорбционную емкость нанотрубчатого галлуазита в 2,5 раза и находится на уровне значений, характерных для активированного угля (100 мг/г). Однако для образца активированного угля достижение сорбционного равновесия происходит только через 2 ч непрерывного перемешивания, тогда как образец синтетического алюмосиликата полностью поглощает краситель всего за 30 мин. Значения сорбционной емкости для образцов с трубчатой и пластинчатой морфологией были значительно ниже, чем для образцов с другой морфологией (19 мг/г и 8,5 мг/г соответственно), что было близко к значению сорбционной емкости природного каолинита (15 мг/г).

Таким образом, на основании результатов исследования синтезированных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии можно сделать вывод, что в интервале температур 200–220 °С алюмосиликаты кристаллизуются преимущественно со структурой галлуазита, в интервале температур 300–350 °С – возможно присутствие обеих полиморфных форм каолинита, а выше 350 °С – только каолинит.

В целом, с учетом термодинамических данных, имеющихся в литературе, такой вывод о ходе кристаллизации алюмосиликатов подгруппы каолинита может считаться обоснованным. Так, согласно [174, 175] энергия образования Гиббса для каолинита составляет около -3799,4 кДж/моль, а для галлуазита около -3780,7 кДж/моль. Это различие логично свидетельствует в пользу превращения галлуазита в каолинит [40].

3.1.2 Влияние pH среды и введения минерализаторов

С целью подбора оптимальных условий формирования однофазных образцов с заданной морфологией частиц, а именно со сферической и наногубчатой, было исследовано влияние природы и pH реакционной среды, а также продолжительности синтеза на кристаллизацию алюмосиликатов подгруппы каолинита при постоянной температуре. Синтез исследуемых образцов проводили в гидротермальных условиях при 220 °С в различных средах, так как ранее было показано, что при гидротермальной кристаллизации из алюмосиликатных гелей в нейтральной среде (воде) алюмосиликаты с наногубчатой и сферической морфологией могут быть получены в смеси с частицами других морфологий – сферами, нанотрубками, пластинами (рисунки 10, 11). Выбор данной температуры был обусловлен тем, что повышение температуры выше 220 °С приводит к преобладанию сферических и пластинчатых частиц, а более 300–350 °С – преимущественно пластинчатых, понижение температуры, в свою очередь, приводит к

значительному увеличению продолжительности синтеза. Также кристаллизация сферических и пластинчатых частиц, образующихся при более высоких температурах, отрицательно влияет на дальнейшее образование частиц с морфологией наногубок, поэтому было необходимо подобрать такие условия гидротермальной обработки, которые позволили бы проводить направленную кристаллизацию монофазных образцов с определенной морфологией.

В качестве реакционной среды были выбраны растворы гидроксид натрия, соляной и плавиковой кислот. Эти реагенты позволили получить растворы с требуемыми значениями pH (1–12), изучить возможное минерализующее влияние на растворимость исходных компонентов и кристаллизацию конечного продукта, а также на образование частиц с определенной морфологией. Условия синтеза исследуемых образцов и их характеристики представлены в таблице 7, также для сравнения приведены свойства образцов, полученных в воде.

Таблица 7 – Основные характеристики и условия синтеза образцов

Условия синтеза	Морфология*	Характеристики				
		$S_{уд}$, м ² /г	С (МГ, рН 7), мг/г	ζ (рН 7), мВ	С (К, рН 2,5), мг/г	ζ (рН 2,5), мВ
рН 2,5 (НСl) 3 сут 6 сут 12 сут	НГ	509,9±30	75±2	-22,25±0,82	9,0±0,3	12,85±0,46
	НГ+С (мало, d <100 нм)	431,5±17,2	59,73±1,2	-12,1±0,5	10,6±0,2	10,7±0,3
	С (d=500 нм) +НГ (остатки)+ТП (мало)	295,4±20,6	59±0,3	-	10,6±0,3	-
рН 2,5 (HF) 3 сут 6 сут 12 сут	ТС (t=27нм) +С (d=500 нм, мало) +НГ (мало)+П	303±12,1 297,5±15,3	34,1±2,9 28,5±3,3	-24,7±0,6 -17,7±0,6	8,3±0,1 7,5±0,2	11,8±0,7 13,5±0,4
	НГ+П+ТС	336,4±20,1	41,7±2,2	-	6,4±0,1	-
	П+ТС					
рН 7 (H ₂ O) 3 сут 6 сут 12 сут	ТС+НГ+С (мало, d=200–500 нм)	465,8±32	60,7±4,8	-18,9±0,4	10,8±0,1	2,9±0,2
	С (d=200–500нм) +ТС+П	419,1±27	60,9±0,05	-25,6±0,6	10,7±0,03	4,8±0,5
	С (d=500 нм) +ТС+П	34,3±1,5	23,4±0,3	-	4,5±0,2	-
рН 12 (NaOH) 3 сут 6 сут 12 сут	С (d=70–150 нм) +ТП+НГ (мало)	131,8±3,9	96,7±1,1	-39,4±0,7	5,2±0,1	-10,1±0,6
	С (d=70–150 нм) +ТП (мало)	116,3±5,8	75,1±1,3	-45,2±1,0	2,5±0,13	-16,0±2,8
	С (d=70–150 нм) +ТП (мало)	58,7±2,3	54,8±3,3	-	1,8±0,1	-
Природный каолинит	П	11,4±1,1	20±0,6	-42,7±0,9	2±0,5	-3±0,9

* – по данным электронной микроскопии.

Обозначения: НГ – наногубки, С – сферы, ТС – тонкие слои, ТП – тонкие пластины, П – пластины; $S_{уд}$ - площадь удельной поверхности, м²/г; С (МГ, рН 7) - сорбционная емкость по метиленовому голубому при рН 7, мг/г; С (К, рН 2,5) - сорбционная емкость по кармуазину при рН 2,5, мг/г; ζ (рН 7) – дзета-потенциал при рН 7, мВ; ζ (рН 2,5) – дзета-потенциал при рН 2,5, мВ; d – средний диаметр, нм; t – толщина, нм.

На рисунке 20 представлены рентгенограммы синтетических алюмосиликатов, полученных в различных условиях. Как видно из представленных данных, кристаллизация в щелочной среде происходит быстрее, чем в кислой и нейтральной, хорошо закристаллизованные образцы можно получить уже через 3 дня термообработки, в то время как в других средах – только спустя 12 суток.

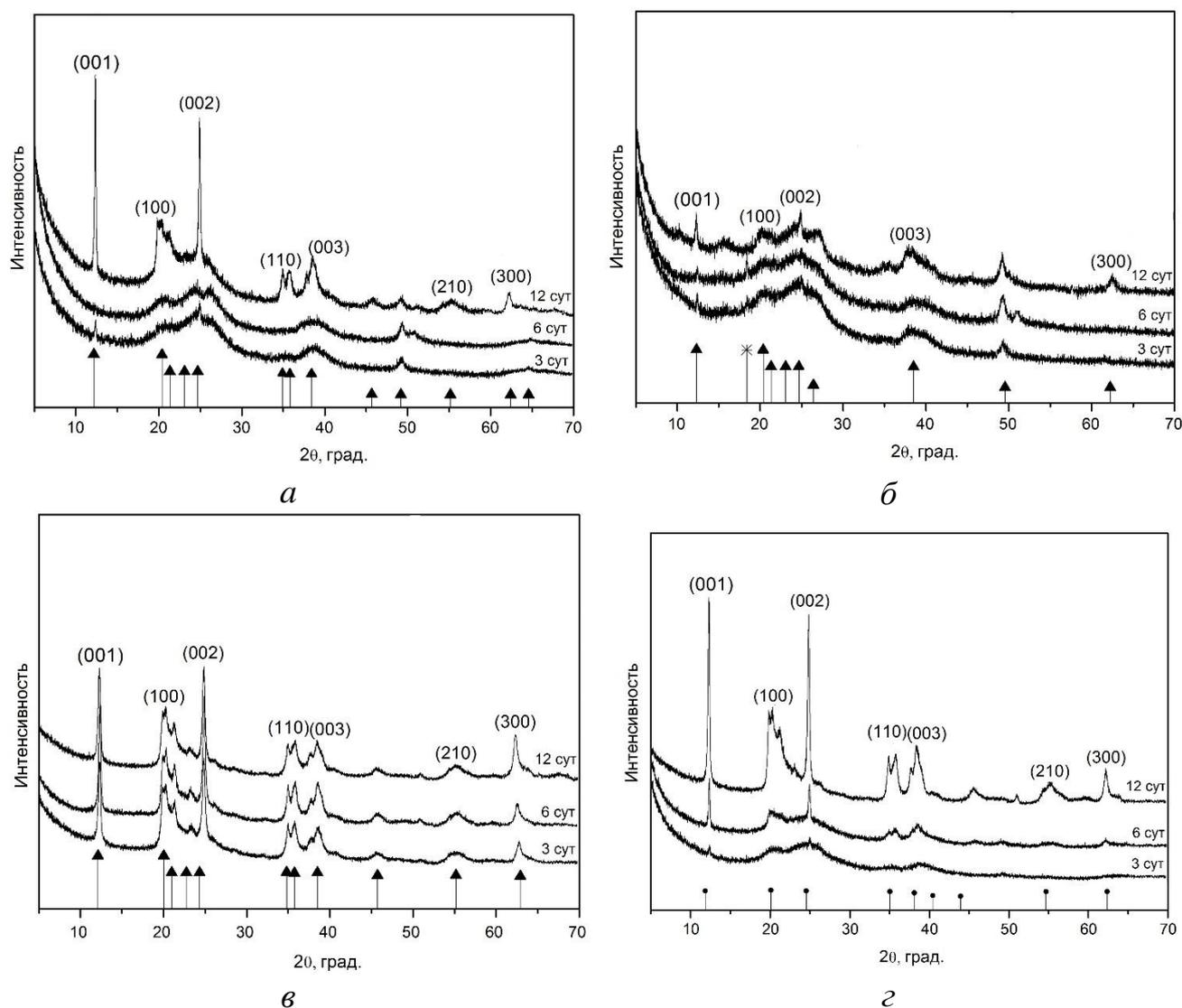


Рисунок 20 – Рентгенограммы серии образцов, синтезированных в разных средах при 220 °С: *a* – в HCl (pH=2,5); *б* – в HF (pH=2,5); *в* – в NaOH (pH=12); *г* – в воде (pH=7).

Штрих-диаграммы: (● - галлузит (PDF № 00–009-0453) ▲ – каолинит (PDF № 79–1593); * – байерит Al(OH)₃ (PDF №12–401).

По положению рефлексов плохо закристаллизованных образцов также можно судить об их принадлежности к алюмосиликатам подгруппы каолинитов. Образцы, синтезированные в HF в течение 3 и 6 суток, по данным рентгенофазового анализа содержат небольшое количество примесной фазы байерита, что, возможно, связано с взаимодействием оксида кремния и

плавиковой кислоты, которое может приводить к недостатку оксида кремния в реакционной среде.

Химический анализ ряда образцов (таблица 8) на содержание кремния и алюминия был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремниймолибденового комплекса и комплексонометрическим титрованием.

Таблица 8 – Результаты химического анализа образцов

Условия синтеза	Морфология частиц	Химический состав, мас. %		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Потери при прокаливании
pH 2,6 (HCl), 220 °C, 3 сут	наногубки	43,77	36,14	15,79
pH 12 (NaOH), 220 °C, 12 сут	сферы	44,74	37,22	14,74
pH 7(H ₂ O), 350 °C, 3 сут	пластины	45,84	39,48	14,05

Из данных химического анализа образцов следует, что исследуемые образцы представляют собой алюмосиликаты одинакового химического состава, соответствующие формуле каолинита Al₂Si₂O₅(OH)₄.

Были рассчитаны параметры элементарной ячейки (таблица 9) для образцов, синтезированных в течение 12 сут, путем индексации их дифрактограмм с природным каолинитом (PDF № 79–1593).

Таблица 9 - Параметры элементарной ячейки образцов, полученных при 220 °C в течение 12 сут

Образец	Условия синтеза	Сингония	ПЭЯ						Δd, Å
			a	b	c	α	β	γ	
Синтетический алюмосиликат	pH 2,5 (HCl)	Триклинная	5,18	8,97	7,36	91,73	103,91	89,47	0,002
Синтетический алюмосиликат	pH 2,5 (HF)	Триклинная	5,14	9,55	7,52	97,50	109,20	84,00	0,14
Синтетический алюмосиликат	pH 12 (NaOH)	Триклинная	5,14	8,90	7,33	92,07	104,00	90,00	0,08
Синтетический алюмосиликат	H ₂ O	Триклинная	5,13	9,17	7,50	91,80	106,40	91,37	0,11
Природный каолинит	-	Триклинная	5,14	8,93	7,37	90	104,5	91,80	-

На рисунке 21 и в таблице 7 представлены результаты исследования морфологии частиц синтезированных образцов методом СЭМ.

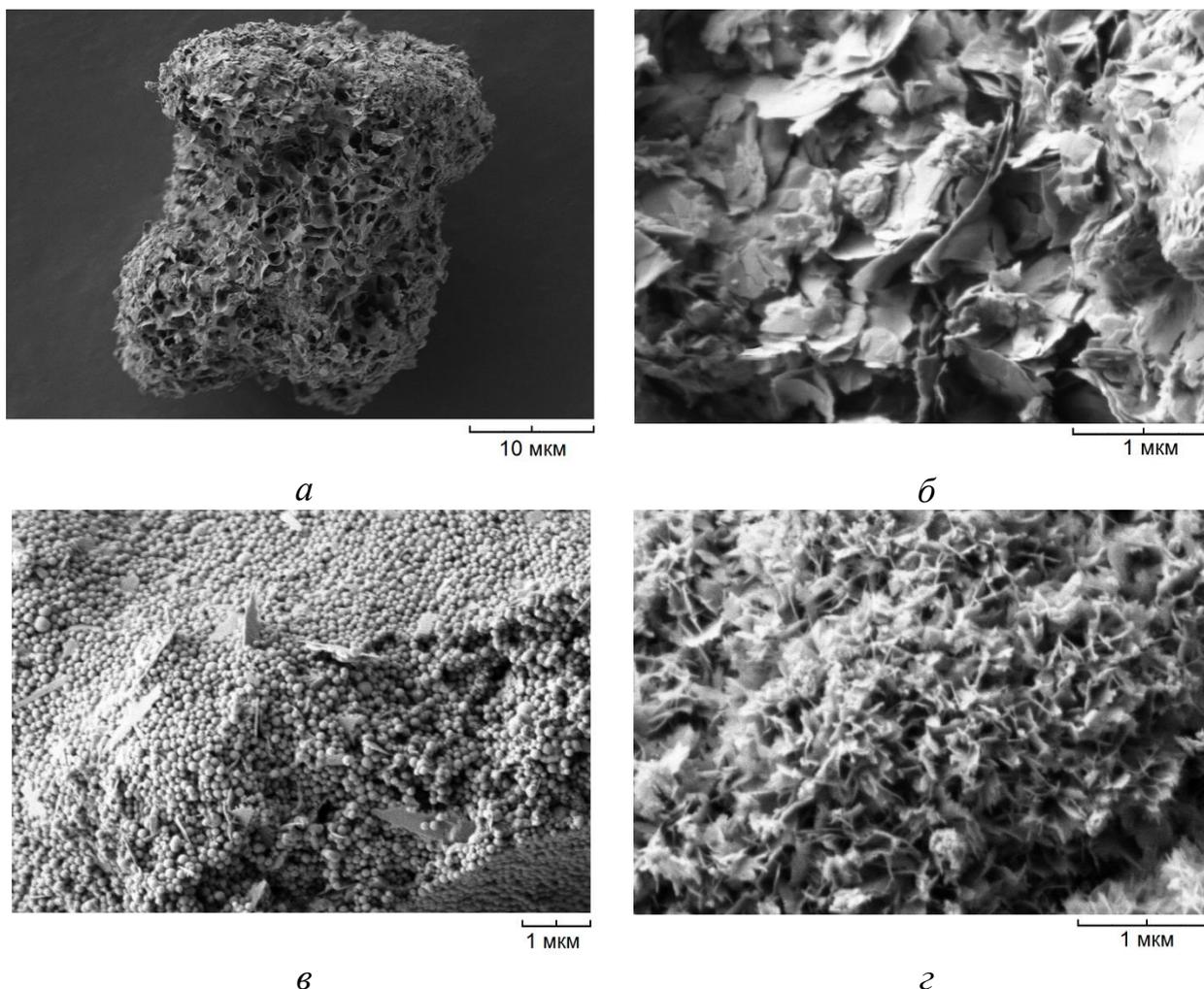


Рисунок 21 – Микрофотографии образцов, синтезированных в различных условиях: *а* – в HCl (pH=2,5) 3 сут; *б* – в HF (pH=2,5) 6 сут; *в* – в NaOH (pH=12) 12 сут; *г* – в воде (pH=7) 3 сут

Приведенные микрофотографии показывают, что наногубчатая морфология частиц, как основная, характерна для образцов, синтезированных в HCl (pH = 2,5) в течение 3 суток. Образование наногубок подтверждается результатами исследования образцов методом ФИП-СЭМ, который позволяет изучать наночастицы в разрезе (рисунок 22 *а, б*). Изучение текстуры образцов свидетельствует о том, что наногубки являются следствием самоорганизации тонких наноразмерных алюмосиликатных слоев, которые первыми кристаллизуются при гидротермальной обработке гелей за счет образования тетраэдрических кремнекислородных сеток и октаэдрических алюминий-кислородно-гидроксильных сеток.

Увеличение продолжительности времени синтеза в среде HCl до 6 сут способствует появлению сферических частиц со средним диаметром не более 100 нм (таблица 7, рисунок 36, *а, б, в* Приложения А). Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к образованию крупных сферических частиц (средний диаметр 500 нм), появлению пластинчатых частиц и исчезновению частиц с морфологией наногубки.

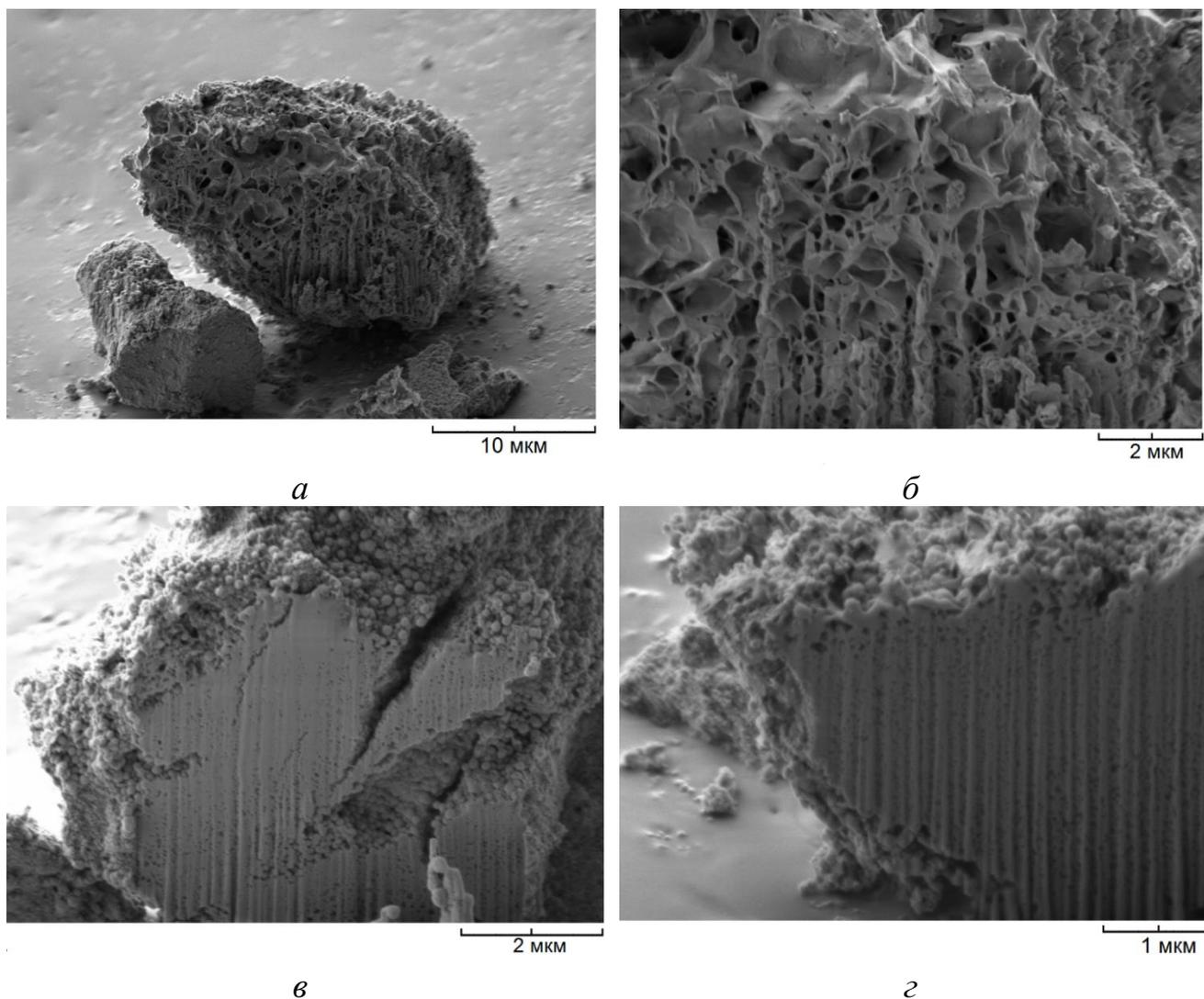


Рисунок 22 – Поперечный срез образцов, синтезированных при: *а, б* – HCl ($\text{pH} = 2,5$) 3 сут; *в, г* – NaOH ($\text{pH} = 12$) 3 сут

В среде HF образуются частицы с различной морфологией: тонкие слои, сферы, наногубки и пластины (рисунок 21, *б* и рисунок 36, *з, д, е* приложения А), причем пластинчатая морфология является основной. Количество сферических частиц со средним диаметром около 500 нм и частиц с губчатой морфологией незначительно.

