

УДК 537.622:553.61

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

© 2022 г. О. В. Алексеева^а, М. Н. Шипко^{б, *}, Д. Н. Смирнова^а,
А. В. Носков^а, А. В. Агафонов^а, М. А. Степович^с

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия

^сКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия

*e-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 25.08.2021 г.

Методом химического соосаждения солей железа проведена модификация галлуазита наночастицами магнетита. Для характеристики поверхности и исследования физико-химических свойств полученного композита и его составляющих (галлуазита и магнетита) были использованы динамическое светорассеяние, электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская и ИК–спектроскопия, магнитные измерения. Данные энергодисперсионного анализа и рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о модификации галлуазита наночастицами магнетита, которая приводит к изменению дзета-потенциала и адсорбционной способности поверхности. При анализе ИК-спектров исследованных материалов выявлено, что при формировании композита наблюдаются сдвиги характеристических полос галлуазита и магнетита. Показано, что образцы композита галлуазит/магнетит характеризуются более высокими значениями напряженности поля эффективной анизотропии и коэрцитивной силы по сравнению с магнетитом.

Ключевые слова: галлуазит/магнетит, морфология поверхности, пористость, кристаллическая структура, инфракрасные спектры, намагниченность.

DOI: 10.31857/S1028096022030025

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению особенностей модификации поверхности нанотрубок галлуазита наночастицами металлов, полупроводников и диэлектриков связан с реализацией эффектов, используемых в различных отраслях промышленности, биотехнологии, медицине [1, 2]. Галлуазит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ относится к глинистым материалам. Его частицы могут принимать самые различные формы, но самой распространенной является трубчатая форма нанометровых размеров. Сворачивание материала в нанотрубки связано с несоответствием периодов решетки тетраэдрического слоя SiO_2 , который формирует внутреннюю, отрицательно заряженную поверхность трубки, и октаэдрического слоя Al_2O_3 , который образует внешнюю, положительно заряженную поверхность трубки.

Будучи альтернативой углеродных нанотрубок, композиты на основе галлуазита открывают новые перспективы в области информационных

и коммуникационных технологий. В частности, они могут быть использованы в устройствах магнитной записи, в составе “умных” покрытий, обеспечивающих электромагнитную “экранировку” технических устройств”. Согласно экспериментальным данным, взаимодействие наночастиц оксидов железа с поверхностями нанотрубок галлуазита, отличающихся химическими свойствами и структурой, обеспечивает реализацию конфигураций и структур, не встречающихся в свободном состоянии, а также эффектов, связанных с поверхностным плазмонным резонансом, гигантским комбинационным рассеянием [3, 4] и аномальной анизотропией, обеспечивающей усиление градиентов локальных электрических полей. Среди оксидов металлов, способных в результате модификации поверхности галлуазита обеспечить ему уникальные свойства, особое место занимают оксиды железа и прежде всего магнетит Fe_3O_4 [5, 6].

В зависимости от особенностей чередования слоев ионов железа в структуре магнетита возможны три его полиморфные модификации, две из которых в свободном состоянии устойчивы в различных температурных интервалах. Наличие гетеровалентных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в его составе обеспечивает высокую чувствительность к воздействию внешних факторов: электромагнитных полей, температур, деформаций, состояния газовой среды. Это позволило создать на основе магнетита материалы, используемые в качестве сорбентов, биосенсоров, катализаторов, качество которых определяется особенностями поверхностных состояний композитов [7–9].

Осаждение на поверхности нанотрубок галлуазита частиц магнетита может способствовать изменению симметрии кристаллической структуры приповерхностного слоя как галлуазита, так и магнетита. Изменение симметрии структуры прилегающих слоев может стать причиной появления анизотропии обменных взаимодействий внутри тонкого слоя магнетита с одной стороны и возникновению специфических эффектов в слое галлуазита с другой. Поэтому следует ожидать проявления аномалий в поведении термодинамических свойств композита галлуазит/магнетит.

Целью настоящей работы было получение нанокompозита галлуазит/магнетит, исследование морфологии его поверхности и особенностей физико-химических свойств, связанных с ее модификацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны порошки галлуазита (Sigma-Aldrich, США), магнетита и композиционный материал галлуазит/магнетит, полученный методом химического соосаждения солей железа на поверхности и в порах галлуазита.

