

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 666.321+546.05

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581>

Поступило в редакцию 14.07.2021

Received 14.07.2021

Академик В. Е. Агабеков¹, А. Ю. Сидоренко¹, Т. В. Свиридова², Ю. М. Курбан¹,
член-корреспондент Д. В. Свиридов²

¹*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ ПРИРОДНОГО КАОЛИНА

Аннотация. На основе природного каолина месторождения «Дедовка» (Гомельская обл.) впервые получены алюмосиликатные нанотрубки длиной 800–1100 нм и диаметром 50–60 нм. Синтез осуществлен по разработанной методике в относительно мягких условиях при температуре 60–66 °С, атмосферном давлении и низком (7,0 мл/г) количестве реагента (метанол), необходимого для их формирования.

Ключевые слова: каолин, алюмосиликатные нанотрубки, интеркаляция, метанол

Для цитирования. Получение алюмосиликатных нанотрубок из природного каолина / В. Е. Агабеков [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 5. – С. 576–581. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581>

Academician Vladimir E. Agabekov¹, Alexander Yu. Sidorenko¹, Tatiana V. Sviridova², Yulia M. Kurban¹,
Corresponding Member Dmitry V. Sviridov²

¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

OBTAINING ALUMINOSILICATE NANOTUBES FROM NATURAL KAOLIN

Abstract. On the basis of natural kaolin from the “Dedovka” deposit (Gomel region), aluminosilicate nanotubes 800–1100 nm in length and 50–60 nm in diameter were obtained for the first time. The synthesis was carried out according to the developed method under relatively mild conditions at a temperature of 60–66 °C, atmospheric pressure, and a low (7.0 mL/g) amount of a reagent (methanol) required for their formation.

Keywords: kaolin, aluminosilicate nanotubes, intercalation, methanol

For citation. Agabekov V. E., Sidorenko A. Yu., Sviridova T. V., Kurban Yu. M., Sviridov D. V. Obtaining aluminosilicate nanotubes from natural kaolin. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 5, pp. 576–581 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581>

Введение. Известно, что природные алюмосиликатные нанотрубки (АНТ), в частности галлуазитовые, могут использоваться в качестве эффективных катализаторов, адсорбентов, носителей для биологически активных и защитных соединений и др. [1–3]. Например, кислотнo-модифицированный галлуазит является стереоселективным катализатором конденсации (–)-изопулегола с тиофен-2-карбальдегидом в октагидро-2*H*-хроменол, который обладает высокой анальгетической активностью [3].

Перспективным направлением является получение синтетических АНТ путем направленной деформации (скручивания) алюмосиликатных слоев каолина за счет его химической, термической и ультразвуковой обработки, что может быть проиллюстрировано на рис. 1 [4–7]. Так, последовательное введение (интеркаляция) молекул диметилсульфоксида (ДМСО), метанола (MeOH) и солей алкилтриметиламмония в слоистую структуру каолинита приводит к значительному увеличению расстояния и ослаблению водородных связей между его слоями [4–6]. Последующее нагревание и (или) воздействие ультразвуком на интеркалированный материал приводит к скручиванию алюмосиликатных слоев до достижения стабильной трубчатой формы [4–6].