Преобладающая морфология частиц, синтезированных в среде NaOH ($\text{pH} = 12$), имеет сферическую форму (рисунок 21, *в* и рисунок 36, *к, л, м* приложения А). При гидротермальной обработке гелей в течение 3 суток образуются сферические частицы со средним диаметром 70–150 нм, а также тонкие пластины и наногубчатые частицы (таблица 7). Увеличение продолжительности синтеза в этой среде приводит к преобладанию частиц сферической морфологии, диаметр не менялся. Изучение микрофотографии образцов показали, что сферические наночастицы кристаллизуются на внешней поверхности наногубок (рисунок 21, *в*,

з). Увеличение продолжительности синтеза до 12 дней приводит к увеличению доли сферических частиц и исчезновению наногубок [176].

На рисунке 23 представлены результаты исследования образцов различной морфологии методом ЯМР (^{29}Si и ^{27}Al). Из полученных спектров следует, что основная масса алюминия во всех образцах находится в октаэдрическом окружении. Об этом свидетельствует доминирующий пик в районе 5 м.д. (Al^{VI}) [177, 178]. При этом часть алюминия во всех образцах находится в тетраэдрическом окружении, что подтверждается наличием пиков в районе 83 м.д. (наногубки, трубки, сферы), 70–74 м.д. (сферы и пластины) и 60 м.д. (губки), обозначенные как $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{b}}$, $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{c}}$, $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{d}}$ соответственно. Область от 60 до 90 м.д. соответствует 4-координированным участкам Al [178]. Наличие нескольких сигналов в области 4-координированного Al указывает на различное положение алюминия в тетраэдрических слоях и различия в его окружении с кремнием [179]. Так, согласно [180], сигнал $\text{Al}(\text{IV}) \sim 71$ м.д. происходит из-за замены Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических сетках, в то время как ~ 55 –60 м.д. соответствует Al в трехмерном каркасе кремнезема. Это согласуется с результатами исследования образцов методом электронной микроскопии, которые доказывают наличие в образцах объемной губчатой структуры с пиком в районе 60 м.д.

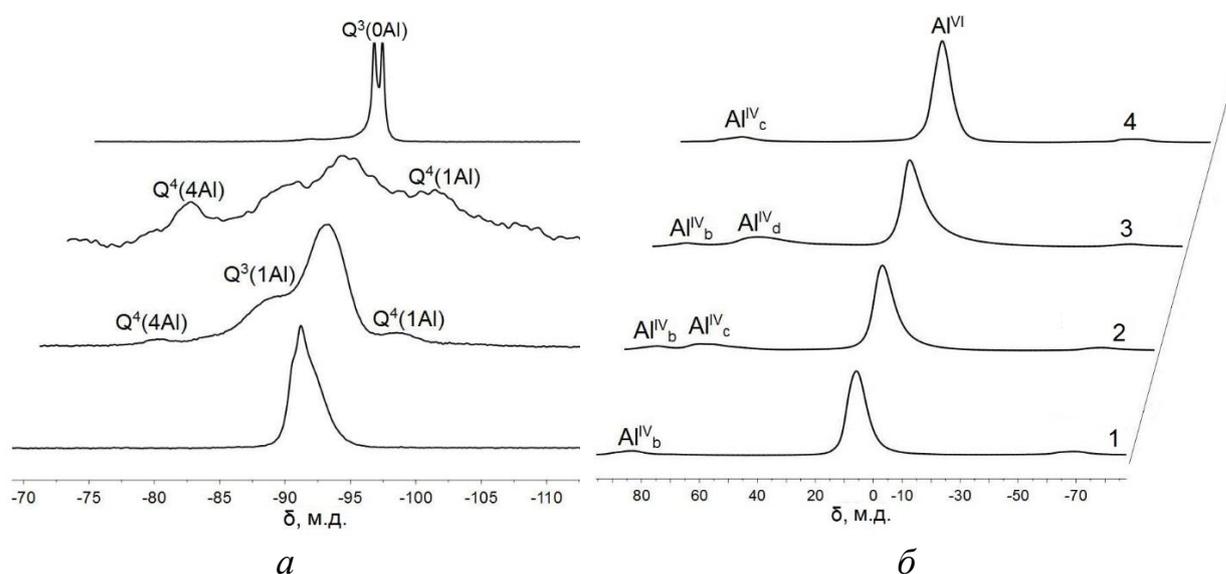


Рисунок 23– ЯМР спектры: *a* – ^{29}Si ; *б* – ^{27}Al . 1 – нанотрубки галлуазита, 2 – синтетический сферический алюмосиликат, 3 – синтетический алюмосиликат с наногубчатой морфологией, 4 – синтетический пластинчатый образец

Кроме того, как показано в [179], 4-координированные участки Al специфически подвержены влиянию межслойной воды, т.е. пики, наблюдаемые при ~ 60 и ~ 70 м.д., относятся к 4-координированному Al, который взаимодействовал с межслойной водой (~ 60 м.д.), и который свободен от взаимодействия с межслойной водой (~ 70 м.д.). На основании этого можно

сделать вывод, что для образца с трубчатой морфологией частиц взаимодействие 4-координированного Al с межслоевой водой отсутствует, а для образцов с губчатой, сферической и пластинчатой морфологией такое взаимодействие возможно. Сдвиги положения четырехкоординированных пиков алюминия также могут быть связаны с обезвоживанием образцов [179].

В спектрах ЯМР ^{29}Si всех образцов наблюдаются сигналы в области, соответствующей четырехкоординированному кремнию – от -85 до -110 м.д. [178]. Известно, что химический сдвиг ^{29}Si может дать информацию о значительном диапазоне возмущений в окружении Si. Замена на Al каждого из четырех Si, окружающих центральный Si Q^4 , приводит к изменению химических сдвигов ^{29}Si примерно на 5 м.д. в сторону отрицательных значений. Таким образом, диапазон химического сдвига ^{29}Si звена Q^4 без связанных атомов Al ($Q^4(0Al)$) составляет примерно от -102 до 116 м.д. Еще один пик в спектре образца с наногубчатой морфологией наблюдается в области -96 м.д., что свидетельствует о наличии звеньев $Q^4(1Al)$.

Спектры пластинчатого образца имеют два пика при -90,5 и -91,0 м.д. практически одинаковой высоты. Оба пика относятся к тетраэдрам SiO_4 с тремя мостиками атомов кислорода и один не мостиковый кислород [181]. Мостиковые атомы кислорода расположены между двумя атомами Si, тогда как немостиковый атом кислорода расположен между атомами Si и Al. Обозначение, такое как $Q^3(0Al)$, обычно используется для этого типа Si. Расщепление означает наличие двух кристаллографически неэквивалентных позиций кремния. Подобные расщепления до настоящего времени были зарегистрированы для каолинита [182]. В спектре образца с нанотубулярной морфологией наблюдается один широкий нерасщепленный пик в диапазоне от -94 до -90 м.д., который, скорее всего, является суперпозицией двух или более пиков, соответствующих, как и в случае пластинчатого образца $Q^3(0Al)$ с несколькими кристаллографически неэквивалентными позициями Si. Для образцов с пластинчатой и нанотрубчатой морфологией других пиков в спектрах ЯМР ^{29}Si не наблюдается. Для образца с нанотубулярной морфологией в этой области, свидетельствующей о наличии звеньев $Q^3(0Al)$, наблюдается только плечо, что говорит о том, что такие звенья если и присутствуют, то в незначительном количестве. Для наногубчатого образца наблюдается пик, не характерный ни для одного из образцов с другой морфологией, в области -78 м.д., что, скорее всего, соответствует единицам $Q^4(4Al)$. Образец со сферической морфологией также характеризуется наличием широкого пика в той же области; кроме того, этот образец также имеет плечо в районе -85 м.д., что указывает на наличие звеньев $Q^3(1Al)$.

Таким образом, на основании результатов ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод о том, что исследуемые образцы различаются по степени замещения Al на Si и степени

разупорядоченности алюмосиликатного каркаса, что, в свою очередь, может влиять на их поверхностные свойства, а также биологическую активность.

При исследовании синтезированных образцов методом ИК-спектроскопии были получены спектры, характерные для минералов подгруппы каолинита (рисунок 24). Полосы 1635 и 3435 см^{-1} относятся к адсорбированной воде. Полосы при 3695 и 3620 см^{-1} , характеризующие колебания гидроксильных групп, наблюдаются во всех образцах, кроме алюмосиликатов, синтез которых проводился в растворах HF и HCl (3 и 6 сут). Эти полосы связаны с группами OH, которые расположены на октаэдрической поверхности слоев и образуют слабые водородные связи с атомами кислорода Si-O-Si на нижней поверхности следующего слоя. Наличие этих полос поглощения характерно для природного каолинита, основная морфология частиц которого пластинчатая. Отсутствие полос поглощения в этой области у образцов, для которых преобладает губчатая морфология, или морфология тонких слоев может быть связано с малым размером частиц этих образцов, отсутствием ярко выраженной пластинчатой морфологии и невозможность образование водородных связей между слоями в случае этих морфологий за счет разориентации отдельных слоев, образующих наногубки. Остальные характеристические полосы и их значения приведены в таблице 10.

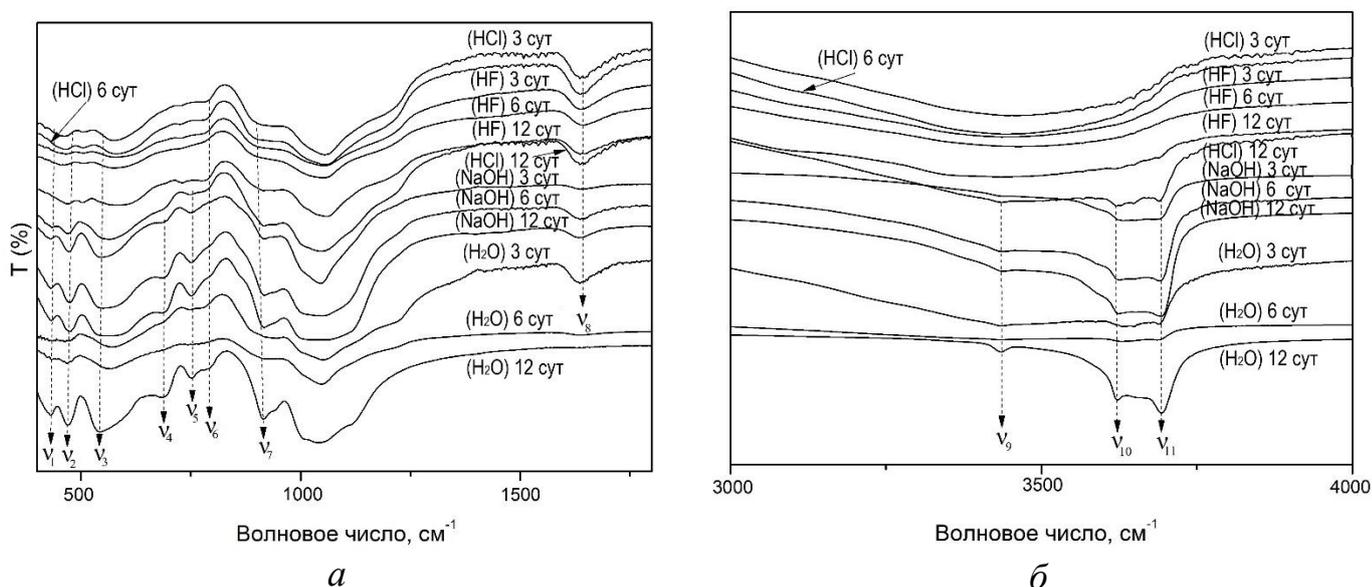


Рисунок 24 – ИК-спектры алюмосиликатов, синтезированных в разных средах (pH 2,5 – HCl и HF, pH 7 – H₂O, pH 12 – NaOH): *a* – в области 400–1800 см^{-1} , *б* – в области 3000–4000 см^{-1}

Кривые адсорбции-десорбции азота для образцов с наногубчатой и сферической морфологией показаны на рисунке 25 *a, б*. Для образцов характерна разная форма петель гистерезиса, что свидетельствует о разной форме пор. Все кривые по форме петель гистерезиса относятся к 4 типу изотерм по классификации IUPAC, следовательно, образцы обладают

преимущественно мезопористой структурой, но также вероятно присутствие как микропор [183, 184]. Петли гистерезиса для сфер относятся к типу Н3, данный тип изотермы свидетельствует о наличии агрегатов пластинчатых или других частиц, образующих щелевидные поры. Для наногубчатого образца петля гистерезиса относится к типу Н2, который указывает на мезопористые структуры с распределением пор по форме.

Таблица 10 – Волновые числа и соответствующие им группы

Полоса	Волновое число, см^{-1}	Группа
v ₁	430	$\delta(\text{Si-O})$
v ₂	467	$\delta(\text{Si-O-Si})$
v ₃	537	$\delta(\text{Al-O-Si})$
v ₄	691	$\delta(\text{Si-O})$
v ₅	729	$\delta(\text{Si-O})$
v ₆	752	$\delta(\text{Si-O})$
v ₆	791	$\delta(\text{Si-O})$
v ₇	912	$\delta(\text{OH}_{\text{in}})$
v ₈	1635	H-O-H
v ₉	3433	H-O-H
v ₁₀	3620	$\nu(\text{OH}_{\text{in}})$
v ₁₁	3695	$\nu(\text{OH}_{\text{in-s}})$

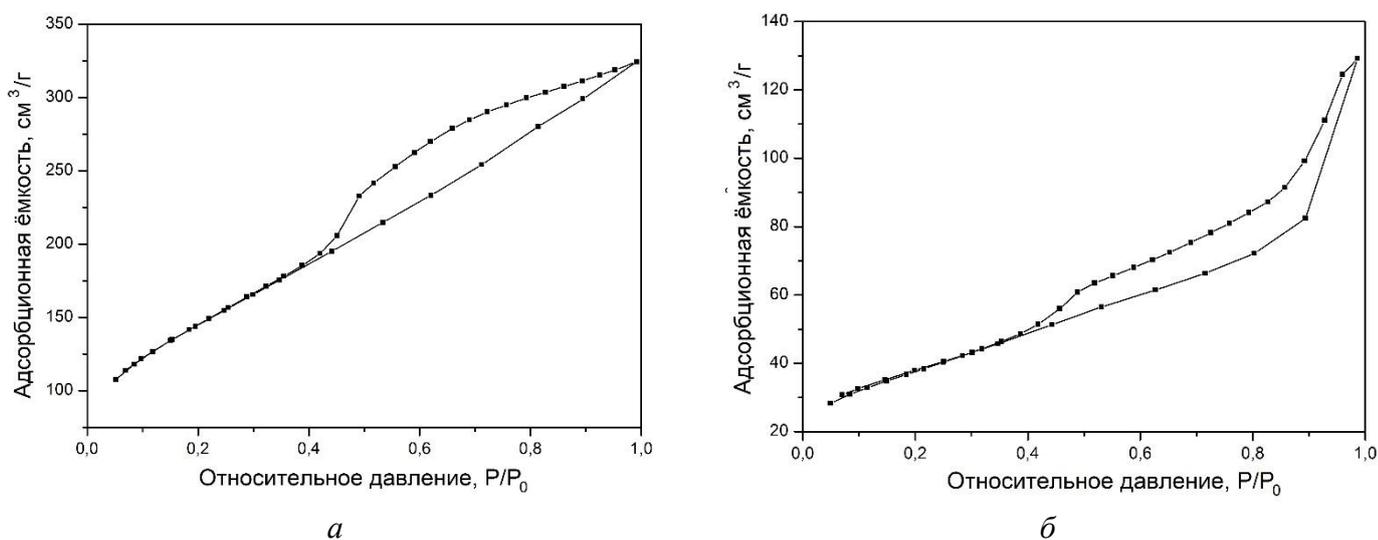


Рисунок 25 – Изотермы сорбции-десорбции азота образцами: *a* – алюмосиликат с наногубчатой морфологией частиц (220 °С, HCl, pH 2,5, 3 сут); *б* – алюмосиликат со сферической морфологией частиц (220 °С, NaOH, pH 12, 12 сут)

Согласно данным таблицы 7, удельная поверхность образцов с наногубчатой морфологией существенно отличается от остальных образцов. Она составляет около 500 м²/г, что почти в 50 раз превышает удельную поверхность природного каолинита (11,4 м²/г). Удельная поверхность образцов со сферической морфологией составляет около 130 м²/г, что также

значительно (более чем в 10 раз) превышает значения, характерные для природного каолинита с пластинчатой морфологией. Кроме того, образцы алюмосиликатов со сферической и наногубчатой морфологией также характеризуются наибольшими значениями объема пор 0,17 и 0,50 см³/г по сравнению с пластинчатым образцом (0,05 см³/г).

Результаты исследования ζ -потенциала синтезированных образцов, а также природного нанотрубчатого галлуазита, представленные в таблице 7 и на рисунке 26, показывают, что образцы с разной морфологией характеризуются разным поверхностным зарядом и характером их изменения в зависимости от pH среды [185]. Таким образом, в нейтральной среде все образцы имеют отрицательный поверхностный заряд, что характерно для большинства алюмосиликатов [186–188]. Наибольшие значения отрицательного ζ -потенциала (от -42 до -45 мВ) характерны для частиц сферической морфологии (синтез при pH 12) и находятся на одном уровне с поверхностным зарядом пластинчатых частиц природного каолинита. Для частиц наногубок отрицательный заряд ζ -потенциала в нейтральной среде составляет около -22 мВ. В кислой среде (pH = 2,5) увеличивается поверхностный заряд всех образцов, однако, если для сферических образцов он остается отрицательной и колеблется в пределах от -10 до -16 мВ, то для образцов наногубок – становится положительным и находится на уровне +12 мВ. Изоэлектрическая точка наногубчатого образца равна 3,2. Для остальных образцов после экстраполяции значения изоэлектрических точек составили порядка 2,1–2,3 (для сферических и пластинчатых частиц) и менее (для трубчатых частиц).