Первоначально порошок галлуазита сушили при $120^{\circ}C$ для удаления адсорбированной воды. Затем 6.002 г галлуазита были диспергированы в 100 мл водного раствора, содержащего 1.004 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 0.5 г $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, в условиях интенсивного перемешивания и обработки ультразвуком в течение 4 ч. После этого для осаждения частиц Fe_3O_4 к смеси по каплям добавляли 12 мл водного раствора аммиака. Затем с помощью постоянного магнита отделяли магнетизированный галлуазит, трижды промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили в вакууме при $70^{\circ}C$ в течение 24 ч. Полученный композит представлял собой темно-коричневый порошок. Магнетит был синтезирован аналогичным образом путем смешивания соответствующих реагентов без галлуазита.

Размер частиц галлуазита, магнетита и композита галлуазит/магнетит оценивали методом лазерной дифракции с использованием анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

С помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega 3 SBH (TESCAN, Чехия) были получены изображения поверхности материалов, а также информация об элементном составе приповерхностных слоев. Для регистрации энергодисперсионных спектров образцы были покрыты слоем углерода толщиной 1 нм.

Кристаллическую структуру порошков галлуазита, магнетита и галлуазит/магнетита исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в области дальних углов на дифрактометре ДРОН-3М (Россия) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Для идентификации пиков были использованы кристаллографические базы данных для галлуазита и магнетита. Размер кристаллита определяли методом Шеррера, а межплоскостное расстояние рассчитывали по формуле Брэгга [10].

Распределение ионов железа по кристаллографическим позициям и их валентное состояние в магнетите и композите галлуазит/магнетит определяли методом мессбауэровской спектроскопии на установке MS-1104 EM с автоматической обработкой ЯГР-спектров (ЯГР – ядерный гамма-резонанс) по программе Univem MS. Источником γ -лучей служил изотоп Co^{57} в матрице хрома, активностью 15 мКи и шириной линии поглощения 0.24 мм/с.

ИК-спектры порошков галлуазита, магнетита и композита галлуазит/магнетит в виде таблеток с KBr регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000–400$ cm^{-1} на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, США).

Магнитные свойства образцов магнетита и композита галлуазит/магнетит измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 (Dexing Magnet Tech Co. Ltd, Китай) в магнитном поле напряженностью до 20 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ-изображения поверхностей галлуазита и композита галлуазит/магнетит приведены на рис. 1. Видно, что наночастицы галлуазита представляют собой трубки цилиндрической формы, а композит (рис. 1б) – агрегаты различной морфологии.

Распределения частиц по размерам бимодальные (рис. 2). Пики на дифференциальных кривых распределения частиц по размерам могут располагаться в трех областях: соответствующих радиусу частиц менее 100 нм, с радиусом в интервале 100–1000 нм и с радиусом более 1000 нм (табл. 1). Для галлуазита наблюдаются пики при 91 и 255 нм. Согласно [11], выявленная бимодальность связа-

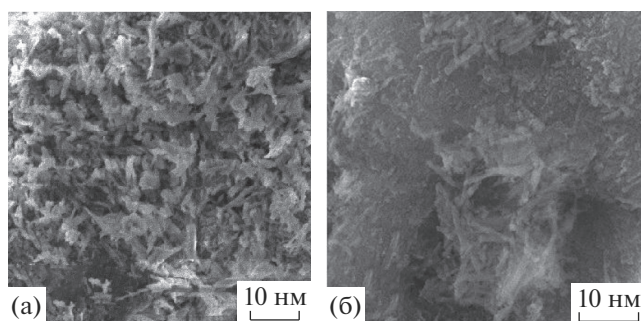


Рис. 1. РЭМ-изображения галлуазита (а) и композита галлуазит/магнетит (б).

на с агрегацией нанотрубок, что приводит к появлению значительного количества более крупных частиц. Распределение по размерам частиц композита имеет аналогичный вид. Однако, в отличие от галлуазита, площадь под кривой дифференциального распределения вблизи первого максимума намного меньше площади второго максимума.

В табл. 1 также представлены результаты электрокинетических измерений, которые характеризуют устойчивость водных суспензий исследованных материалов. Как видно, поверхность галлуазита имеет слабо отрицательный дзета-потенциал (-26.7 мВ). В результате модификации магнетитом наблюдается небольшое смещение этой величины в положительном направлении (от -26.7 до -25.3 мВ).

На рис. 3 представлены результаты энергодисперсионного анализа, которые иллюстрируют присутствие основных химических элементов на поверхности исследованных материалов. В энергодисперсионном спектре галлуазита (рис. 3а) наблюдаются пики кислорода, алюминия и кремния, тогда как в образце композита (рис. 3в) кроме этих элементов обнаружено железо, концентрация которого на рассмотренном участке поверхности составила около 15% (табл. 2). Наличие пиков углерода и хлора в спектрах связано с особенностями синтеза образцов и методики проведения анализа.