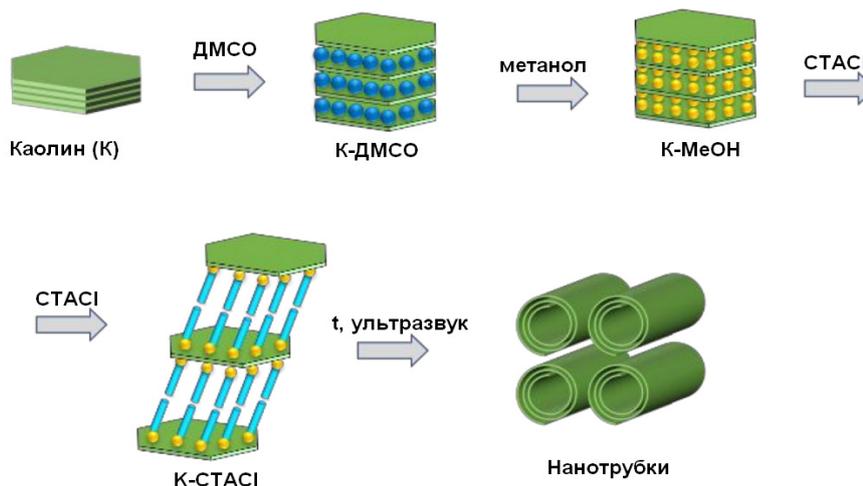


Рис. 1. Получение АНТ из каолина [7]

Fig. 1. Preparation of ANT from kaolin [7]

Согласно работе [4], алюмосиликатные нанотрубки получали обработкой каолиновой глины (Китай) ДМСО, затем МеОН и дальнейшим воздействием на нее метанольным раствором хлорида цетилтриметиламмония (СТАСІ) в течение 24 ч при температуре от 30 до 100 °С. Другой метод предполагает перемешивание МеОН-интеркалированной формы каолина в растворе СТАСІ при комнатной температуре в течение 72 ч с последующим воздействием ультразвуком [5].

Необходимо отметить, что продолжительность обработки метанолом (20 мл на 1 г глины) составляет 7 дней [4], тогда как согласно [5] для получения из ДМСО-формы МеОН-формы каолина требуется 10 дней, а количество используемого метанола равно 200 мл/г ввиду необходимости его десятикратной замены на свежий.

Продолжительность обработки каолина метанолом может быть уменьшена до 12 ч используя экстрактор Сокслета, за счет отсутствия потребности в периодической замене метанола, при этом количество этого реагента составляет 20 мл/г [8]. Последующее воздействие СТАСІ на метанольную форму глины проводили в автоклаве при 120 °С в течение 24 ч, что приводило к образованию нанотрубок длиной около 2000 нм.

Физико-химические свойства глин Беларуси и методы их модификации для получения адсорбентов и катализаторов широко изучены в работах академика В. С. Комарова [9–11]. Насколько нам известно, возможность получения АНТ из отечественных каолиновых глин не изучалась. Более того, для синтеза алюмосиликатных нанотрубок требуется использование высоких температур, давления [8] и большого количества реагента (метанол) [4; 5]. Поэтому разработка методов их получения в мягких условиях представляется весьма перспективной.

На территории Беларуси расположены два наиболее крупных месторождения каолиновых глин: «Ситница» (Лунинецкий р-н, Брестская обл.) и «Дедовка» (Житковичский р-н, Гомельская обл.), содержание каолинита в которых практически одинаково [12].

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья использована обогащенная глина месторождения «Дедовка», содержащая не менее 80 % каолинита, которая была любезно предоставлена канд. техн. наук Р. Ю. Поповым (БГТУ). Для удаления примесей каолин дополнительно промывали соляной кислотой. В трехгорлую колбу помещали 30,0 г глины, 150 мл 5,0 %-ного водного раствора HCl, нагревали до 80 °С и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Затем кислоту сливали, а осадок промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl⁻ в промывной жидкости, сушили 3 ч при 105 °С и фракционировали (100 мкм). Полученный материал согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (JEOL JSM-6000Plus) имеет следующий состав (мас. %): Al₂O₃ (39,7), SiO₂ (49,6), FeO (2,0), K₂O (3,3) и TiO₂ (0,9). Для сравнения использовали коммерческий каолин (Merck, Германия), содержащий (мас. %) Al₂O₃ (40,6), SiO₂ (56,0), FeO (0,6), Na₂O (0,8), K₂O (1,2), MgO (0,3), CaO (0,1) и TiO₂ (0,5). Отметим, что химический состав использованных глин примерно одинаков.