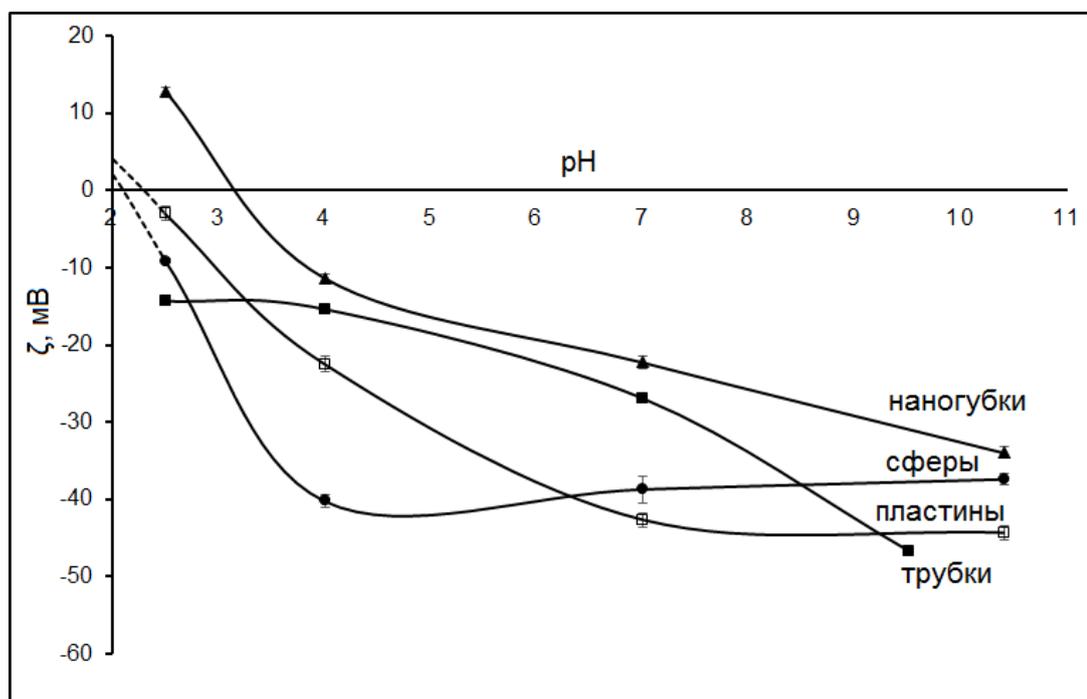


Рисунок 26 – Изменение дзета-потенциала образцов различной морфологии в зависимости от pH

Для образцов со смешанной морфологией частиц также отмечается изменение знака ζ -потенциала в кислой среде, но в несколько меньшей степени (до +2–4 мВ). Такое изменение ζ -потенциала свидетельствует о том, что наногубки способны сорбировать соединения в водных растворах не только в форме катионов, что характерно для глинистых минералов [185–188], но и в анионной форме [193, 194].

Исходя из результатов исследования сорбционной емкости образцов, представленных в таблице 7, можно сделать вывод о том, что практически все синтезированные алюмосиликаты обладают хорошей сорбционной способностью по отношению к катионному красителю МГ. Наименьшую сорбционную емкость имеет природный каолинит, несмотря на достаточно большой отрицательный дзета-потенциал поверхности (-42 мВ), что, вероятно, связано с малой удельной поверхностью (11,2 м²/г). Те образцы, которые представляют собой смесь частиц с различной морфологией, включая пластинчатую (рН 2,5 (HF) 6 сут, рН 7 (H₂O), 12 сут), также обладают наименьшей сорбционной емкостью по отношению к МГ (23–28 мг/г). Сферические частицы (рН 12 (NaOH), 3 сут) обладают наибольшей сорбционной емкостью по отношению к катионному красителю МГ, которая составляет 96,7 мг/г за 2 ч сорбции, что сравнимо с сорбционной емкостью активированного угля при тех же условиях эксперимента (100 мг/г). Частицы наногубок также обладают значительной сорбционной емкостью по отношению к красителю (75 мг/г), которая примерно в 4 раза превышает сорбционную емкость природного каолинита (20 мг/г). Если высокие значения сорбционной емкости образцов со сферической морфологией логично объясняются наличием наибольшего отрицательного заряда при рН 7 (-45 мВ), то значительная сорбционная емкость образцов с морфологией наногубок может быть связана с высокими значениями удельной площади поверхности (500 м²/г).

Исследования сорбционной емкости по отношению к анионному красителю кармуазину (К) показали, что его адсорбция исследуемыми образцами отсутствует в нейтральной среде, что связано с отрицательным зарядом их поверхности. Результаты исследования сорбционной емкости образцов в кислой среде (рН 2,5), представленные в таблице 7, показывают, что при рН 2,5 анионы лучше адсорбируют образцы, у которых ζ -потенциал меняется на положительный – это образцы с наногубчатой морфологией, синтезированные в кислых средах, а также образцы со смешанной морфологией, синтезированные в водной среде (сорбционная емкость составляет около 10 мг/г).

С целью оценки возможности использования синтезированных алюмосиликатов в качестве носителей лекарственных веществ, был изучен процесс сорбции модельного лекарственного препарата тиамин гидрохлорида — водорастворимого витамина В1. Результаты исследования (таблица 11) показали, что адсорбционная ёмкость синтетических материалов превосходит ёмкость природных образцов нанотрубчатого галлуазита и пластинчатого

каолинита. При этом сорбционная способность синтетического алюмосиликата со сферической морфологией сопоставима с активированным углем, причем максимальное значение в случае сорбции на данном образце достигается всего за 1 ч обработки.

Сорбционная способность по отношению к ионам свинца была оценена по методике, описанной в пункте 2.3.1. Эксперимент проводили в статических условиях, остаточное содержание металла в маточном растворе после сорбции определялось методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Проведенное исследование показало, что наилучшей способностью к поглощению ионов тяжелых металлов обладают образцы со сферической морфологией частиц. Так, сорбционная емкость составила 21,2 мг/г, что соответствует 90 % степени адсорбции. Остальные морфологии достигают меньших значений, эффективность сорбции составила 10, 14 и 24 % для пластин, трубок и губок соответственно.

Таблица 11 – Сорбционная емкость алюмосиликатов различной морфологии по отношению к витамину В1 и ионам свинца

Образец	Сорбционная емкость (мг/г) по:	
	Витамин В1	Pb ^{2+*}
Природный нанотрубчатый галлуазит	7,65±0,20	3,32
Природный пластинчатый каолинит	4,50±0,12	2,10
Синтетический пластинчатый каолинит	4,18±0,05	2,32
Синтетический сферический образец	22,68 ±0,03	21,15
Синтетический образец с наногубчатой морфологией	7,60±0,08	5,85
Активированный уголь	24,18±0,01	-

*погрешность измерения составляет ±1 – 3 % отн.

Таким образом, как показали исследования сорбционной емкости синтетических алюмосиликатов с различной морфологией, образец со сферической формой частиц является высокоэффективным сорбентом положительно-заряженных ионов (на примере катионного красителя метиленового голубого и ионов свинца) из водных растворов. В то же время алюмосиликатные наногубки обладают высокой удельной поверхностью, а также способностью изменять ζ -потенциал поверхности в зависимости от pH среды, что открывает широкие перспективы их использования для получения универсальных сорбентов и носителей лекарственных средств [195–197]. Возможность изменения ζ -потенциала поверхности позволит адсорбировать на алюмосиликатном носителе лекарственные препараты, имеющие как катионную (например, имипрамин, перфеназин, доксорубицин и др.), так и анионную форму (например, 5-фторурацил), адсорбция которых алюмосиликатными матрицами обычно затруднена из-за отрицательного заряда поверхности.

3.1.3 Механизм формирования гидросиликатов подгруппы каолинита различной морфологии

На основании комплекса проведенных исследований, можно сделать вывод о влиянии температуры, продолжительности синтеза и природы реакционной среды на формирование алюмосиликатных частиц определенной морфологии. На рисунке 27 схематически показан механизм с указанием оптимальных условий получения алюмосиликатов со структурой каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологией частиц.

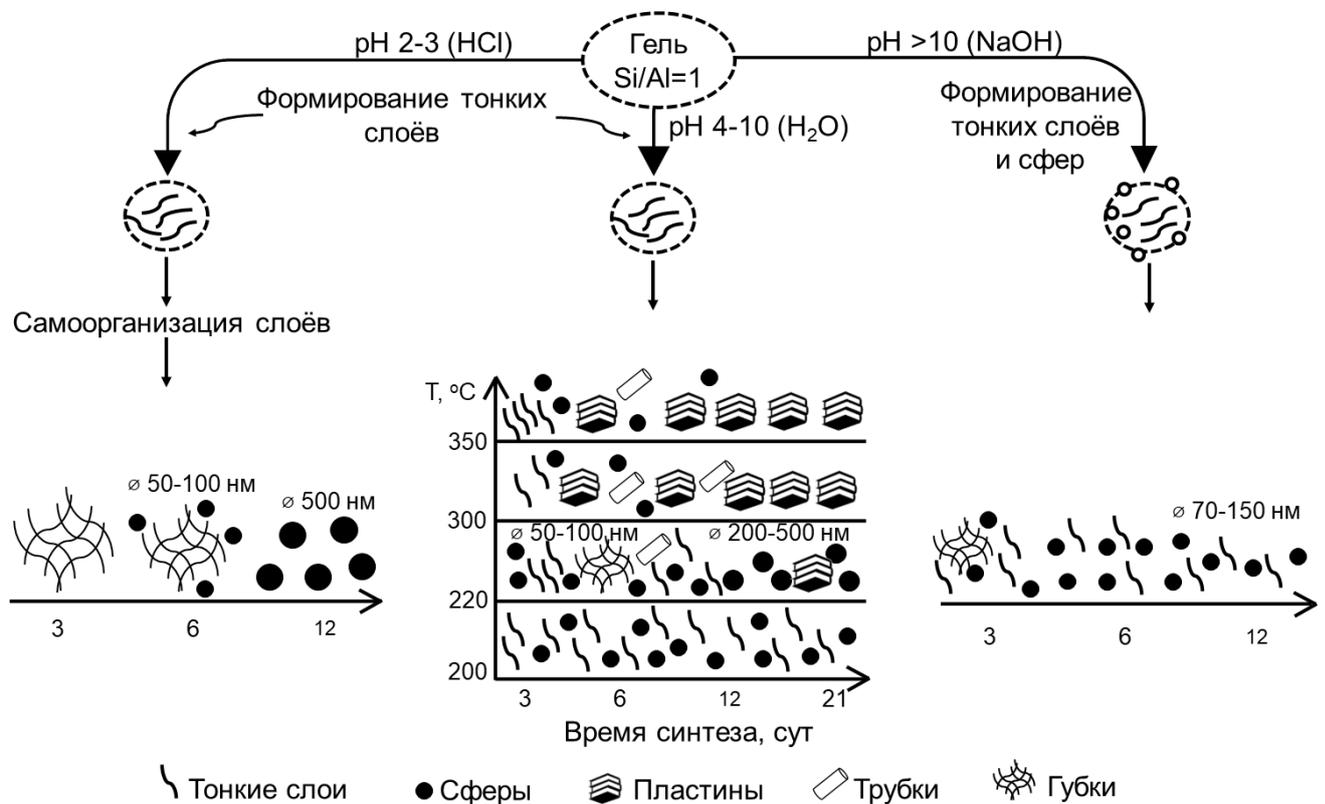


Рисунок 27 – Схема формирования алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц в гидротермальных условиях

Из представленной схемы видно, что тонкие слои (толщина около 27 нм) являются первичной морфологией при проведении гидротермального синтеза. Они формируются за счет образования тетраэдрических кремнекислородных сеток и октаэдрических алюминий-кислородно-гидроксильных сеток. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (pH 4–10) с увеличением времени и температуры гидротермальной обработки дополнительно начинают образовываться сначала сферические частицы, затем пластинчатые, причем при достижении 300 °С тонкие слои и сферы постепенно исчезают. Таким образом, температурный интервал порядка

300–350 °С и продолжительность синтеза более 4 сут были определены как оптимальные условия для получения образцов с пластинчатой морфологией частиц с высокой степенью кристалличности (индекс Хинкли 1,15) и упорядоченности.

Кислая среда с рН 2,5 (HCl) при температуре 220 °С и времени синтеза не более 3 сут способствует формированию наногубчатой морфологии алюмосиликатных частиц посредством самоорганизации тонких слоев, возникающих на начальной стадии обработки.

Щелочная среда (NaOH) с рН = 12 способствует кристаллизации частиц преимущественно сферической морфологии диаметром 70–150 нм. При этом сферические наночастицы кристаллизуются на внешней поверхности наногубок, однако увеличение продолжительности синтеза до 12 дней приводит к преобладанию сферических частиц и исчезновению наногубок.

Влияние природы реакционной среды на образование частиц каолинита с различной морфологией (например, гексагональных и пластинчатых частиц) было описано ранее [11, 191] но условия образования частиц с морфологией наногубки были описаны впервые. Как показано в работе [191], на формирование определенной морфологии, помимо температуры и продолжительности синтеза, влияет соотношение Si/Al в исходном геле. Таким образом образование сферических частиц лучше всего протекает при Si/Al = 1. Можно предположить, что природа реакционной среды и значения ее рН влияют на растворимость исходных компонентов и соотношение Si/Al в реакционной среде, которое, в свою очередь, влияет на формирование той или иной морфологии частиц в различных средах.

Результаты исследования влияния условий синтеза на формирование и свойства алюмосиликатов подгруппы каолинита представлены в работах [17, 1421, 176, 185, 196–199].

3.2 Анализ экспериментальных изотерм адсорбции

Для установления закономерностей сорбции в системе метиленовой голубой – пористый алюмосиликат были рассчитаны уравнения изотерм по наиболее широко используемым моделям: Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина. Параметры уравнений адсорбции рассчитывались методом нелинейной регрессии с использованием программы OriginPro 8. Равновесные изотермы адсорбции метиленовой голубой алюмосиликатами подгруппы каолинита приведены на рисунке 28.

По классификации Гильса представленные изотермы относятся к типу L2. [200] Для таких изотерм имеет место выгнутый относительно оси концентраций начальный участок, поскольку со снижением доли свободных адсорбционных мест молекулам адсорбтива труднее найти

вакантное место. Предел насыщения для сферического алюмосиликата (рН 12 (NaOH), 3 сут) достигается при исходной концентрации раствора МГ 350 мг/л, а для синтетического пластинчатого, наногубчатого, а также природного нанотрубчатого – 300 мг/л. При этом адсорбционная способность сфер возрастает с 9,5 до 146 мг/г при увеличении концентрации красителя МГ с 10 до 300 мг/л, наногубчатого образца – с 8,5 до 98 мг/г, пластинчатого образца – с 9 до 30 мг/г, нанотрубок галлуазита – с 9,2 до 57,8 мг/г.

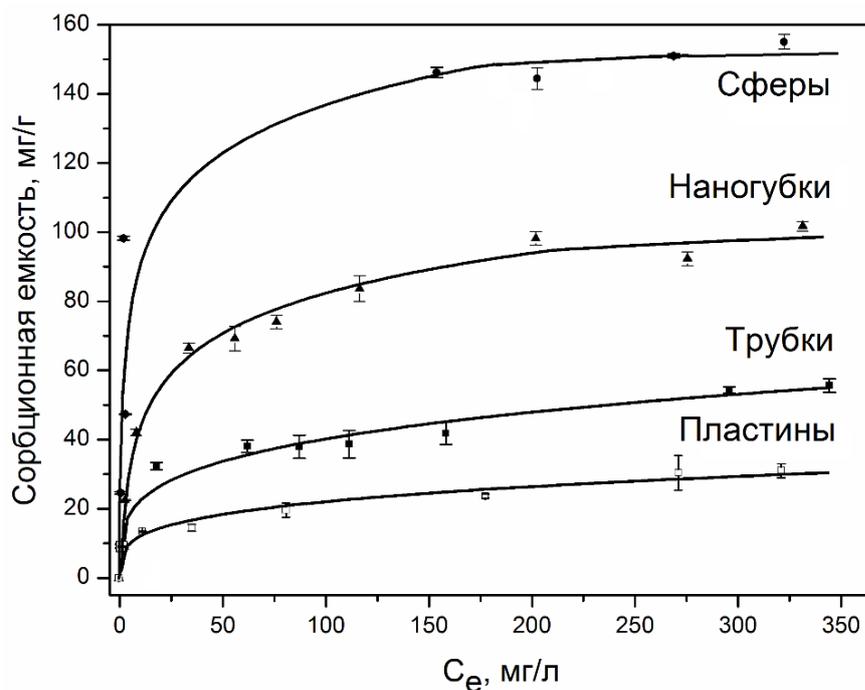


Рисунок 28 – Изотермы сорбции МГ алюмосиликатов подгруппы каолинита: ● – со сферической морфологией частиц (модель Тёмкина), ▲ – с морфологией наногубок (модель Тёмкина), ■ – природные нанотрубки галлуазита (модель Фрейндлиха), □ – с пластинчатой морфологией частиц (модель Фрейндлиха)

Константы уравнений и коэффициенты корреляции приведены в таблице 12. Среди трех нелинейных моделей изотерма Фрейндлиха наилучшим образом описывает адсорбцию на пластинчатом синтетическом алюмосиликате и природных нанотрубках галлуазита. Согласно модели Фрейндлиха, на поверхности исследуемых сорбентов содержатся активные центры с различной энергией сродства к молекулам красителя. Величину $1/n$ можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров: по мере возрастания неоднородности $1/n \rightarrow 0$, а при увеличении однородности центров $1/n \rightarrow 1$ [201]. При этом полученные данные позволяют охарактеризовать алюмосиликаты как материалы с высокой концентрацией сорбционных центров с различной степенью активности. Значения K_F указывают на легкость перехода адсорбата в фазу сорбента.

Таблица 12 – Константы уравнений изотерм сорбции МГ

Образец	$q_{\text{эксп}}$	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха			Уравнение Тёмкина		
		q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2	B_T	A_T	R^2
Нанотрубки галлуазита	55,6	48,8	0,09	0,90	3,94	12,50	0,97	6,94	4,34	0,96
Сферический алюмосиликат	146	147,1	0,41	0,87	4,38	45,15	0,83	20,07	9,12	0,90
Наногубчатый образец	98,2	91,5	0,09	0,96	3,16	18,94	0,96	16,76	1,36	0,99
Пластинчатый алюмосиликат	31	30,7	0,04	0,81	3,82	6,63	0,96	3,68	5,28	0,89

q_m — максимальная сорбционная емкость (мг/г), $q_{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение сорбционной емкости (мг/г); K_L — константа Ленгмюра, связанная со свободной энергией адсорбции (л/г); B_T — константа, относящаяся к теплоте адсорбции (л/г)

K_F — постоянная Фрейндлиха, связанная с емкостью адсорбента;

A_T — безразмерная постоянная изотермы Тёмкина.

Высокие значения коэффициентов детерминации (R^2) для модели Тёмкина указывают на то, что равновесная адсорбция на сферическом и наногубчатом образце наиболее адекватно описывается с помощью данной изотермы. Уравнение изотермы Тёмкина предполагает химическое взаимодействие адсорбат – адсорбент. Однако, как показали проведённые исследования методом ИК-спектроскопии образцов до и после сорбции красителя (рисунок 29), новых полос, не характерных ни для МГ, ни для исходного сорбента обнаружено не было. Соответственно можно заключить, что новых химических связей не возникло. Поэтому, для наногубок также, как и для других морфологий больше подходит модель Фрейндлиха, для сферических частиц – модель Ленгмюра.

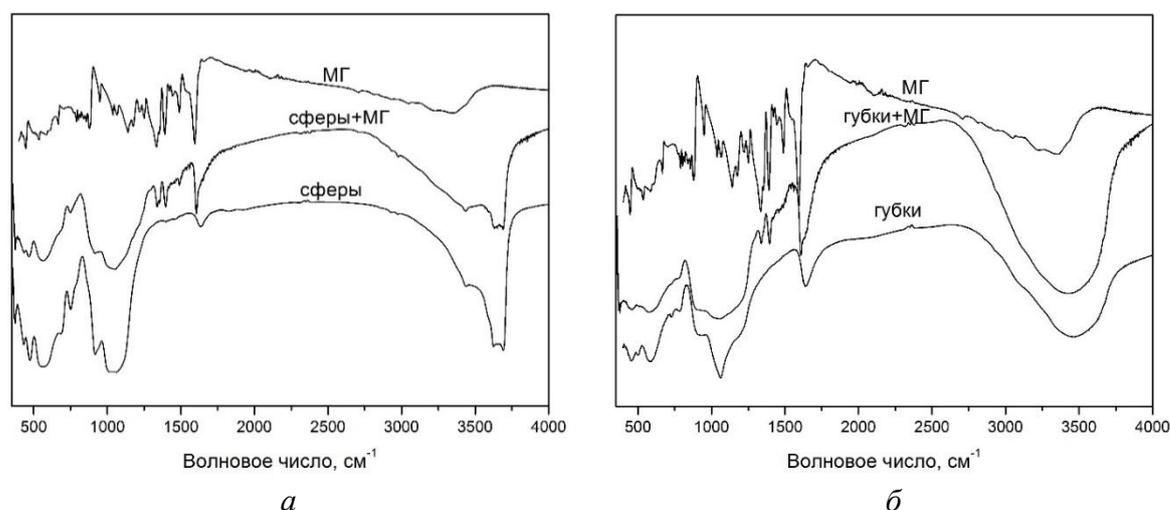


Рисунок 29 – ИК-спектры образцов до и после адсорбции красителя метиленового голубого: *а* – со сферической морфологией частиц, *б* – с морфологией наногубок

3.3 Исследование кинетики адсорбции органических красителей

Для обработки кинетических данных были применены адсорбционные модели псевдопервого (ППП) и псевдвторого порядков (ПВП), а также диффузионные кинетические модели.

Как и модель ППП, модель ПВП, предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Критериями для оценки точности и достоверности ППП и ПВП являются сравнение значений сорбционной ёмкости в состоянии равновесия q_p , рассчитанные по уравнениям с экспериментальными значениями сорбционной ёмкости $q_{\text{эксп}}$, а также высокие значения коэффициента корреляции R^2 . Для всех образцов модель ПВП отлично коррелирует с экспериментальными данными (рисунок 30, таблица 13) и указывает, что хемосорбция является шагом, ограничивающим скорость сорбции. Значения экспериментальной и расчетной адсорбционной емкости очень близки, что подтверждает применимость этой модели для описания данных адсорбции. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что время достижения сорбционного равновесия составляет порядка 2 ч.

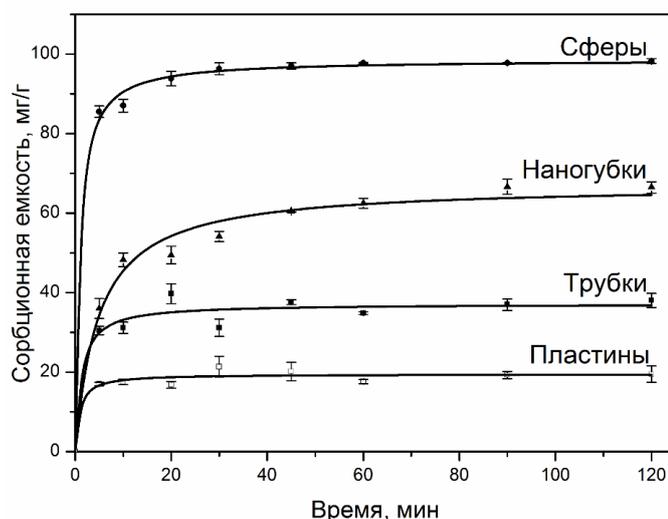


Рисунок 30 – Интегральные кинетические кривые ПВП сорбции МГ образцами: ● – синтетический сферический образец (pH 12, NaOH, 220 °C, 3 сут), ▲ – синтетический образец с наногубчатой морфологией (pH 2,5, HCl, 220 °C, 3 сут), ■ – нанотрубчатый природный галлуазит, □ – синтетический пластинчатый образец (pH 7, H₂O, 350 °C, 3 сут)

Диффузионные модели описывают процессы массопереноса адсорбата, которые состоят из следующих стадий: внешняя (пленочная) диффузия, внутричастичная (гелевая) диффузия, и поверхностная реакция, которая заключается в адсорбции молекул адсорбата к внутренней

поверхности сорбента [202]. Общая скорость процесса может контролироваться одной из стадий или комбинацией нескольких стадий.

Таблица 13 – Параметры кинетических моделей сорбции МГ на алюмосиликатах подгруппы каолинита

Образец	$q_{\text{эксп}}$, мг/г	Модель ППП			Модель ПВП		
		$q_{\text{расч}}$	k_1	R^2	$q_{\text{расч}}$	k_2	R^2
Нанотрубки галлуазита	$38,0 \pm 1,7$	36,0	0,33	0,94	37,19	0,02	0,95
Сферический алюмосиликат	$98,2 \pm 0,6$	95,9	0,41	0,98	98,59	0,01	0,99
Наногубчатый образец	$66,6 \pm 1,4$	62,41	0,126	0,95	67,16	0,003	0,98
Пластинчатый алюмосиликат	$19,5 \pm 2,0$	19,0	0,43	0,94	19,5	0,06	0,95

Для оценки вклада внешне- и внутридиффузионного лимитирования использовали кинетические данные, представленные в координатах $-\ln(1-F)$ от времени t , где F – степень достижения сорбционного равновесия ($F=q_t/q_e$), и q_t от $t^{1/2}$, где q_t и q_e – сорбционная емкость (мг/г) в момент времени t и в момент достижения равновесия.

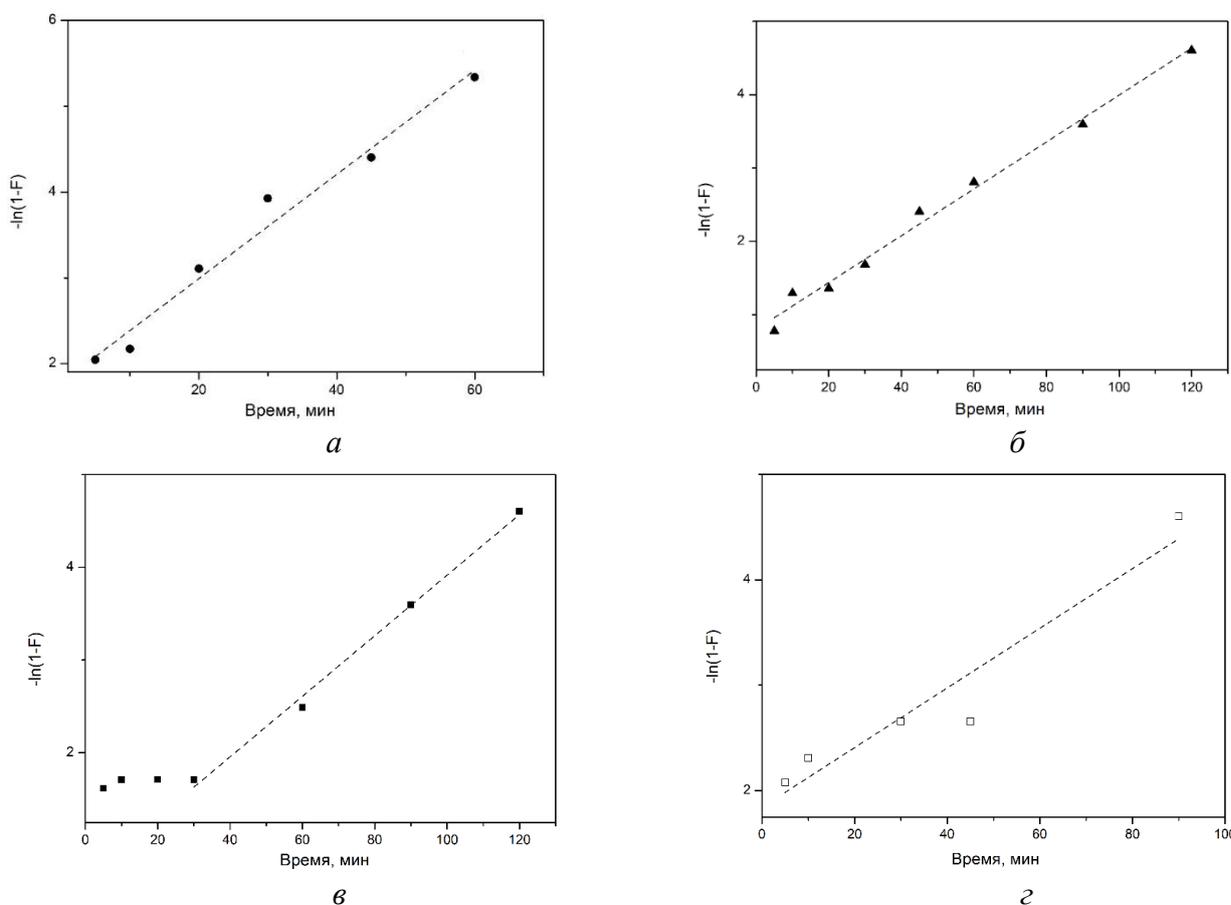


Рисунок 31 – Зависимость « $-\ln(1 - F) - t$ » в системах: «МГ– пористый алюмосиликат»: *а* – синтетический сферический образец (рН 12, NaOH, 220 °С, 3 сут), *б* – синтетический образец с наногубчатой морфологией (рН 2,6, HCl, 220 °С, 3 сут), *в* – нанотрубчатый природный галлуазит, *г* – синтетический пластинчатый образец (рН 7, H₂O, 350 °С, 3 сут)

Кинетические кривые (рисунок 31 *a, б*) для синтетических образцов со сферической и губчатой морфологией частиц в координатах $-\ln(1 - F) - t$ имеют линейный характер с высоким коэффициентом детерминации ($R^2=0,97$ и $0,98$ соответственно), что может указывать на внешнедиффузионный механизм адсорбции. В свою очередь для образцов природного нанотрубчатого галлуазита и синтетического пластинчатого алюмосиликата на начальном участке кривой наблюдается нелинейная зависимость изменения адсорбции от времени, что не позволяет говорить о чисто внешнедиффузионном контроле кинетики сорбции красителя. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, определяет кажущуюся константу скорости внешней диффузии γ , мин^{-1} [202] (таблица 14).

Поскольку внешнедиффузионная кинетика описывает только начальный этап установления равновесия в рассматриваемых системах, то для оценки вклада внутричастичного взаимодействия были построены графические зависимости адсорбционной емкости q_t от $t^{1/2}$ (рисунок 32).

В результате аппроксимации экспериментальных данных, выраженных линейной функцией, для всех образцов выделены два сегмента, что указывает на две стадии диффузии красителя МГ. Первая стадия соответствует процессу внешней поверхностной диффузии адсорбата через раствор к внешней поверхности адсорбента (внешнедиффузионный массоперенос).

Вторая стадия представляет собой диффузию молекул красителя внутрь алюмосиликатов к активным центрам (внутридиффузионный массоперенос). Из графиков видно, что стадия внешнедиффузионного массоперенос (стадия 1) для образцов является наиболее быстрой и протекает в течение 20–25 мин, а затем наступает стадия контроля внутричастичной диффузии (стадия 2), которая длится более 75 мин. В данном случае, кинетические параметры, соответствующие внутренней диффузии, характеризуются углом наклона второго участка. Отрезок, отсекаемый продолжением этой прямой линии на оси ординат, пропорционален толщине пленки (параметр C), окружающей частицы адсорбента. Если параметр C не равен нулю, т.е. прямая не проходит через начало координат, что имеет место при обработке кинетических данных по сорбции для всех образцов, то вклад внутридиффузионной составляющей снижается, в то время как возрастает роль «пленочной» кинетики. Таким образом, процесс сорбции протекает во внешнедиффузионной либо смешанно-диффузионной областях. Параметры модели внутричастичной диффузии представлены в таблице 14.

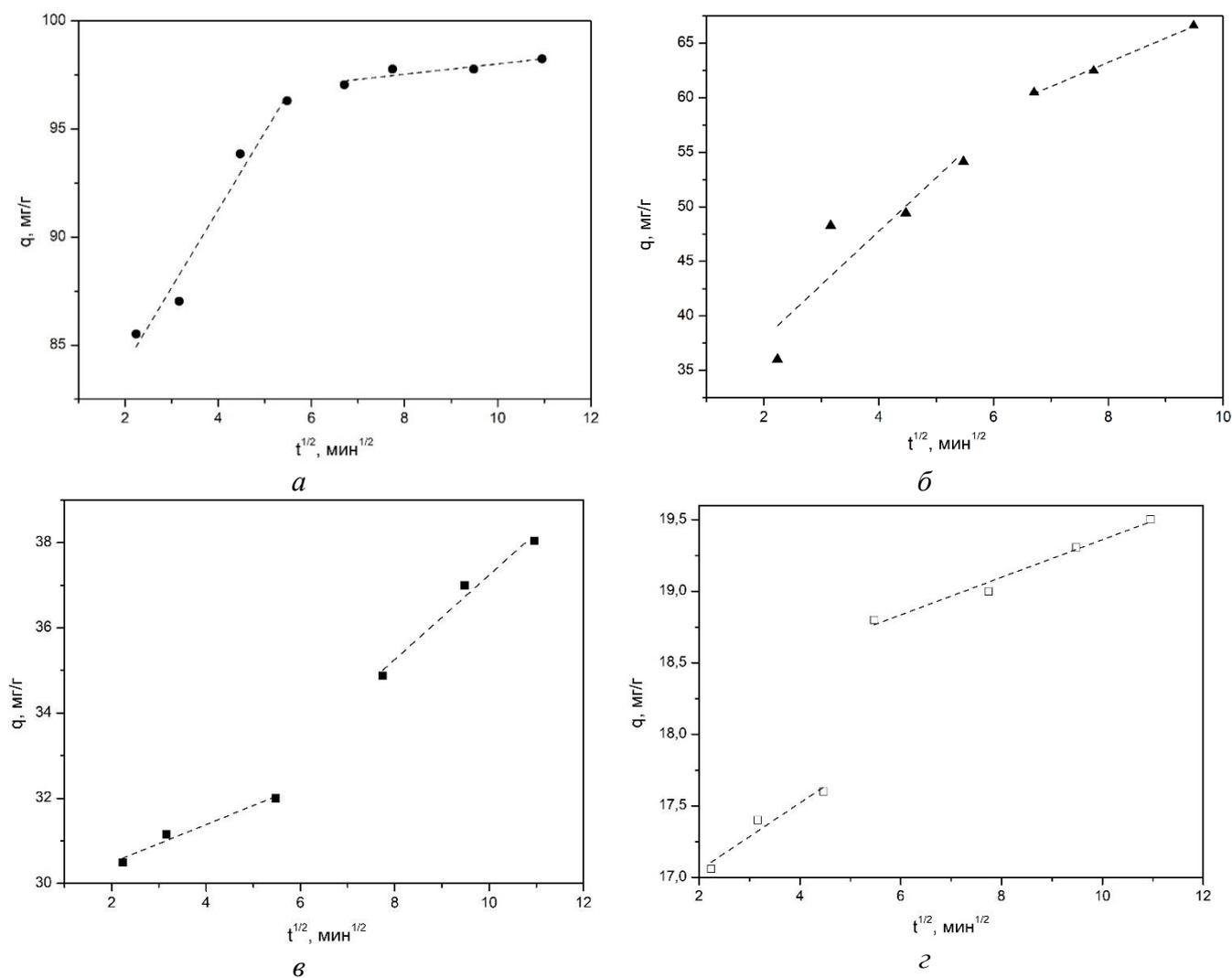


Рисунок 32 – Зависимость q_t от t при сорбции МГ образцами: *а* – синтетический сферический образец (pH 12, NaOH, 220 °C, 3 сут), *б* – синтетический образец с наногубчатой морфологией (pH 2,6, HCl, 220 °C, 3 сут), *в* – нанотрубчатый природный галлуазит, *г* – синтетический пластинчатый образец (pH 7, H₂O, 350 °C, 3 сут)

Таблица 14 - Параметры диффузионных моделей сорбции МГ на алюмосиликатах подгруппы каолинита

Образец	Внешнедиффузионная модель		Внутричастичная диффузионная модель			
	$\gamma \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	K_d , мг/(г·мин ^{0.5})	C , мг/г	R^2 1 участка	R^2 2 участка
Нанотрубки галлуазита	3,27	0,99 (без учета начального участка)	0,99	27,32	0,93	0,95
Сферический алюмосиликат	6,01	0,97	0,23	95,60	0,95	0,81
Наногубчатый образец	3,19	0,98	0,98	45,48	0,82	0,99
Пластинчатый алюмосиликат	2,82	0,90	0,23	16,57	0,88	0,97

Результаты графической обработки экспериментальных данных по адсорбции МГ по моделям псевдопервого, псевдовторого порядка и внутридиффузионной модели Вебера—Морриса, показывают, что кинетика адсорбции для всех образцов с более высоким значением коэффициента корреляции описывается с использованием модели псевдовторого порядка. Кроме того, сравнение экспериментальных и расчетных величин адсорбции, полученных при использовании модели псевдовторого порядка, свидетельствует о том, что данная модель дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами. Таким образом, совокупность всех результатов позволяет заключить, что наиболее адекватно общую картину адсорбции метиленового голубого на исследуемых алюмосиликатах описывает модель псевдовторого порядка. Стоит отметить, что с учетом высоких значений коэффициентов корреляции, кинетика сорбции красителя образцами со сферической и наногубчатой формой частиц также адекватно описывается внешнедиффузионной моделью, поэтому можно предположить, что внешняя диффузия вносит значительный вклад в скорость данного процесса.

3.4 Исследование кислотно-основных свойств поверхности образцов

Сорбционная способность материалов в значительной мере определяется различного рода взаимодействиями сорбат – сорбент [203, 204]. Согласно современным представлениям [205] поверхность адсорбентов бифункциональна и представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда, как кислотного, так и основного типа. Их сила и концентрация зависят от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей, других факторов, и определяют сорбционную и реакционную способность поверхности [206]. В связи с этим определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать адсорбционные свойства твердых веществ. Исследования кислотно-основных свойств поверхности наиболее актуальны в области синтеза цеолитов и катализаторов на их основе. Это обусловлено тем, что кислотность цеолитов, природа кислотных центров и распределение их по силе оказывают существенное влияние на каталитические характеристики цеолитсодержащих катализаторов. Изучению связи между распределением кислотно-основных центров на поверхности цеолитов и других пористых алюмосиликатов с их сорбционными характеристиками внимание практически не уделялось, однако знание функционального состава поверхности исследуемых сорбентов позволяет осуществлять целенаправленный подбор морфологии образцов для решения конкретной задачи.

Кислотные свойства отражают число кислотных центров на единицу поверхности, а показателем силы этих центров считается способность взаимодействовать с органическими

основаниями или аммиаком [207]. Существуют различные способы исследования поверхности твердых веществ: ионный обмен, потенциометрическое титрование, адсорбция газообразных реагентов, методы оптической и ИК-спектроскопии, индикаторный метод. В данной работе для выявления распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности алюмосиликатов подгруппы каолинита, использовался спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов с различными значениями рКа из водной среды по методике, приведенной в п. 2.2.

На графике распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности исследуемых алюмосиликатов (рисунок 33) присутствуют 3 основных участка, описывающих активные центры: брэнстедовские кислотные (рКа 2,5), слабокислотные (рКа 5), а также льюисовские кислотные (рКа 14,2) центры. При этом максимальное количество БКЦ с рКа 5 характерно для образца алюмосиликата со сферической морфологией частиц. Наименьшее их количество наблюдается для образца с наногубчатой морфологией. Брэнстедовские кислотные центры с рКа 2,5 вероятнее всего соответствуют силанольным группам $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, образующимся на дефектах структуры. Наличие на поверхности слабых брэнстедовских центров с рКа 5 может соответствовать ОН-группам другой природы (например, $=\text{Si}-\text{OH}$)₂, $-\text{Al}(\text{OH})_2$) [208].