Для синтеза алюмосиликатных нанотрубок разработана следующая методика. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром вносили 10 г каолина, 60 мл ДМСО и 10 мл дистиллированной воды. Содержимое нагревали до 90 °С и перемешивали при этой температуре в течение 6 ч. Затем твердую фазу отделяли на фильтре и сушили 3 ч при 60 °С. В результате получили 11,6 г ДМСО-формы каолина.

Навеску полученного порошка (5,0 г) в гильзе из фильтровальной бумаги помещали в аппарат Сокслета, в куб которого приливали 35,0 мл метанола (из расчета 7,0 мл/г) и проводили обработку в течение 12 ч при продолжительности одного цикла экстракции 15–20 мин. Полученный MeOH-каолин сушили 24 ч при комнатной температуре, его масса составила 3,8 г.

Обработанную метанолом глину переносили в трехгорлую колбу, приливали 100 мл одномолярного раствора СТАС1 в MeOH, нагревали до 66 °С и перемешивали при этой температуре 24 ч, используя магнитную мешалку. Затем колбу с содержимым помещали в ультразвуковую ванну ПСБ–Галс 2835-05 и продолжали обработку в течение 48 ч при 60 °С.

После воздействия ультразвуком твердую фазу отделяли на центрифуге HERMLE Z-36 (6000 об/мин), четыре раза промывали горячим этанолом, сушили при 150 °С в течение 3 ч и затем фракционировали (100 мкм). Часть глины отбирали до ультразвуковой обработки и подвергали отмывке и сушке по аналогичной процедуре.

ИК-фурье спектры образцов записывали в области 4000–400 см⁻¹ на спектрометре Bruker Tensor 27. Образцы для анализа готовили прессованием 2,0 мг образца с 400 мг KBr. Изображения образцов исходных глин и полученных нанотрубок получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO 906E. Образцы предварительно были диспергированы ультразвуковой обработкой в водно-этанольной смеси (3 : 1), нанесены на сетки и закреплены напылением углеродной пленки.

Результаты и их обсуждение. На ИК-спектре исходного каолинита (рис. 2, кривая 1) наблюдается интенсивное поглощение в области 1000–1200 см⁻¹, с полосами при 1101, 1034 и 1009 см⁻¹, которые соответствуют валентными колебаниями Si–O связей в его каркасе [5; 12]. Набор линий в области 600–400 см⁻¹ связан с деформационными Si–O колебаниями, среди которых пики при

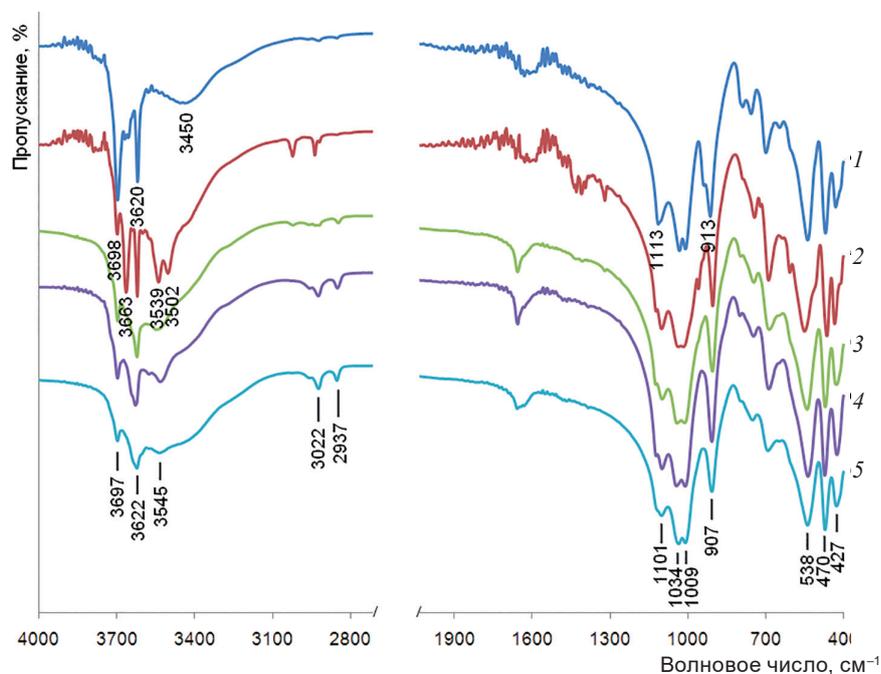


Рис. 2. ИК-спектры каолина месторождения «Дедовка»: промытого 5,0 %-ной HCl (1); обработанного ДМСО (2); MeOH (3); СТАС1 (4) и СТАС1 + ультразвук (5)