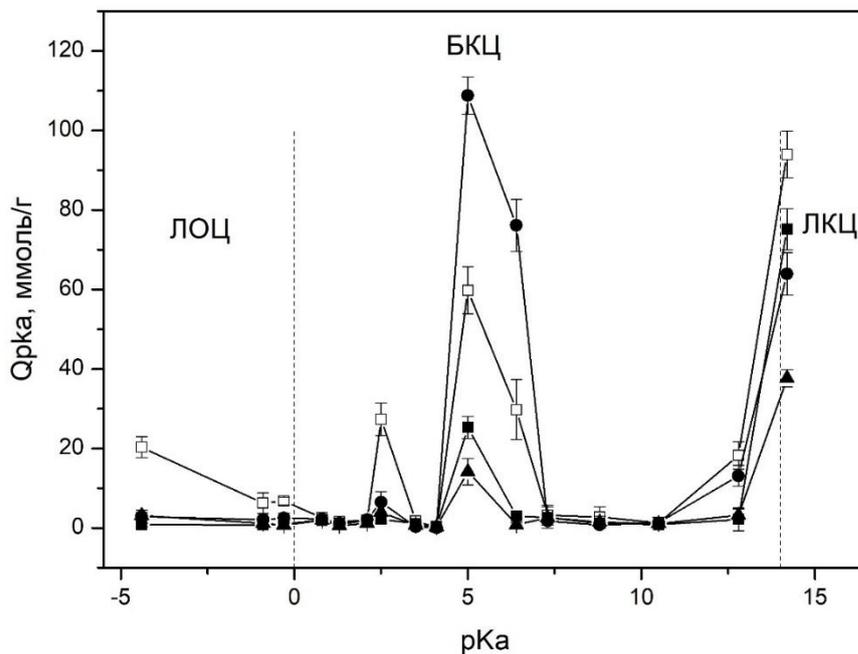


Рисунок 33 – Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов: ● – синтетический сферический образец (рН 12 (NaOH), 220 °С, 3 сут), ▲ – синтетический образец с наногубчатой морфологией (рН 2,5 (HCl), 220 °С, 3 сут), ■ – нанотрубчатый природный галлуазит, □ – синтетический пластинчатый образец (рН 7 (H₂O), 350 °С, 3 сут)

Для всех исследуемых образцов характерно присутствие льюисовских основных центров (ЛОЦ) с рКа -4. При этом для образца с пластинчатой морфологией частиц количество таких центров максимальное. У остальных образцов содержание ЛОЦ с рКа -4 достаточно низкое. Образец с пластинчатой морфологией частиц характеризуется также значительным содержанием ЛКЦ с рКа 14,2. Льюисовские кислотные центры при рКа 14,2 представляют собой координационно-ненасыщенные поверхностные атомы алюминия с локализованным положительным зарядом [209].

Поскольку исследуемые образцы характеризуются одинаковым химическим составом, можно заключить, что именно морфология оказывает влияние на распределение активных центров на поверхности силикатных сорбентов, что, возможно, связано с различной доступностью этих центров, определяемой формой частиц. Как следует из рисунка 30, наибольшее количество БКЦ с рКа 5 характерно для сферического образца, это значит, что поверхность является кислотой Бренстеда, т.е. донором протона. У синтетического алюмосиликата с пластинчатой морфологией наибольшее количество активных центров сосредоточено в области ЛКЦ (рКа 14,2). Образцы с наногубчатой и нанотрубчатой морфологией в целом имеют наименьшее количество активных центров, но количество ЛКЦ с рКа 14,2 у нанотрубок галлуазита значительное.

3.5 Исследование гемолитической и биологической активности

Разработка систем доставки лекарственных средств пролонгированного действия в первую очередь направлена на решение задач противоопухолевой терапии. В основном лечение химиопрепаратами осуществляется путем внутривенного парентерального введения. При этом имеет место прямое взаимодействие как самих препаратов, так и несущих их матриц с плазмой крови. В этом случае большое значение имеет наличие у матриц гемолитической активности и токсичности. Гемолиз – это процесс разрушения эритроцитов с выходом гемоглобина в плазму крови. Широкое применение ряда препаратов ограничивается их высокой гемолитической активностью [1]. Эритроциты часто используются в качестве модели клеточных мембран млекопитающих. Простота выделения эритроцитов делает анализ гемолитической активности универсальным инструментом для быстрой начальной оценки токсичности [210, 211].

Результаты исследования гемолитической активности алюмосиликатов показаны на рисунке 34. Результаты отражают зависимость гемолиза эритроцитов от морфологии исследуемых образцов. Таким образом, наиболее высокой гемолитической активностью

обладают образцы природных нанотрубок галлуазита и пластинчатого синтетического алюмосиликата. Максимальные значения гемолитической активности при концентрации образца 10 мг/г достигают 100 % – для нанотрубок и 67 % – для пластин. Образцы со сферической и наногубчатой морфологией обладают достаточно низкой гемолитической активностью, не превышающей 10 % при максимальной концентрации образца 10 мг/мл.

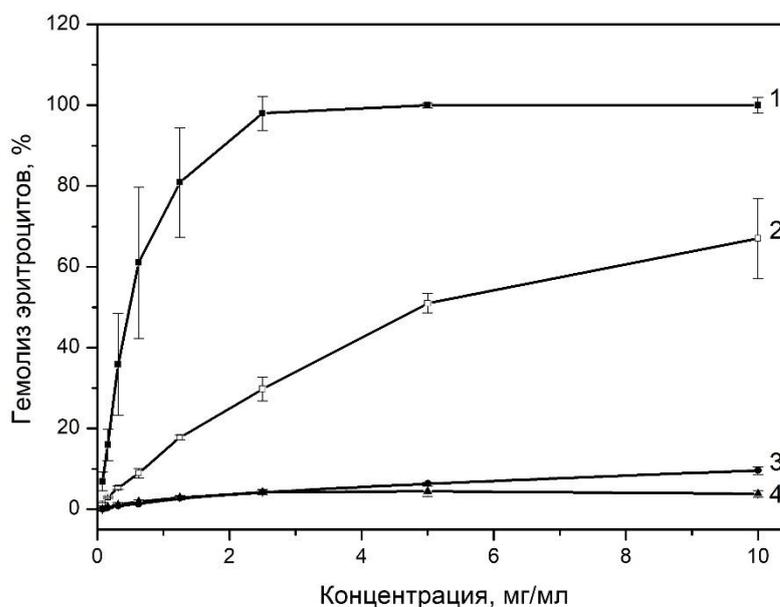


Рисунок 34 – Гемолитическая активность алюмосиликатов различной морфологии: 1 – нанотрубчатый природный галлуазит, 2 – синтетический пластинчатый образец (pH 7, H₂O, 350 °С, 3 сут), 3 – синтетический сферический образец (pH 12, NaOH, 220 °С, 3 сут), 4 – синтетический образец с наногубчатой морфологией (pH 2,5, HCl, 220 °С, 3 сут),

Как правило, в живом организме используются гораздо более низкие концентрации порядка 0,06–1 мг/мл. В этом диапазоне концентраций образцы алюмосиликатов с наногубчатой и сферической морфологией обладают гемолитической активностью на уровне 1 и 2–3 % соответственно. Таким образом, данные образцы не токсичны для клеток крови человека.

На гемолитическую активность алюмосиликатных частиц может влиять ряд факторов. Исследования гемоллиза *in vitro* показали наличие гемолитической активности у природных силикатных минералов, таких как хризотил, сепиолит, палыгорскит, каолинит, монтмориллонит и иллит [212]. Была установлена связь между наличием гемолитической активности у алюмосиликатов с поверхностным зарядом минералов [213], с содержанием магния [214], размером частиц и удельной поверхностью [212]. Высокая гемолитическая активность природных алюмосиликатов также может быть связана с наличием значительного количества примесей. В ходе исследований различных синтетических наночастиц с заданными

характеристиками было установлено, что заряд поверхности, геометрия, пористость, функционализация поверхности частиц, их агрегация и взаимодействие оказывают существенное влияние на гемолитическую активность [215, 216].

Все исследуемые в данной работе образцы имеют одинаковый химический и фазовый состав, поэтому влиянием состава и наличия примесных фаз на гемолитическую активность можно пренебречь. Сравнимые образцы различаются морфологией частиц, удельной поверхностью, пористостью и размером частиц.

Таким образом, частицы наногубок характеризуются наименьшим отрицательным поверхностным зарядом среди всего рассматриваемого диапазона морфологий (-22 мВ при рН = 7), наибольшей удельной поверхностью (более 500 м²/г) и наименьшим размером частиц (толщина слоев составляет около 22–25 нм, рисунок 36 Приложения А). Пластинчатые частицы имеют самый высокий отрицательный поверхностный заряд (-45 мВ при рН = 7), наименьшую удельную поверхность (20 м²/г), а толщина пакетов пластинчатых частиц колеблется от 50 нм до 1 мкм (рисунок 37 Приложения А). Это, вероятно, приводит к тому, что гемолитическая активность пластинчатых частиц превышает таковую для частиц с морфологией наногубок. Кроме того, необходимо учитывать возможный вклад в гемолитическую активность поверхностных свойств частиц, гидрофобность их поверхности и склонность к агрегации. В работе [217] исследовано токсическое действие алюмосиликатов на нервные клетки. Выяснилось, что большое влияние на токсичность может оказывать форма частиц – острые края пластинчатых частиц могут приводить к нарушению целостности плазматической мембраны.

Аналогичное действие пластинчатых частиц можно предположить и в случае их взаимодействия с клетками крови. Острые края пластинчатых частиц могут разрушать эритроциты, в отличие от частиц с гладкой, «обтекаемой» формой – сферической и губчатой.

Это предположение коррелирует с результатами работы [218], в которой сравнивалась цитотоксичность природного хризотила и синтетических гидросиликатных нанотрубок. Природный хризотил-асбест известен своей канцерогенностью, что, скорее всего, связано с игольчатой формой его частиц (медианная длина частиц более 15 мкм). В то же время было установлено, что их синтетические аналоги, представляющие собой короткие трубки, не обладают такой же токсичностью. Более того, самые короткие нанотрубки (длина 0,12 и 0,28 мкм) не проявляли или проявляли небольшую провоспалительную активность или цитотоксичность. Влияние всех вышеперечисленных факторов требует дальнейшего изучения.

На рисунке 35 представлены результаты исследования цитотоксичности с использованием клеток гистиоцитарной лимфомы человека (U937). Данное исследование позволяет оценить гибель клеток, индуцированную тем или иным веществом. Изучение проводили при помощи колориметрического МТТ-теста. При проведении теста растворимая желтая тетразолиевая соль

МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум бромид) проникает через мембрану живых клеток и восстанавливается митохондриальными дегидрогеназами до нерастворимых синих кристаллов формазана [219]. Таким образом, интенсивность окраски линейно коррелирует с количеством жизнеспособных клеток в суспензии.

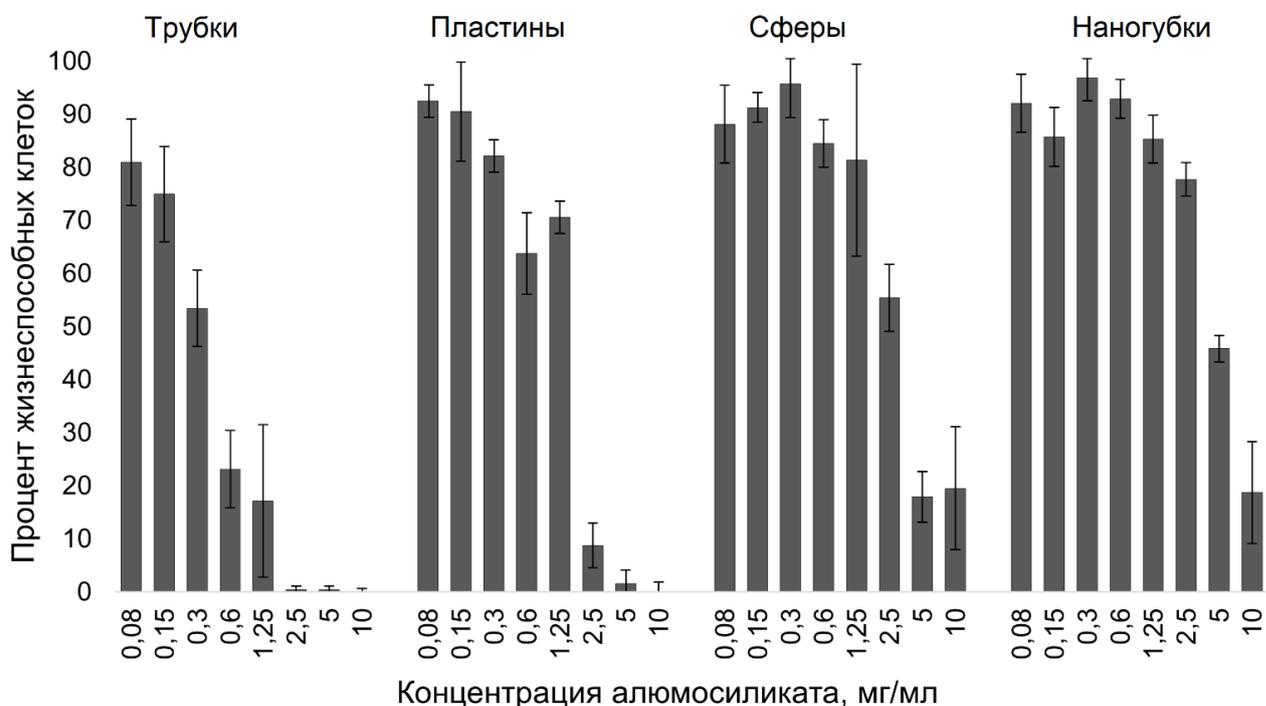


Рисунок 35 – Результаты МТТ- теста алюмосиликатов подгруппы каолинита

По итогам МТТ-теста показано, что образец природного галлуазита с нанотрубчатой морфологией частиц проявляет выраженную цитотоксичность. Также на основании полученных данных было рассчитано значение концентрации, вызывающее 50 % ингибирование роста популяции клеток (IC_{50} , мг/мл). Для нанотрубок данное значение оказалось наименьшим – 0,33 мг/мл. Для образцов с пластинчатой, сферической и наногубчатой морфологией IC_{50} составила 1,55, 2,68 и 4,69 мг/мл соответственно. Полученные результаты согласуются с исследованием гемолитической активности и показывают, что образцы со сферической и наногубчатой морфологией обладают наименьшим токсическим эффектом [220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований могут быть сформулированы следующие выводы:

1. Исследовано влияние условий синтеза (температуры, продолжительности синтеза, pH среды, наличия минерализатора) на ход гидротермальной кристаллизации алюмосиликатов со структурой каолинита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) и определены оптимальные условия получения образцов со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологией частиц. Так, гидротермальный синтез в интервале температур 300–350 °С с продолжительностью более 4 сут способствует получению каолинита с пластинчатой морфологией частиц; кислая среда с pH 2,5 (HCl) при температуре 220 °С и времени синтеза не более 3 сут – с наногубчатой морфологией; образцы преимущественно со сферической формой частиц были получены в щелочной среде с pH 12 (NaOH) при температуре 220 °С и времени синтеза 3–12 суток.

2. Впервые показана возможность одностадийного получения алюмосиликатных наногубок с удельной поверхностью 470–500 м²/г без применения органических и других модификаторов. Обнаружена способность данных наногубок менять заряд поверхности в зависимости от pH среды. ζ-потенциал поверхности изменяется от -22 мВ в щелочной среде (pH 12) до +12 мВ (pH 2,5). Чувствительность поверхности алюмосиликатных наногубок к pH выгодно отличает их от других известных наногубок, например циклодекстриновых, поверхность которых обычно положительна, что ограничивает область их применения.

3. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов со значениями рКа в интервале от -4,4 до 14,2 проведено изучение функционального состава поверхности синтетических сорбентов. Проведено сравнение свойств исследуемых образцов с характеристиками природных каолинита и галлуазита. Наибольшим количеством кислотных центров (100 ммоль/г) характеризуется синтетический образец со сферической формой частиц.

4. Установлено, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц является высокоэффективным сорбентом положительно-заряженных ионов (на примере катионного красителя метиленового голубого и ионов свинца) из водных растворов, по своим сорбционным характеристикам превосходящим природные структурные аналоги (пластинчатый каолинит и нанотрубчатый галлуазит), а также синтетические алюмосиликаты данной подгруппы. В свою очередь наногубки также обладают высокими значениями сорбционной емкости по отношению к положительно-заряженному красителю метиленовому голубому (75 мг/г) – в нейтральной среде, и отрицательно-заряженному кармуазину – в кислой среде, вследствие изменения ζ-потенциала в зависимости от pH среды.

5. Исследование сорбционной емкости синтетических образцов по отношению к модельному лекарственному препарату тиамину гидрохлориду показали, что адсорбционная ёмкость синтетических материалов превосходит ёмкость природных образцов нанотрубчатого галлуазита и пластинчатого каолинита. При этом сорбционная способность синтетического алюмосиликата сопоставима с активированным углем, причем максимальное значение в случае сорбции на данном образце достигается всего за 1 ч обработки. Полученные результаты показывают перспективы применения сферического алюмосиликата в качестве медицинского сорбента.

6. Описаны экспериментальные изотермы адсорбции метиленового голубого на алюмосиликатах подгруппы каолинита с различной морфологией частиц моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Определены константы и параметры адсорбционных моделей. Показано, что адсорбция метиленового голубого на природных нанотрубках, синтетических пластинах и наногубках лучше всего описывается моделью Фрейндлиха ($R^2=0,97, 0,96$ и $0,96$ соответственно), таким образом, адсорбция на данных образцах протекает по механизму физической сорбции. Данные по адсорбции красителя на сферическом образце наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра, что предполагает гомогенный мономолекулярный процесс адсорбции. В результате исследования кинетики адсорбции на синтетических алюмосиликатах установлено, что сорбция хорошо описывается кинетической моделью псевдвторого порядка, также отмечается значительный вклад внешней диффузии в скорость данного процесса.

7. Впервые проведены исследования зависимости гемолитической активности и цитотоксичности алюмосиликатных наночастиц от их морфологии. Было обнаружено, что алюмосиликатные наногубки и сферические частицы не токсичны для эритроцитов человека и не вызывают их разрушения при концентрациях образцов от 0,1 до 1 мг/г. По результатам МТТ-теста было рассчитано значение концентрации, вызывающее 50 % ингибирование роста популяции клеток (IC_{50} , мг/мл). Для нанотрубок данное значение оказалось наименьшим – 0,33 мг/мл. Для образцов с пластинчатой, сферической и наногубчатой морфологией IC_{50} составила 1,55, 2,68 и 4,69 мг/мл соответственно.

Представленные результаты свидетельствуют о перспективности синтезированных алюмосиликатов, в частности сферических частиц и наногубок, для создания на их основе как новых эффективных сорбентов экологического и медицинского назначения, так и носителей лекарственных средств с рН-регулируемым выходом активного вещества.

Список сокращений

КОЁ – катионнообменная ёмкость

ФД – формамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ТЕОС – тетраэтоксисилан

ППП – псевдопервый порядок

ПВП – псевдвторой порядок

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ФИП – сфокусированный ионный пучок

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

EDX – энергодисперсионный рентгеновский анализ

МГ – метиленовый голубой

К – кармуазин

Мас. % – массовые проценты

OD – оптическая плотность

Список литературы

1. Голубева, О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: специальность 02.00.04 «физическая химия»: Дисс. ... док. хим. Наук / Голубева Ольга Юрьевна; ИХС РАН. – Санкт-Петербург, 2016. – 438 с.
2. Churchman, G. J. Natural mineral nanotubes: properties and applications .1st. ed. / P. Pasbakhsh, G. J. Churchman. – Florida: CRC Press, 2015. – 498 p.
3. Yuan, P. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects / P. Yuan, D. Tan, F. Bergaya // Appl. Clay Sci. - 2015. – V. 112–113. – P. 75–93.
4. Yuan, P. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite / P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – 778 p.
5. Huertas, F.J. Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials / F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares // Appl. Clay Sci. – 1993. V.7. – №5. P. 345–356.
6. Huertas, F.J. Thermal analysis as a tool for determining and defining spherical kaolinite / F.J. Huertas, S. Fiore, J. Linares // Clays and Clay Minerals. – 1997. – V. 45. – P. 587–590.
7. Lázaro, Bauluz B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance / Bauluz B. Lázaro // Rev. la Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Nat. Zaragoza. – 2015. – P. 7–38.
8. Tomura, S. Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite / S. Tomura, Y. Shibasaki, H. Mizuta // Clays and Clay Minerals. – 1985. – V. 33. – P. 200–206.
9. Zhao, Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification / Y. Zhao, E. Abdullayev, A. Vasiliev, Y. Lvov // J. Colloid Interface Sci. – 2013. – V. 406. – P. 121–129.
10. Johnson, E.B.G. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review / E.B.G. Johnson, Sazmal E.Arshad // Applied Clay Science. – 2014. – V. 97–98. – P. 215–22.
11. Huertas, F.J. Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite / F.J. Huertas, S. Fiore, F. Huertas, J. Linares // Chem. Geol. – 1999. – V.156. - № 1–4. – P. 171–190.
12. Fiore, S. Morphology of kaolinite crystals synthesized under hydrothermal conditions / S. Fiore, F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares // Clays and Clay Minerals. – 1995. – V. 43. - №3. – P. 353–360.
13. Huertas, F.J. In situ transformation of amorphous gels into spherical aggregates of kaolinite: a HRTEM study / F.J. Huertas, S. Fiore, J. Linares // Clay Miner. – 2004. – V. 39. – №4. – P. 423–431.
14. Tharmavaram, M. Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications / M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani // Advances in Colloid and Interface Science. – 2018. – V.261. – P. 82–101.

15. Lvov, Yu. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds / Yu. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin // *Advanced materials*. – 2016. – V. 28. – P. 1227.
16. Рожина, Э.В. Нанотрубки галлуазита – перспективный биосовместимый материал для «умных» композитов с инкапсуляцией биологически активных веществ / Э. В. Рожина, А.А. Данилушкина, Е. А. Науменко, Ю. М. Львов, Р.Ф. Фахруллин // *Гены и клетки*. – 2014. – Т. 9. – № 3. – С. 25–28.
17. Golubeva, O. Yu. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures / O. Yu Golubeva, Yu. A. Alikina, T. A. Kalashnikova // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 199. – P. 105879.
18. Ismadji, S. *Clay Materials for Environmental Remediation* / S. Ismadji, F. Soetaredjo, A. Ayucitra. – Switzerland: Springer International Publishing, 2015. – 121 p.
19. Otunola, B. O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes / B. O. Otunola, O. O. Ololade // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. – V. 18. – P. 100692.
20. Dutta, D. K. Clay mineral catalysts / D. K. Dutta // *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. – V. 9. - 2018. – P. 289–329.
21. Kiliaris, P. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy / P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35. – №7. – P. 902-938.
22. Bergaya, F. *Handbook of Clay Science* / F. Bergaya, G Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 857 p.
23. Grim, R.E. *Applied Clay Mineralogy* / R.E. Grim. – New York: McGraw Hill, 1962. – 442 p.
24. Murray, H.H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays* / H.H. Murray. – Elsevier, Amsterdam, 2007. – 188 p.
25. Guggenheim, S. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee 2006 / S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, H. Stanjek // *Clay Minerals*. – 2006. – V. 41 – P. 863–877.
26. Eslinger, E. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes № 22* / E. Eslinger, D. Pevear // *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*. – 1988. – V. 22. – 428 p.
27. Brindley, G.W. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* / G.W. Brindley, G. Brown. – London: Mineralogical Society, 1980. – 495 p.
28. Wilson, M. J. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy* / M. J. A Wilson. – Glasgow and London: Blackie & Son Ltd, 1987. – 308 p.

29. Churchman, G.J. Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation / G.J. Churchman, B.K.G Theng // *Clay Minerals*. – 1984. – V. 19. – P. 161–175.
30. Malferrari, D. Structure and Mineralogy of Layer Silicates: Recent Perspectives and New Trends / D. Malferrari, A. Laurora, C. Elmi // *EMU Notes in Mineralogy*. - 2011. – V. 11. – P. 1–71.
31. Ehrenberg, S.N. Depth dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf / S.N. Ehrenberg, P. Aagaard, M.J. Wilson, A.R. Fraser, D.M.L Duthie // *Clay Minerals*. – 1993. – V. 28. – P. 325–352.
32. Ruiz Cruz, M.D. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain) / M.D. Ruiz Cruz, B. Andreo // *Clay Minerals*. – 1996. – V. 31. – P. 133–152.
33. Beaufort, D. Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs / D. Beaufort, A. Cassagnabere, S. Petit, B. Sonberger, G., J. C. Lacharpagne, H. Johansen // *Clay Minerals*. – 1998. – V. 33. – P. 297–316.
34. Benco, L. Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: ab initio molecular dynamics study / L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka // *Am. Mineral*. – 2001. – V. 86. – P. 1057–1065.
35. Benco, L. Upper limit of the O-H O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure / L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. №44. – P. 10812–10817.
36. Joswig, W. The orientation of the hydroxyl groups in dickite by X-ray diffraction / W. Joswig, V.A. Drits // *Neues Jahrbuch Mineral. Monatsh.* – 1986. – V. 1. – P. 19–22.
37. Zheng, H. Refinement of the nacrite structure / H. Zheng, S.W. Bailey // *Clays and Clay Minerals*. – 1994. – V. 42. – P. 46–52.
38. Kohyama, N. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell / N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami // *Clays and Clay Minerals*. – 1978. – V. 26. – P. 25–40.
39. Norrish, K. An unusual fibrous halloysite / K. Norrish // *Clays Control the Environment—Proceedings of the 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia, July 18 to 23.* – Melbourne: CSIRO Pub., 1995. – pp. 275–284.
40. Joussein, E. Halloysite clay minerals—a review / E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux // *Clay Minerals*. – 2005. – V. 40. – P. 383–426.
41. Yuan, P. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane / P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C. J. Kepert // *J. Phys. Chem.* – 2008. – V. 112. – №40. – P. 15742–15751.
42. Yuan, P. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation / P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, W. Yan, D. Liu, Z. Liu // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – V. 83. – P. 68–76.

43. Pasbakhsh, P. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers / P. Pasbakhsh, G. J. Churchman, J. L. Keeling. // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – V. 74. – P. 47–57.
44. de Oliveira, M.T. Coexistence of halloysite and kaolinite: a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State Brazil / M.T. de Oliveira, S. Furtado, M.L. Formoso, R.A. Eggleton, N. Dani // *An. Acad. Bras. Cienc.* – 2007. – V. 79. – №4. – P. 665–681.
45. Theng, B.K.G. The flow characteristics of halloysite suspensions / B.K.G. Theng, N. Wells // *Clay Minerals.* – 1995. - V. 30. – P. 99–106.
46. Levis, S.R. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system / S.R. Levis, P.B. Deasy // *Int. J. Pharm.* – 2002. – V. 243. – P. 125–134.
47. Hart, R.D. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia / R.D. Hart, R.J. Gilkes, S. Siradz, B. Singh // *Clay and Clay Minerals.* – 2002. – V. 50. – P. 198–207.
48. Churchman, G. J. Characteristics of fine pores in some halloysites / G. J. Churchman, T. J. Davy, L. A. G. Aylmore, R. J. Gilkes, P. G. Self // *Clay Minerals.* – 1995. – V. 30. – № 2. – P. 89 – 98.
49. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
50. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов/ А.П. Карнаухов. – Н.: Наука, 1999. – 470 с.
51. Joussein, E. Behavior of halloysite clay under formamide treatment / E. Joussein, S. Petit, B. Delvaux // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – V. 35. – P. 17–24.
52. Nicolini, K.P., Fukamachi, C.R.B., Wypych, F., Mangrich, A.S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: thermal behavior and structural aspects / K.P. Nicolini, C.R.B. Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 338. – №2. – P. 474–479.
53. Horvath, E. Hydrazine-hydrate intercalated halloysite under controlled-rate thermal analysis conditions / E. Horváth, J. Kristóf, R. Frost, Á. Rédey, V. Vágvölgyi // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – V. 71. – №3. – P. 707–714.
54. Carr, R.M. Complexes of halloysite with organic compounds / R.M. Carr, H.W.A. Chih // *Clay Minerals.* – 1971. – V. 9. – P. 153–166.
55. Bordeepong, S. Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand / S. Bordeepong, D. Bhongsuwan, T. Pungrassami, T. Bhongsuwan // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* – 2011. – V. 33. – №5. – P. 599–607.
56. Olejnik, S. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes / S. Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner, J.P. Quirk // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – №1. – P. 241–249.

57. Costanzo, P. Ordered halloysite; dimethylsulfoxide intercalate / P. Costanzo, R. Giesse // *Clay and Clay Minerals*. – 1986. – V. 34. - №1. – P. 105–107.
58. Cheng, H. Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes / H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, X. Du, R. L. Frost // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – V. 50. – №4. – P. 476–480.
59. Frost, R.L. Modification of the hydroxyl surface in potassium-acetate-intercalated kaolinite between 25 and 300 °C / R.L. Frost, J. Kristof, E. Mako, J.T. Kloprogge // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. №19. – P. 7421–7428.
60. Brindley, G. W. X-ray studies of halloysite and metahalloysite / G. W. Brindley, K. Robinson // *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*. – 1948. – V. 28. - № 203. – P. 393–406.
61. Ralph, E. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials / E. Ralph // *The American mineralogist*. – 1942. – V. 27. – № 11. – P. 746.
62. Okada, K. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence / K. Okada, N. Otsuka, J. Ohsaka // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – P. C251–C253.
63. Евтушенко, Е.И. Комплексный анализ структурных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов / Е. И. Евтушенко // *Журн. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. – 2012. – № 3. – С. 150.
64. Cheng, H. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite–potassium acetate intercalation compound / H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, J. Zhang, R. L. Frost // *Thermochimica Acta*. – 2010. – V. 511. – №1-2. – P. 124–128.
65. Gates, W.P. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals / W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejová, F. Bergaya. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – 604 p.
66. Kloprogge, J.T. Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications / J.T. Kloprogge. – Switzerland: Springer, 2019. – 434 p.
67. Yuan, J. Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar / J. Yuan, J. Yang, H. Ma, S. Su, Q. Chang, S. Komarneni // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 13. – P. 15611–15617.
68. Литвин, Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов. – М.: Наука, 1984. –184 с.
69. Palmer, D.A. Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures / D. A. Palmer, R. Fernández-Prini, A. H. Harvey. - Amsterdam: Elsevier, 2004. – 753 p.
70. Golubeva, O. Y. Development of Approaches for Designing and Preparing Magnetic Nanocomposites Based on Zeolite Beta and Magnetite Nanoparticles under Hydrothermal Conditions / O. Y. Golubeva, E. Y. Brazovskaya, N. Y. Ul'yanova, Y. A. Morozova (Alikina) // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – V. 44. - №2. – P. 108–114.

71. Dzene, L. Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review / L. Dzene, J. Brendlé, L. Limousy, P. Dutournié, C. Martin, N. Michau // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 166. – P. 276–287.
72. Hamilton, D.L. The preparation of silicate compositions by a gelling method / D.L Hamilton, C.M.B Henderson // *Mineral. Mag.* – 1968. – V. 36. – P. 832–838.
73. Boukili, B. Experimental investigation of trioctahedral micas in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ system / B. Boukili, N. El Moutaouakkil, J.-L. Robert, A. Meunier, G.D. Ventura // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2015. – V. 6. – P. 2917–2928.
74. Farmer, V.C. Synthetic Allophane and Layer- Silicate Formation in $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ Systems at 23 and 89 C in a Calcareous Environment / V.C. Farmer, G.S.R Krishnamurti, A.P.M. Htjang // *Clay and Clay Minerals*. – 1991. – V. 39. – P. 561–570.
75. Lantenois, S. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: Smectite destabilization / S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, A. Plançon // *Clay and Clay Minerals*. – 2005. – V. 53. – P. 597–612.
76. Baldermann, A. The Fe-Mg-saponite solid solution series a hydrothermal synthesis study / A. Baldermann, R. Dohrmann, S. Kaufhold, C. Nickel, I. Letofsky-Papst, M. Dietzel // *Clay and Clay Minerals*. – 2014. – V. 49. – P. 391–415.
77. Chemtob, S.M. Synthesis and structural characterization of ferrous trioctahedral smectites: Implications for clay mineral genesis and detectability on Mars / S.M. Chemtob, R.D. Nickerson, R.V. Morris, D.G. Agresti, J.G. Catalano // *J. Geophys. Res. Planets*. – 2015. – V. 120. – P. 1119–1140.
78. Nagy, K.L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. Rev / K.L. Nagy // *Mineral. Geochem.* – 1995. – V. 31. – №1. – P. 173–233.
79. Rayner, J.H. An examination of the rate of formation of kaolinite from a co-precipitated silica gel / J.H. Rayner // *Colloques sur la genèse et la synthèse des argiles*, 3-6.06.1962, Paris. – Paris: CNRS, 1962. – pp. 123–127.
80. Tomura, S. Origin of morphology of spherical kaolinite / S. Tomura, Y. Shibasaki, H. Mizuta, I. Sunagawa // *Clay Sci.* – 1985. – V. 6. – P. 159-166.
81. Trichet, J. Study of the structure of volcanic glass and its relation to the alteration of vitreous rocks / J. Trichet // *Proceedings of the International Clay Conference 1969, Tokyo*. – Jerusalem: Israel University Press, 1969. – pp. 443–453.
82. Sieffermann, G. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon: Allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite / G. Sieffermann, G. Millot // *Proceedings of the International Clay Conference 1969, Tokyo*. – Jerusalem: Israel University Press, 1969. – pp. 417–431.
83. Askenasy, P.E. Spheroidal halloysites in a Guatemalan soil / P.E. Askenasy, J.B. Dixon, T.R. McKee // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1973. – V.37. – P. 799-803.

84. Dixon, J.B. Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles / J.B. Dixon, T.R. McKee // *Clays and Clay Minerals*. – 1974. – V. 22. – P. 127–137.
85. Sudo, T. The formation of halloysite tubes from spherulitic halloysites / T. Sudo, H. Yotsumoto // *Clays and Clay Minerals*. – 1977. – V. 25. – P. 155–159.
86. Kirkman, J.H. Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephros / J.H. Kirkman // *Clays and Clay Minerals*. – 1981. – V. 29. – P. 1–9.
87. Quantin, P. Halloysite formation through in situ weathering of volcanic glass from trachytic pumices, Vico's volcano, Italy / P. Quantin, J. Gautheyrou, P. Lorenzoni // *Clays and Clay Minerals*. – 1988. – V. 23. – P. 423–437.
88. La Iglesia, A. Kaolinite synthesis. I. crystallization condition at low temperature and calculation of thermodynamic equilibria. Application to laboratory and field observations / A. La Iglesia, M.C. van Oosterwyck-Gastuche // *Clays and Clay Minerals*. – 1978. – V. 26. – № 6. – P. 397–408.
89. La Iglesia, A. Kaolinite Synthesis. II. A Review and Discussion of the Factors Influencing the Rate Process / A. La Iglesia, M.C. van Oosterwyck-Gastuche // *Clays and Clay Minerals*. – 1978. – V. 26. – № 6. – P. 409–417.
90. Satokawa, S. Effects of the Structure of Silica-Alumina Gel on the Hydrothermal Synthesis of Kaolinite / S. Satokawa, Y. Osaki, S. Samejima, R. Miyawaki, S. Tomura, Y. Shibasaki, Y. Sugahara // *Clays and Clay Minerals*. – 1994. – V. 42. – P. 288–297.
91. Satokawa, S. Effects of Acidity on the Hydrothermal Synthesis of Kaolinite from Silica-Gel and Gibbsite / S. Satokawa, R. Miyawaki, Y. Osaki, S. Tomura, Y. Shibasaki // *Clays and Clay Minerals*. – 1996. – V. 44. – P. 417–423.
92. Ryu, K.W. The characterization of kaolinite synthesized according to the pH / K.W. Ryu, Y.N. Jang, S.C. Chae, I.K. Bae, S.K. Lee // *Korea Society of Economic and Environmental Geology*. – 2008. – V. 41. – P. 165–172.
93. Ryu, K. W. Hydrothermal Synthesis of Kaolinite and its Formation Mechanism / K.W. Ryu, Y.N. Jang, S.C. Chae // *Clays and Clay Minerals*. – 2010. – V. 58. – P. 44–51.
94. Small, J.S. Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones: 1. Techniques and examples / J.S. Small, D.L. Hamilton, S. Habesch // *Journal of Sedimentary Petrology*. – 1992. – V. 62. – P. 508–519.
95. Small, J.S. Experimental determination of the rates of precipitation of authigenic illite and kaolinite in the presence of aqueous oxalate and comparison to the K/Ar ages of authigenic illite in reservoir sandstones / J.S. Small // *Clays and Clay Minerals*. – 1993. – V. 41. – P. 191–208.
96. Stiffert, B. Contribution a la connaissance de la synthese des kaolins / B. Stiffert, and R. Wey // *Proceedings of the International Clay Conference 1972, Madrid, Spain, June 23-30*. – Madrid: Division de Ciencias C.S.I.C., 1973. – pp. 159–172.

97. La Iglesia, A. Synthesis of kaolinite by homogeneous precipitation at room temperature: I. Use of anionic resin in (OH) form / A. La Iglesia, J.L. Martin-Vivaldi // *Clay Minerals*. – 1975. – V. 10. – P. 399–405.
98. La Iglesia, A. Kaolinite crystallization at room temperature by homogeneous precipitation-III: Hydrolysis of feldspars / A. La Iglesia, J.L. Martin-Vivaldi, Aguayo F. López // *Clays and Clay Minerals*. – 1976. – V.24. – № 1. – P.36–42.
99. Fialips, C.I. Influence of synthesis pH on kaolinite crystallinity and surface properties / C.I. Fialips, S. Petit, A. Decarreau, D. Beaufort // *Clays and Clay Minerals*. – 2000. – V. 48. – P. 173184.
100. Ohashi, F. Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage / F. Ohashi, S. Tomura // *Journal of Materials Science*. - 2004. – V. 39. – P. 1799-1801.
101. White, R.D. Spontaneous scrolling of kaolinite nanosheets into halloysite nanotubes in an aqueous suspension in the presence of GeO₂ / R.D. White, D.V. Bavykin, F.C. Walsh // *The Journal of Physical chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 8824-8833.
102. Kuroda, Y. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls / Y. Kuroda, K. Ito, K. Itasashi, K. Kuroda // *Langmuir*. - 2011. – V.27. – № 5. – P. 2028–2035.
103. Matusik J. NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chloride / J. Matusik, Z. Klapya // *Appl. Clay Sci.* - 2013. – V. 83-84. – P. 426–432.
104. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg,Fe-гидросиликатов / Э.Н. Корыткова, Л.П. Пивоварова // *Журнал неорганической химии*. – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 388–394.
105. Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33. – P. 1119–1198.
106. Cheng, H. Mechanism of dihydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate / H. Cheng, Q. Liu, X. Cui, Q. Zhang, Z. Zhang, R.L. Frost // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 376. – P. 47–56.
107. Cheng, H. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite / H. Cheng, R.L. Frost, J. Yang, Q. Liu, J. He // *Spectrochim. Acta A*. – 2010. – V. 77. – P. 1014–1020.
108. Martens, W.N. Modification of kaolinite surfaces through intercalation with deuterated dimethylsulfoxide / W.N. Martens, R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 4162–4171.
109. Franco, F. Particle-size reduction of dickite by ultrasound treatments: effect on the structure, shape and particle-size distribution / F. Franco, J.A. Cecilia, L.A. Pérez-Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez, C.S.F. Gomes // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – V. 35. – P. 119–127.