Fig. 2. IR spectra of kaolin from the “Dedovka” deposit: washed with 5.0 % HCl (1); treated with DMSO (2); MeOH (3); CTACl (4) and CTACl + ultrasound (5)

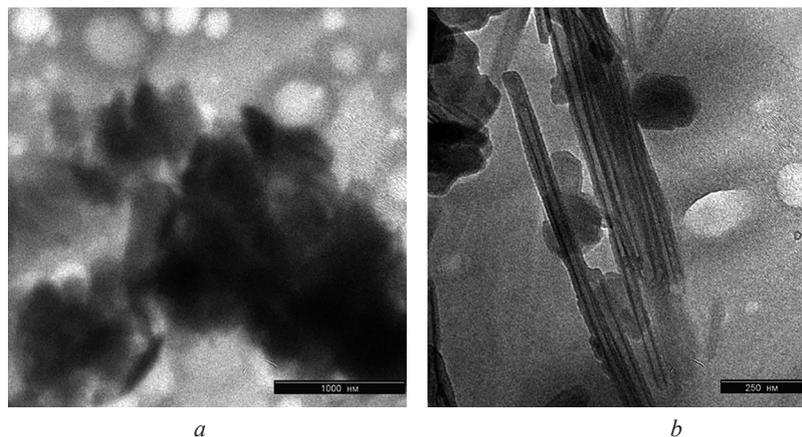


Рис. 3. ПЭМ-изображения каолина месторождения «Дедовка» (а) и полученных из него нанотрубок (b)

Fig. 3. TEM images of kaolin from the “Dedovka” deposit (a) and nanotubes obtained from it (b)

538 и 470 cm^{-1} относятся к фрагментам Si–O–Al и Si–O–Si соответственно [5; 12]. Полоса поглощения (ПП) при 913 cm^{-1} обусловлена колебаниями Al–OH групп [12].

В области 3700–3500 cm^{-1} наблюдаются ПП при 3620 и 3698 cm^{-1} , которые характерны для валентных колебаний структурных –OH групп, причем последний пик связан с колебаниями гидроксильных, прилегающих к поверхности октаэдрических (Al–O) слоев каолинита и способных образовывать водородные связи с тетраэдрическими (Si–O) слоями [6; 12]. Широкая полоса при 3450 cm^{-1} обусловлена присутствием на поверхности глины адсорбированных молекул воды [12].

Обработка глины ДМСО приводит к появлению на ее ИК-спектре дополнительных ПП при 3663, 3539 и 3502 cm^{-1} , а полоса при 3698 cm^{-1} резко уменьшается по интенсивности (рис. 2, кривая 2). Это четко указывает на внедрение ДМСО в слоистую структуру каолинита и образование водородных связей между прилегающими к поверхности группами Al–OH и фрагментами S=O [6; 8]. Пики при 3022 и 2937 cm^{-1} характеризуют валентные колебания –CH₃ [8], что также подтверждает присутствие этого реагента в глине.

После экстракции ДМСО-формы каолина метанолом в аппарате Сокслета на ИК-спектре (рис. 2, кривая 3) наблюдается исчезновение характерных для диметилсульфоксида ПП при 3502 и 3663 cm^{-1} , а обе полосы при 3697 и 3620 cm^{-1} становятся низкими интенсивностями, что связано с образованием фрагментов Al–O–Me [8]. Пик при 3539 cm^{-1} (рис. 2, кривая 2) смещается к 3532 cm^{-1} и отражает наличие водородной связи между метанолом и Al–OH [8].