110. Du, M.L. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review / M.L. Du, B.C. Guo, D.M. Jia // *Polym. Int.* – 2010. – V. 59. – №5. P. 574–582.
111. Liu, M. Recent advance in research on halloysite nanotubes–polymer nanocomposite / M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39. – №8. – P. 1498–1525.
112. Ismail, H. Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods / H. Ismail, S.Z. Salleh, Z. Ahmad // *Mater. Des.* – 2013. – V. 50. – P. 790–797.
113. Pasbakhsh, P. EPDM/modified halloysite nanocomposites / P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N.A. Fauzi, A. Abu Bakar // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – V. 48. – №3. – P. 405–413.
114. Jia, Z.X. Styrene–butadiene rubber/halloysite nanotubes composites modified by epoxidized natural rubber / Z.X. Jia, Y.F. Luo, S.Y. Yang, M.L. Du, B.C. Guo, D.M. Jia // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – V. 11. – №12. – P. 10958–10962.
115. Guo, B. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites / B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, M. Du, M. Liu, D. Jia // *Thermochim. Acta.* – 2009. – V. 484. №1–2. – P. 48–56.
116. Lecouvet, B. Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding / B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly // *Polym. Degrad. Stab.* – 2003. – V. 98. - №10. – P. 1993–2004.
117. Zhao, J. Synergistic flame-retardant effect of halloysite nanotubes on intumescent flame retardant in LDPE / J. Zhao, C.L. Deng, S.L. Du, L. Chen, C. Deng, Y.Z. Wang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131. – № 7. – P. 2–9.
118. Tang, Y.H. Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites / Y.H. Tang, S.Q. Deng, L. Ye, C. Yang, Q.A. Yuan, J.N. Zhang, C.B. Zhao // *Compos. Part A Appl. Sci.* – 2011. – V. 42. – №4. – P. 345–354.
119. Carli, L.N. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites / L.N. Carli, T.S. Daitx, G.V. Soares, J.S. Crespo, R.S. Mauler // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – V. 87. – P. 311–319.
120. Thakura, P. Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite/halloysite modified poly(vinylidene fluoride) thin films / P. Thakura, A. Koola, B. Bagchib, S. Dasa, P. Nandya // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – V. 99. – P. 149–159.
121. Alhuthali, A.M. Influence of halloysite nanotubes on physical and mechanical properties of cellulose fibres reinforced vinyl-ester composites / A.M. Alhuthali, I.M. Low // *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* – 2013. – V.32.- № 4. – P. 233-247.
122. Guo, B. Styrene–butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid / B. Guo, Y. Lei, F. Chen, X. Liu, M. Du, D. Jia // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 255. – P. 2715–2722.

123. Natsir, T.A. Kaolinite catalyst for the production of a biodiesel-based compound from biomass-derived furfuryl alcohol / T.A. Natsir, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2018. – V. 1. – P. 2460–2463.
124. Гончар, К. А. Исследование галлузитных нанотрубок с осажденными наночастицами серебра методами оптической спектроскопии/ К. А. Гончар, А. В. Кондакова, J. Subhra, В.Ю. Тимошенко, А. Н. Васильев // *Физика твердого тела* – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 585–589.
125. Алексеева, О. Природные нанотрубки глинистого минерала галлузита / О. Алексеева // *ПерсТ.* – 2016. – Т. 23. – № 6. – С. 5–7.
126. Nicolosi, V. Liquid exfoliation of layered materials / V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman // *Science.* – 2013. – V. 340. – P. 1226419-1–1226419-18.
127. Carretero, M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review / M.I. Carretero // *Appl. Clay Sci.* – 2002. – V. 21. – P. 155–163.
128. Bergaya, F. *Developments in Clay Science* / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 1224 p.
129. Wanna, D. Bacterial cellulose–kaolin nanocomposites for application as biomedical wound healing materials / D. Wanna, C. Alam, D.M. Toivola, P. Alam // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – V. 4. – P. 1-4.
130. Tan, D. Selective loading of 5-fluorouracil in the interlayer space of methoxy-modified kaolinite for controlled release / D. Tan, P. Yuan, F. Dong, H. He, S. Sun, Z. Liu // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – V. 159. – P. 102–106.
131. Lai, X. Proteomic profiling of halloysite clay nanotube exposure in intestinal cell co-culture/ X. Lai, M. Agarwal, Yuri M. Lvov, C. Pachpande, K. Varahramyan, F. A. Witzmann // *J Appl Toxicol.* – 2013. – V. 33. - № 11. – P. 1316–1329.
132. He, Y. Natural soil mineral nanoparticles are novel sorbents for pentachlorophenol and phenanthrene removal / Y. He, F. Zeng, Z. Lian, J. Xu, P.C. Brookes // *Environ. Pollut.* – 2015. – V. 205. – P. 43–51.
133. Shaban, M. Adsorption behavior of inorganic- and organic-modified kaolinite for Congo red dye from water, kinetic modeling, and equilibrium studies / M. Shaban, M.I. Sayed, M.G. Shahien, M.R. Abukhadra, Z.M. Ahmed // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2018. – V. 87. – P. 427–441.
134. Holland, T.J.B. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics / T.J.B. Holland, S.A.T.Redfern. // *Mineral. Mag.* – 1997. – V. 61. – P. 65–77.
135. Пирютко, М.М. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремнемолибденового комплекса / М. М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова, Л.Ф. Корсак // *Стекло и керамика.* – 1981. – № 8. – С. 30–31.

136. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка // М.: Химия, 1965. – 360 с.
137. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов // М. Химия. - 1967. – 307 с.
138. Brunauer, S. Adsorption of gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – P. 309–319.
139. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы / А. А. Комиссаренков, О. В. Федорова. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 44 с.
140. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ: Методические указания / А. П. Нечипоренко. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. – 23 с.
141. Отравление свинцом и здоровье [электронный ресурс] // Информационный бюллетень ВОЗ №379 Октябрь 2021 г. – Режим доступа: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/ru/>.
142. Аликина, Ю.А. Сорбционная способность алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии / Ю. А. Аликина, Т. А. Калашникова, О. Ю. Голубева // Физика и химия стекла. – 2021. – Т.47. – № 1. – С. 56–64.
143. Бразовская, Е.Ю. Разработка магнитовосприимчивых сорбентов на основе цеолита beta для решения задач медицины и экологии: специальность 02.00.04 «физическая химия»: Дисс. ... канд. хим. Наук / Бразовская Елена Юрьевна; ИХС РАН. – Санкт-Петербург, 2021. – 137 с.
144. Швыдко, А.В. Адсорбция диклофенака на MIL-96 и MIL-100 из нейтральных водных растворов: моделирование процесса адсорбции / А.В. Швыдко, М. Н. Тимофеева, П. А. Симонов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 1. – P. 42–50.
143. Bansal, R.C. Activated Carbon Adsorption / R.C. Bansal, M. Goyal. – London: CRC Press, 2005. – 520 p.
145. Vanamudan, A. Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinylpyrrolidone)/montmorillonite composite / A. Vanamudan, K. Bandwala, P. Pamidimukkala // Int. J. Biol. Macromol. – 2014. – V. 69. – P. 506–513.
146. Jones, J. Reliability analysis of nutrient removal from stormwater runoff with green sorption media under varying influent conditions / J. Jones, N.B. Chang, M.P. Wanielista // Sci. Total Environ. – 2015. V. 502. – P. 434–447.
147. Do, D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics / D. D. Do. – London: Imperial College Press, 1998. – 916 p.
148. Febrianto, J. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies / J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 162. – P. 616–645.

149. Chen, H. Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-atta-pulgite / H. Chen, J. Zhao // *Adsorption*. – 2009. – V. 15. – P. 381–389.
150. Djebbar, M. Adsorption of phenol on natural clay / M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, A. Djafri // *Appl. Water Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 77–86.
151. Ho, Y. S. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y. S. Ho, G. A. McKay // *Process Safety and Environmental Protection*. – 1998. – V. 76B. – P. 332–340.
152. Ho, Y. S. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood / Y. S. Ho, G. A. McKay // *Process Safety and Environmental Protection*. – 1998. – V. 76B. – P. 183–191.
153. Ho, Y. S. Sorption of dye from aqueous solution by peat / Y. S. Ho, G. A. McKay // *Chemical Engineering Journal*. – 1998. – V. 70. – P. 115–124.
154. Ho, Y. S. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat / Y. S. Ho, G. A. McKay // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1998. – V. 76. – P. 822–827.
155. Plazinski, W. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review / W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 152. – P. 2–13.
156. Bhattacharyya, K.G. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays / K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta // *Colloids Surf. A*. – 2006. – V. 277. P. 191–200.
157. Bhattacharyya, K.G. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics // K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta // *Desalination*. – 2011. – V. 272. – P. 66–75.
158. Tsai, W.T. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite / W.T. Tsai, H.C. Hsu, T.Y. Su, K.Y. Lin, C.M. Lin, T.H. Dai // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 147. – P. 1056–106.
159. Marco-Brown, J.L. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic and equilibrium studies / J.L. Marco-Brown, M.M. Areco, R.M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso // *Colloids Surf. A. physicochemical Eng. Aspects*. – 2014. – V. 449. – P. 121–128.
160. Bock, T. K. A Novel Assay to Determine the Hemolytic Activity of Drugs Incorporated in Colloidal Carrier Systems / T.K. Bock, B.W. Müller // *Pharmaceutical Research*. – 1994. – V. 11. – № 4. – P. 589–591.
161. Mosmann, T. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays / T. Mosmann // *Journal of Immunological Methods*. – 1983. – V. 65 – P.55–63.

162. Жаркова, М.С. Сочетанное действие белков и пептидов системы врожденного иммунитета и соединений различной химической природы в реализации их антибиотических свойств: специальность 14.03.03 «патологическая физиология», 03.01.04 «биохимия»: Дисс. ... канд. биол. Наук / Жаркова Мария Сергеевна; Институт экспериментальной медицины. – Санкт-Петербург, 2016. – 222 с.
163. Tomura, S. Spherical kaolinite: synthesis and mineralogical properties / S. Tomura, Y. Shibasaki, H. Mizuta // *Clay and Clays Minerals*. – 1983. – V. 31. – P. 413–421.
164. Ghosh, M. Effect of size and aspect ratio on structural parameters and evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures / M. Ghosh, D. Karmakar, S. Basu, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, S.C. Gadkari, S.K. Gupta // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2014. – V. 75. – P. 543–549.
165. Cravero, F. The origin of spheroidal halloysites: a review of the literature / F. Cravero, G. Jock Churchman // *Clay Minerals*. – 2016. – V. 51. – P. 417–427.
166. Karsulin, M. Struktur und Synthese der Halloysite / M. Karsulin, V. Stubičan // *Kolloid-Zeitschrift*. – 1951. – V. 124. P. 169–176.
167. Пат. 4150099 США, CO1B33/26. Synthetic halloysites / Robson H.E.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Research and Engineering Co. - № 05/525,205; заявл. 19.11.1974; опубл. 17.04. 1979. – 5 с.
168. Theng, B.K.G. Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite / B.K.G. Theng, M. Russell, G.J. Churchman, R.L. Parfitt // *Clay and Clay Minerals*. – 1982.- V. 30. – P. 143–149.
169. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies / J. Madejová // *Vib. Spectrosc.* – 2003. – V. 31. - № 1. – P. 1 – 10.
170. Vergaro, V. Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes / V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti // *Biomacromolecules*. – 2010. – V. 11. – P. 820–826.
171. Abdullayev, E. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide / E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6. – P. 7216–7226.
172. Zhang, A.-B. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite / A. B. Zhang, L. Pan, H.Y. Zhang, S.T. Liu, Y. Ye, M.-S Xia, X. G. Chen // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – V. 396. – P. 182–188.
173. Gaaz, T.S. Surface improvement of halloysite nanotubes / T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A.H. Kadhum, M.H. Nassir, A. A. Al-Amiery // *Appl. Sci.* – 2017. – V. 7. – P. 3–10.
174. King, E.G. Low-temperature heat capacities and entropies at 298,150 K. of diaspore, kaolinite, dickite, and halloysite / King, E.G., Weller, W.W // *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* – 1961. - №5810. - 6 p.

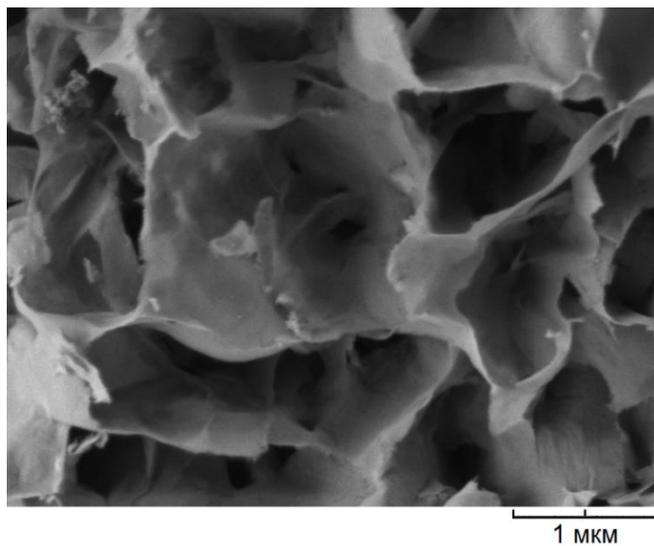
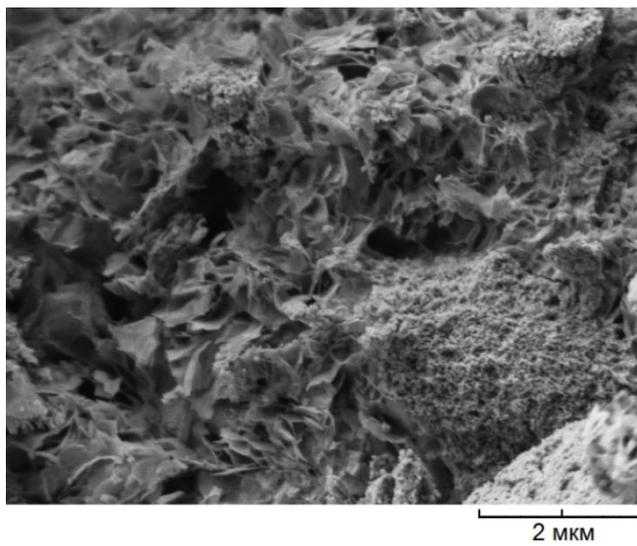
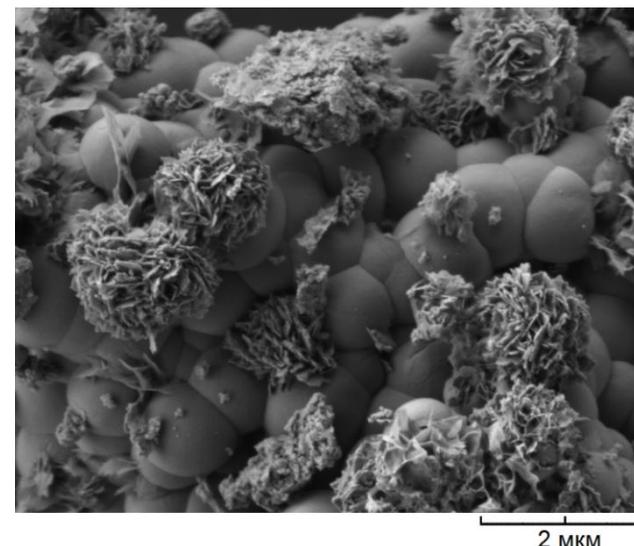
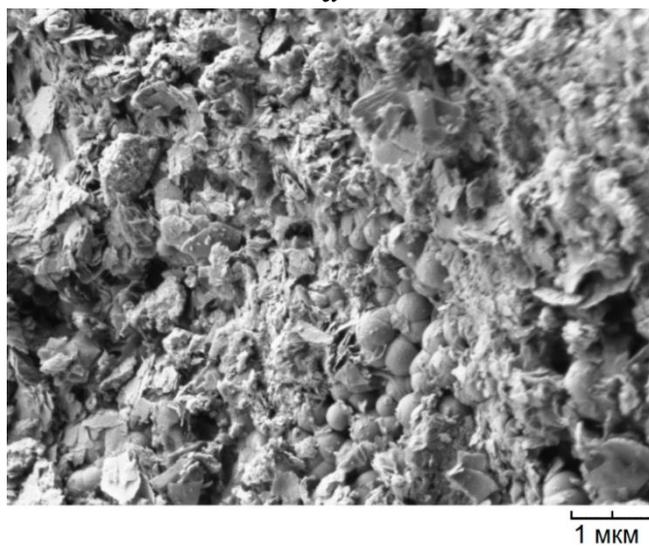
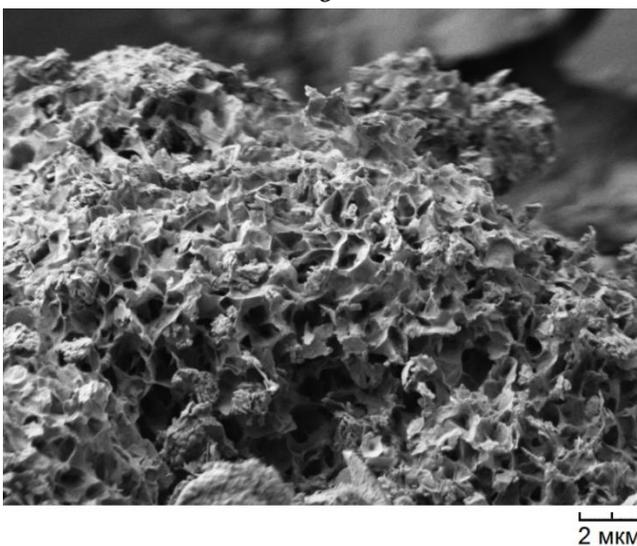
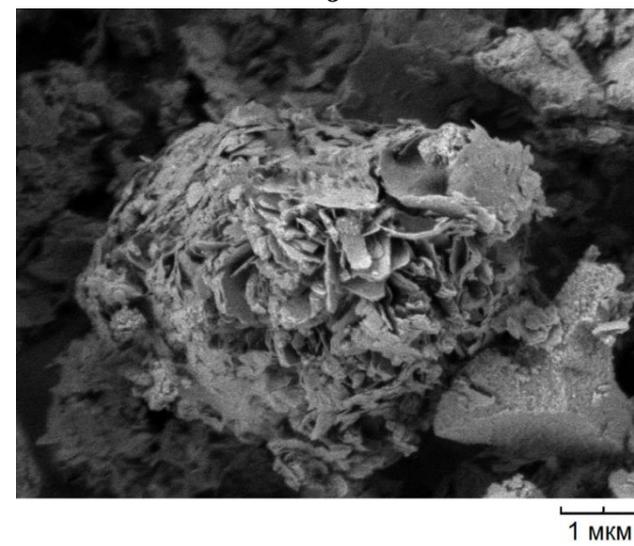
175. de Ligny, D. Energetics of kaolin polymorphs / D. de Ligny, A. Navrotsky // *Am. Mineral.* – 1999. – V. 84. – P. 506–516.
176. Golubeva, O. Yu. Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects / O. Yu. Golubeva, Yu. A. Alikina, T. V. Khamova, E. V. Vladimirova, O. V. Shamova // *Inorganic Chemistry.* – 2021. – V. 60. №22. – P. 17008–17018.
177. Hayashi, S. NMR study of kaolinite. 1. ^{29}Si , ^{27}Al , and ^1H spectra / S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba // *Journal of physical chemistry.* – 1992. – V. 96. – №26. – P. 10922–10928.
178. MacKenzie, K.J.D. *Multinuclear Solid-state Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials* / K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith. - Oxford: Elsevier, 2002. – 727 p.
179. Ohkubo, K. Observation of two 4- coordinated Al sites in montmorillonite using high magnetic field strength ^{27}Al mas NMR / K. Ohkubo, K. Kanehashi, Y. Saito, Y. Ikeda // *Clays and Clay Minerals.* – 2003. – V. 51. – № 5. – P. 513–518.
180. Breen, C. Characterisation of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis / C. Breen, J. Madejová, P. Komadel // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 5. – №3.- P. 469–47.
181. Hayashi, S. NMR study of kaolinite. Silicon-29, aluminum-27, and proton spectra / S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba // *Journal of Physical Chemistry.* – 1992. – V. 96. – №26. – P. 10922 – 10928.
182. Rocha, J. *Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite* / J. Rocha, J. Klinowski // *Angewandte Chemie International Edition in English.* – 1990. – V. 29. – №5. – P. 553–554.
183. Ertl, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 4270 p.
184. Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution: Adsorbents and catalysts / K. Kaneko // *J. Membr. Sci.* – 1994. – V. 96. – P. 59–89.
185. Аликина, Ю.А. Особенности изменения дзета-потенциала поверхности синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии / Ю.А. Аликина, Т.В. Хамова, О. Ю. Голубева // *Физика и химия стекла.* – 2021. – Т.47. – №4. – С. 1–4.
186. Au, P. I. Surface Chemistry and Rheology of Slurries of Kaolinite and Montmorillonite from Different Sources / P.I. Au, Y.K. Leong // *KONA Powder Part. J.* – 2016. – V. 33. – P. 17–32.
187. Liu, X. Zeta Potential of Beta Zeolites: Influence of Structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration / X. Liu, P. Mäki-Arvela, A. Aho, Z. Vajglova, V. Gun'ko, I. Heinmaa, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, D. Murzin // *Molecules.* – 2018. – V. 23. – P. 946.