Последующая термическая и ультразвуковая обработка MeOH-формы глины раствором STACl не вызывает существенных изменений на его спектрах (рис. 2, кривые 4, 5). Отметим, что данный вид ИК-спектров характерен для АНТ, синтезированных на основе каолина [6; 8].

Действительно, на изображениях ПЭМ материала, полученного путем последовательной обработки глины месторождения «Дедовка» ДМСО, метанолом и раствором STACl наблюдаются алюмосиликатные нанотрубки длиной 800–1100 нм и внешним диаметром 50–60 нм (рис. 3). Дальнейшее ультразвуковое воздействие на глину в растворе STACl не приводило к изменению формы и размеров АНТ (рис. 4). При использовании в качестве исходного сырья коммерческого ка-

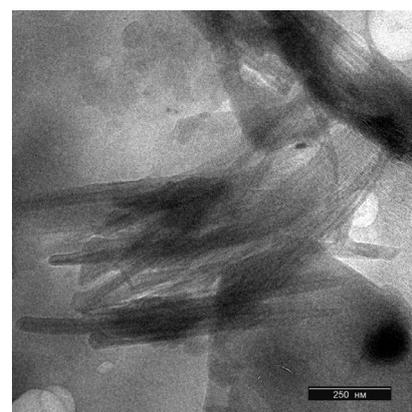


Рис. 4. ПЭМ-изображения каолина, полученного из месторождения «Дедовка», используя дополнительную ультразвуковую обработку

Fig. 4. TEM images obtained from the kaolin deposit “Dedovka” using additional ultrasonic treatment

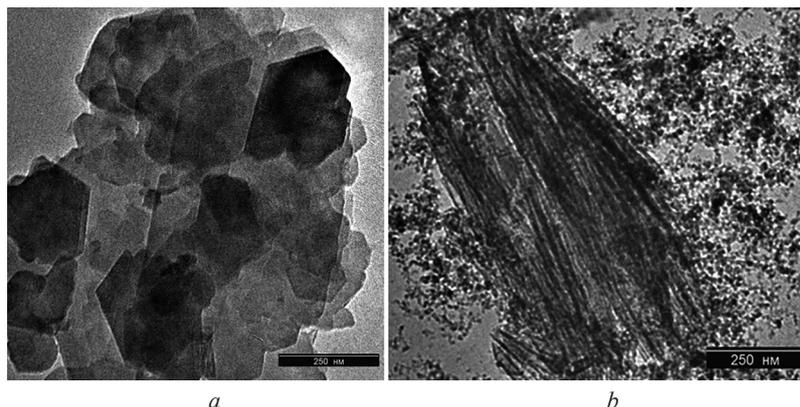


Рис. 5. ПЭМ-изображения коммерческого (Merck) каолина (*a*) и полученных из него нанотрубок (*b*)

Fig. 5. TEM images of commercial (Merck) kaolin (*a*) and nanotubes obtained from it (*b*)

олина (Merck, Германия) полученный материал также содержал нанотрубки длиной 1000–1200 нм и диаметром 40–50 нм (рис. 5).

Заключение. Путем последовательной обработки каолина месторождения «Дедовка» (Беларусь) диметилсульфоксидом, метанолом и раствором хлорида цетилтриметиламмония получены алюмосиликатные нанотрубки длиной 800–1100 нм и диаметром 50–60 нм. Разработанная методика отличается относительно мягкими условиями синтеза (обработка СТАСІ при 60–66 °С, атмосферное давление) и меньшим количеством (7,0 мл/г) необходимого для их формирования реагента (метанол).