188. Chorom, M. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type / M. Chorom, P. Rengasamy // *Soil Science*. – 1995. – V. 45. - № 4. – P. 657-665.
189. Uddin, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade / M. K. Uddin // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 308. – P. 438–462.
186. Chen, C. *Emerging Natural and Tailored Nanomaterials for Radioactive Waste Treatment and Environmental Remediation* / C. Chen. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 347 p.
190. Droge, S. T. J. Sorption of organic cations to phyllosilicate clay minerals: CEC-normalization, salt dependency, and the role of electrostatic and hydrophobic effects / S. T. J. Droge, K.-U. Goss // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – P. 14224–14232.
191. Golubeva, O. Y. Adsorption and in vitro release of vitamin B1 by synthetic nanoclays with montmorillonite structure/ O. Y. Golubeva, S. V. Pavlova, A. V. Yakovlev // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – V. 112–113. – P. 10–16.
192. Chaari, I. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays / I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1179. – P. 672–677.
193. Fernandes, J. V. Adsorption of Anionic Dye on the Acid-Functionalized Bentonite / J. V. Fernandes, A. M. Rodrigues, R. R. Menezes, G. d. A Neves // *Materials*. – 2020. – V. 13. – P. 3600.
194. Aung, L. L. Effect of the morphology of synthetic kaolinites on their sorption properties / L. L. Aung, E. Tertre, S. Petit // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 443. – P. 177–186.
195. Аликина, Ю.А. Исследование адсорбции противоопухолевого препарата 5-фторурацила на пористых алюмосиликатах различной морфологии / Ю.А. Аликина, В.Л. Уголков, О.Ю. Голубева // VII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, 4–6 декабря 2018 г. Сборник тезисов. – СПб.: «ЛЕМА», 2018. – С. 127–128.
196. Аликина, Ю.А. Сорбция противоопухолевого препарата 5-ФУ на пористых алюмосиликатах / Ю.А. Аликина, В.Л. Уголков, О.Ю. Голубева // Сборник тезисов IX научно-технической конференции (с международным участием) студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым, Санкт-Петербург, 1–3 апреля 2019 г. – СПб.: изд. СПбГТИ(ТУ), 2019. – С. 29.
197. Аликина, Ю.А. Алюмосиликатные наногубки – перспективные материалы для решения задач медицины, экологии и катализа / Ю.А. Аликина, О. Ю. Голубева // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный

- 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2021. – С.38–40.
198. Аликина, Ю.А. Гидротермальный синтез алюмосиликатов группы каолинита / Ю.А. Аликина, Т.А. Калашникова, О.Ю. Голубева // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium- 2019»; и IV Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019» Москва, 7–15 ноября 2019 г. Материалы докладов. – М.: ИГЕМ РАН, 2019. – С. 121–124.
199. Аликина, Ю.А. Условия формирования синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц / Ю.А. Аликина, О. Ю. Голубева // Глины и глинистые минералы: VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2022»; и V Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2022» Материалы докладов Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2022. – С. 75–77.
200. Giles C. H. Smith D. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith // Journal of the Chemical Society. – 1960. – V. 3. – P. 3973–3993.
201. Джигола, Л.А. Твердофазное концентрирование ионов кальция минеральными сорбентами при создании противогололедных материалов / Л.А. Джигола, Е.А. Сютлова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – №. 9–10. – С. 98–104.
202. Маслова, М. В. Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана / М. В. Маслова, В. И. Иваненко, Л. Г. Герасимова // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 7. – С. 1002–1008.
203. Слизов, Ю.Г. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии / Слизов Ю.Г., Гавриленко М. А. СПб.: СпецЛит, 2003. – 136 с.
204. Слизов Ю.Г. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии / Ю.Г. Слизов, М. А. Гавриленко // Координац. химия. – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.
205. Паукштис, Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, 1992. – 254 с.
206. Слизов, Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов / Ю. Г. Слизов, Т. Н. Матвеева, Т. С. Минакова // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 534–538.
207. Ульянова, Н.Ю. Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра: специальность 02.00.04 «физическая химия»: дис. канд.хим.наук / Ульянова Наталья Юрьевна; ИХС РАН – Санкт-Петербург, 2016. – 139 С.

208. Панасенко, А. Е. Алюмосиликаты из соломы риса: получение и сорбционные свойства / А. Е. Панасенко, П. Д. Борисова, О. Д. Арефьева, Л. А. Земнухова // *Химия растительного сырья*. – 2019. – № 3. – С. 291–298.
209. Bautista, P.M. Alkylation's of aniline with methanol over $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts / P.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas // *Appl. Catal. A: General*. – 1998. – V. 166. – P. 39–45.
210. Greco, I. Correlation between hemolytic activity, cytotoxicity and systemic in vivo toxicity of synthetic antimicrobial peptides / I. Greco, N. Molchanova, E. Holmedal, H. Jenssen, B. D. Hummel, J. L. Watts, J. Håkansson, P. R Hansen, J. Svenson // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10. – P. 13206.
211. Yu, T. Impact of Silica Nanoparticle Design on Cellular Toxicity and Hemolytic Activity / T. Yu, A. Malugin, H. Ghandehari // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – P. 5717–5728.
212. Oscarson, D. W. Lysis of Erythrocytes by Silicate Minerals / D. W. Oscarson, G. E. Van Scoyoc, J. L. Ahlrichs // *Clays and Clay Minerals*. – 1986. – V. 34. – P. 74–80.
213. Light, W. G. Surface charge and asbestos toxicity / W. G. Light, E. T. Wei // *Nature*. – 1977. – V. 265. – P. 537–539.
214. Harington, J. S. Hemolysis by asbestos / J. S. Harington, K. Miller, G. Macnab // *Environ. Res.* – 1971. – V. 4. – P. 95–117.
215. de la Harpe, K. M. The Hemocompatibility of Nanoparticles: A Review of Cell-Nanoparticle Interactions and Hemostasis / K. M. de la Harpe, P. P.D. Kondiah, Y. E. Choonara, T. Marimuthu, L. C. du Toit, V. Pillay // *Cells*. – 2019. – V. 8. – P. 1209.
216. Li, J. Basic evaluation of typical nanoporous silica nanoparticles in being drug carrier: Structure, wettability and hemolysis / J. Li, Y. Guo, // *Mater. Sci. Eng., C*. – 2017. – V. 73. – P. 670–673.
217. Meiri, H. Toxic effects of aluminium on nerve cells and synaptic transmission / H. Meiri, E. Banin, M. Roll, A. Rousseau // *Prog. Neurobiol.* – 1993. – V. 40. – P. 89–121.
218. Skuland, T. Synthetic hydrosilicate nanotubes induce low pro-inflammatory and cytotoxic responses compared to natural chrysotile in lung cell cultures / T. Skuland, T. Maslennikova, M. Låg, E. Gatina, M. K. Serebryakova, A. S. Trulioff, I. V. Kudryavtsev, N. Klebnikova, I. Kruchinina, P. E. Schwarze, M. Refsnes // *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* – 2020. – V. 126. – P. 374–388.
219. Kumar, P. Analysis of cell viability by the MTT assay / P. Kumar, A. Nagarajan, P. D. Uchil // *Cold Spring Harb Protoc.* – 2018. – P. 095505.
220. Аликина, Ю.А. Поиск альтернативных гемосорбентов на основе силикатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц / Ю.А. Аликина, Е.Ю. Бразовская, Н. М. Василенко // *Актуальные проблемы биомедицины – 2022: Сборник тезисов XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием, Санкт-Петербург*. – СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2022. – С. 363–364.

Приложение А. Микрофотографии образцов

*a**б**в**г**д**е*

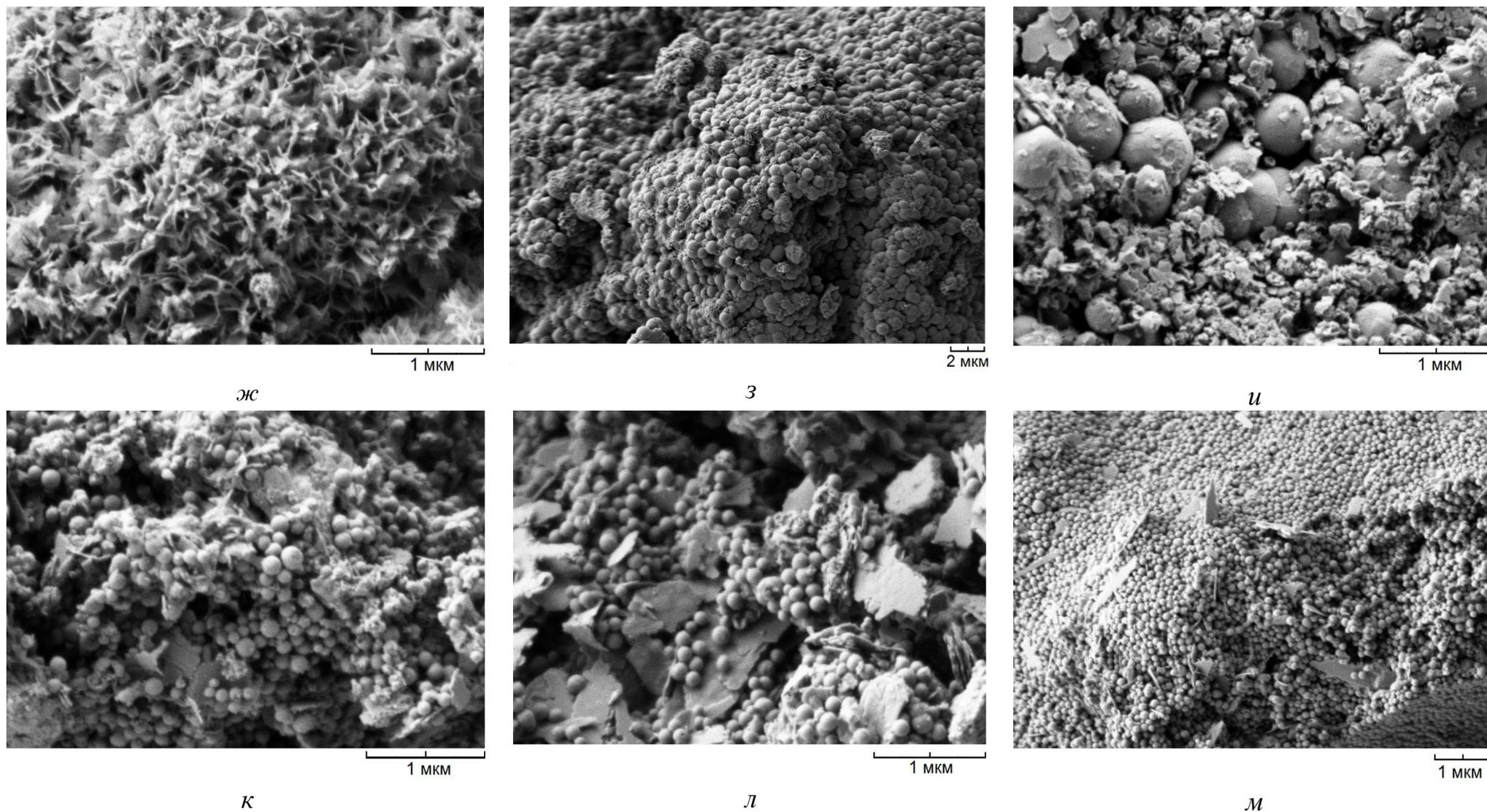


Рисунок 36 – Микрофотографии образцов, синтезированных в различных средах 3, 6, 12 сут: *а, б, в* – в растворе HCl (pH=2,5); *г, д, е* – в растворе HF (pH=2,5); *ж, з, и* – в H₂O (pH=7), *к, л, м* – в растворе NaOH (pH=12)

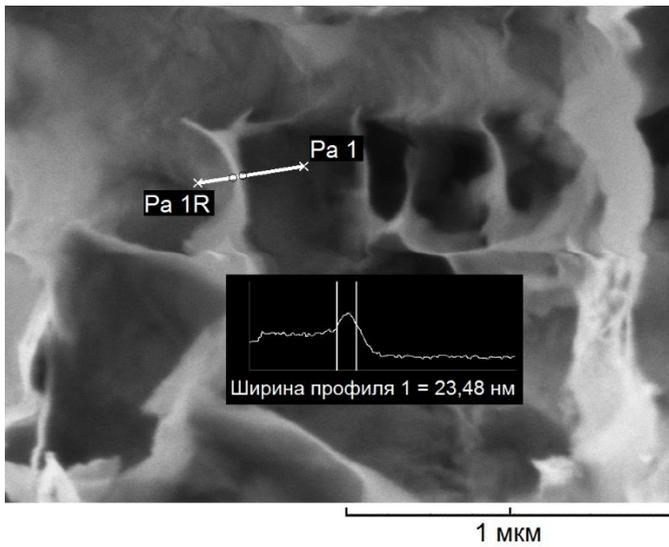
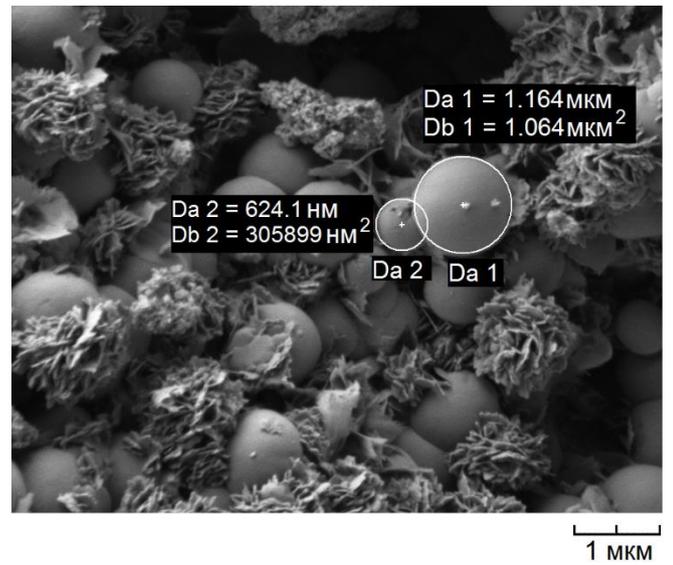
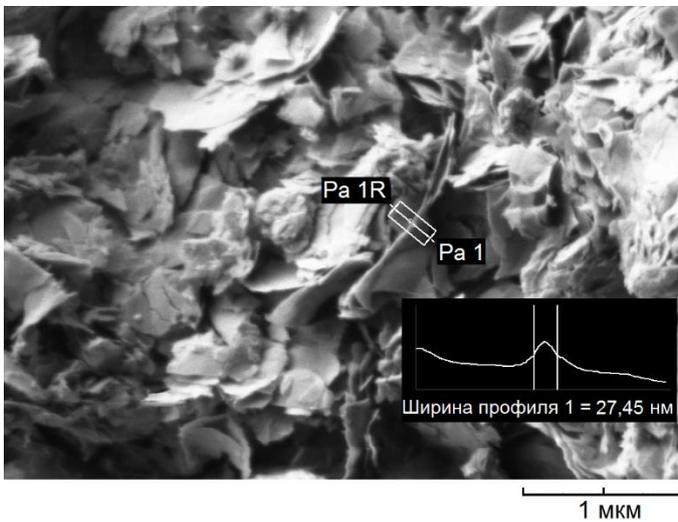
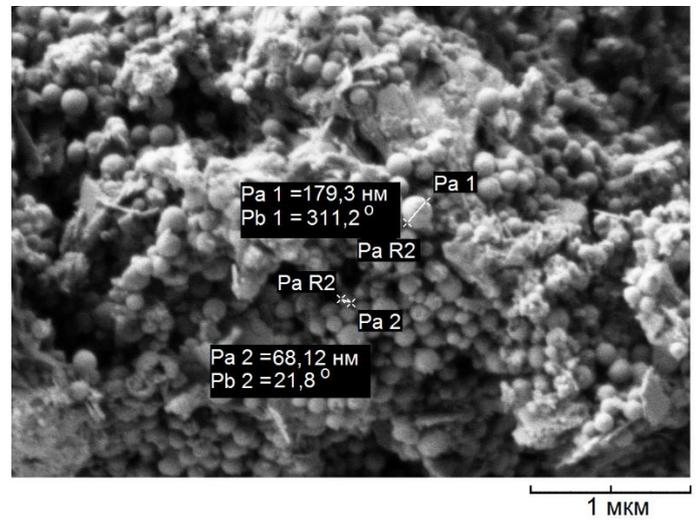
*a**б**в**г*

Рисунок 37 – Микрофотографии образцов, синтезированных в различных условиях: *a, б* – в растворе HCl (pH=2,5) 3, 12 сут; *в* – в растворе HF (pH=2,5) 3 сут; *г* – в растворе NaOH (pH=12) 3 сут

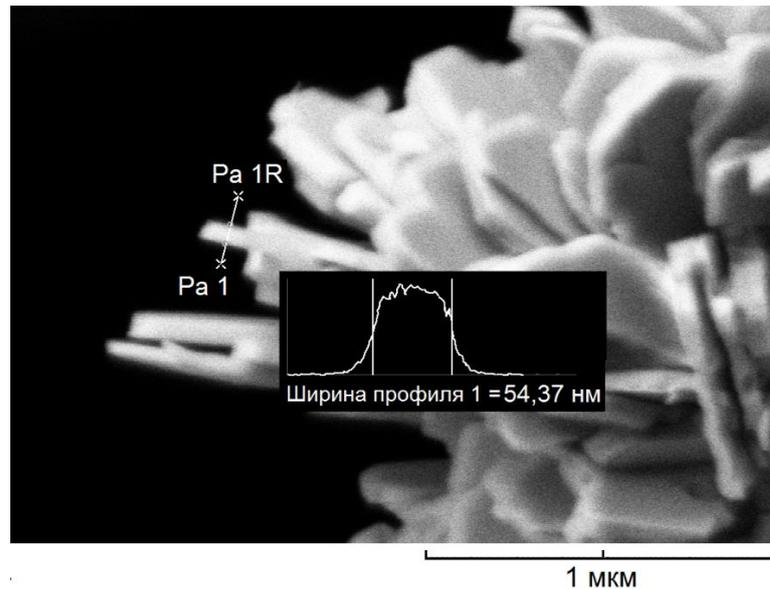


Рисунок 38 – Микрофотография образца с пластинчатой морфологией частиц, синтез в H_2O ($\text{pH}=7$) при $350\text{ }^\circ\text{C}$, 4 сут

Представленные микрофотографии демонстрируют изменение морфологии частиц алюмосиликатов подгруппы каолинита в зависимости от условий синтеза. В частности, показано образование наногубчатой морфологии в среде HCl ($\text{pH} = 2,5$) в течение трех дней после синтеза с последующим исчезновением этой морфологии и появлением сферических частиц (рисунок 35, в). На рисунке 35, г, д, е показано появление смеси морфологий при любой продолжительности синтеза в среде HF ($\text{pH} = 2,5$), а также отсутствие наногубок. На рисунке 34, ж, з, и показано изменение морфологии частиц при синтезе в H_2O ($\text{pH} = 7$) в зависимости от времени синтеза. Видно, что при коротком времени синтеза (3 сут) образуется смесь морфологий с преобладанием тонких слоев. По мере увеличения времени обработки сферическая морфология становится основной. Кроме того, с увеличением времени синтеза диаметр сферических частиц увеличивается с 200 до 500 нм. На рисунке 36, к, л, м показана морфология частиц при синтезе в среде NaOH ($\text{pH} = 12$). Видно, что эта среда способствует формированию сферических частиц, а при увеличении времени синтеза до 12 сут такая морфология частиц становится преобладающей.

Из рисунка 37, а видно, что толщина алюмосиликатных слоев, образующих структуру наногубок, не превышает 20–23 нм, а диаметр сферических частиц варьируется в пределах от 60 до 600 нм в зависимости от условий синтеза (рисунок 37, б, в).

На рисунке 38 представлена электронная микрофотография образца алюмосиликата с пластинчатой морфологией, синтезированного при $350\text{ }^\circ\text{C}$ с указанием толщины одной пластины. Эта информация использовалась при обсуждении результатов гемолитической активности.