Список использованных источников

1. Massaro, M. Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals / M. Massaro, R. Noto, S. Riela // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, N 20. – Art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>
2. Mahajan, A. Halloysite nanotubes based heterogeneous solid acid catalysts / A. Mahajan, P. Gupta // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, N 30. – P. 12897–12908. <https://doi.org/10.1039/d0nj02846k>
3. Highly selective Prins reaction over acid-modified halloysite nanotubes for synthesis of isopulegol-derived 2H-chromene compounds / A. Yu. Sidorenko [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 374. – P. 360–377. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.009>
4. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation / P. Yuan [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol. 83–84. – P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>
5. A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes / X. Li [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 168. – P. 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.014>
6. Liu, Q. Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls / Q. Liu, X. Li, H. Cheng // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 124–125. – P. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015>
7. An efficient method to prepare aluminosilicate nanoscrolls under mild conditions / S. Zhang [et al.] // *ChemComm*. – 2021. – Vol. 57, N 6. – P. 789–792. <https://doi.org/10.1039/d0cc07291e>
8. Qu, H. Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor / H. Qu, S. He, H. Su // *Scientific reports*. – 2019. – Vol. 9, N 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>
9. Комаров, В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В. С. Комаров. – Минск, 1970. – 318 с.
10. Комаров, В. С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск, 2003. – 276 с.
11. Комаров, В. С. Адсорбенты: получение, структура, свойства / В. С. Комаров, А. И. Ратько. – Минск, 2009. – 256 с.
12. Дятлова, Е. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Н. М. Бобкова // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 96–102. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-96-102>

References

1. Massaro M., Noto R., Riela S. Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 20, art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>
2. Mahajan A., Gupta P. Halloysite nanotubes based heterogeneous solid acid catalysts. *New Journal of Chemistry*, 2020, vol. 44, no. 30, pp. 12897–12908. <https://doi.org/10.1039/d0nj02846k>
3. Sidorenko A. Yu., Kravtsova A. V., Aho A., Heinmaa I., Warna J., Pazniak H., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Murzin D. Yu., Agabekov V. E. Highly selective Prins reaction over acid-modified halloysite nanotubes for synthesis of

isopulegol-derived 2H-chromene compounds. *Journal of Catalysis*, 2019, vol. 374, pp. 360–377. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.009>

4. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Yan W., Liu D., Liu Z. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 83–84, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>

5. Li X., Wang D., Liu Q., Komarneni S. A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 168, pp. 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.014>

6. Liu Q., Li X., Cheng H. Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124–125, pp. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015>

7. Zhang S., Liu Q., Yang Y., Zhang H., Liu J., Zeng S., LaChance A. M., Barrett A. T., Sun L. An efficient method to prepare aluminosilicate nanoscrolls under mild conditions. *Chemical Communications*, 2021, vol. 57, no. 6, pp. 789–792. <https://doi.org/10.1039/d0cc07291e>

8. Qu H., He S., Su H. Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor. *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>

9. Komarov V. S. *Adsorption-structural, physicochemical and catalytic properties of clays of Belarus*. Minsk, 1970. 318 p. (in Russian).

10. Komarov V. S. *Synthesis and regulation of the porous structure of adsorbents*. Minsk, 2003. 276 p. (in Russian).

11. Komarov V. S., Ratko A. I. *Adsorbents: obtaining, structure, properties*. Minsk, 2009. 256 p. (in Russian).

12. Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Bobkova N. M. Investigation of structural features of natural and enriched kaolins of the Republic of Belarus by IR-spectroscopy. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 96–102 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-96-102>

Информация об авторах

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by.

Сидоренко Александр Юрьевич – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sidorenko@ichnm.by.

Свиридова Татьяна Викторовна – д-р хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsviridova75@gmail.com.

Курбан Юлия Михайловна – мл. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kurban@ichnm.by.

Свиридов Дмитрий Вадимович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, декан. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Sviridov@bsu.by.

Information about the authors

Agabekov Vladimir E. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by.

Sidorenko Alexander Yu. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sidorenko@ichnm.by.

Sviridova Tatiana V. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsviridova75@gmail.com.

Kurban Yulia M. – Junior researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurban@ichnm.by.

Sviridov Dmitry V. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Dean. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Sviridov@bsu.by.