Результаты рентгеноструктурного анализа галлуазита, магнетита и композита галлуазит/магнетит представлены на рис. 4. На дифрактограмме галлуазита (рис. 4, кривая 1) присутствует рефлекс при $2\theta = 11.9^\circ$, соответствующий дифракционному максимуму первого порядка и базальному расстоянию $d_{001} = 0.743$ нм, которое близко к полученному в [12] (0.734 нм). Интенсивный рефлекс при $2\theta = 20.1^\circ$ указывает на трубчатую структуру галлуазита [2]. Пик при $2\theta = 24.9^\circ$ соответствует дифракционному максимуму второго порядка. Другие пики при 35.1° , 38.4° , 54.5° , 62.6° отвечают отражениям от кристаллографических

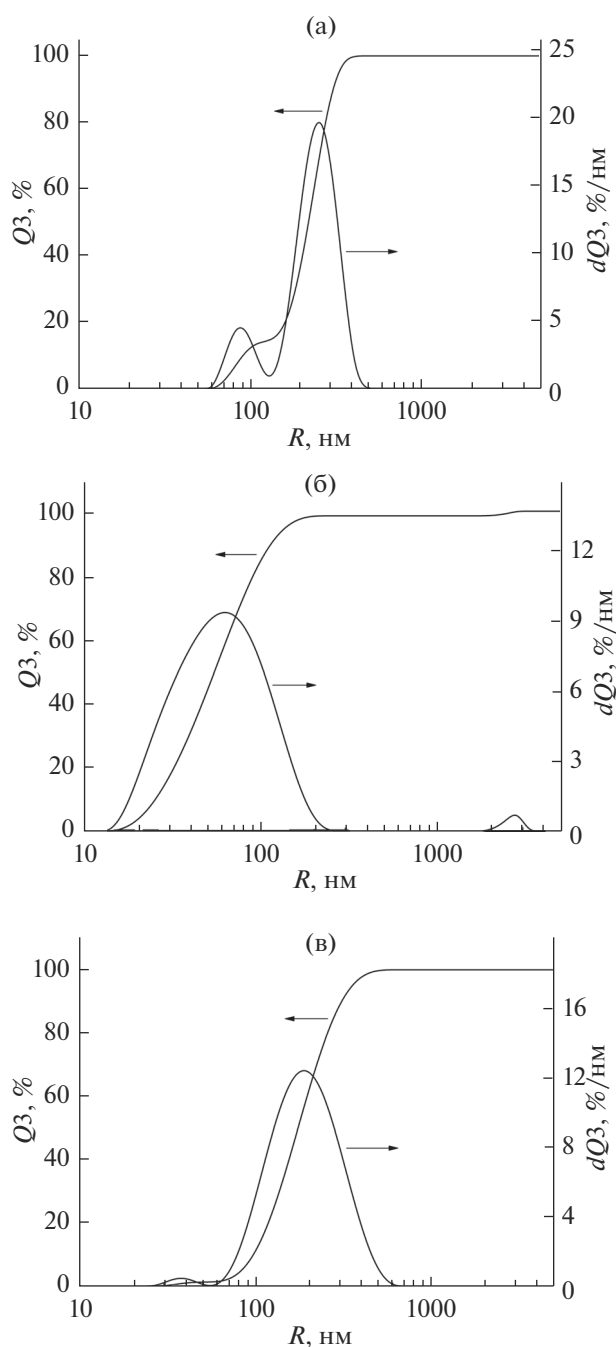


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам: а – галлуазит; б – магнетит; в – галлуазит/магнетит.

плоскостей (110), (003), (114), (300), что хорошо согласуется с литературными данными [13, 14]. Широкие рефлексы галлуазита, по-видимому, связаны с высокой дефектностью структуры и малым размером областей когерентного рассеяния.

Дифрактограмма магнетита (рис. 4, кривая 2) содержит рефлексы 220, 311, 400, 511, 440, наблюдаемые при $2\theta = 29.5^\circ$, 34.5° , 43.3° , 57.3° , 62.7° , ко-

Таблица 1. Количественные параметры распределения частиц по размерам в исследованных порошках

Параметр	Галлуазит	Магнетит	Галлуазит/магнетит
R_{m1} , нм (менее 100 нм)	91	67	38
R_{m2} , нм (100–1000 нм)	255	–	206
R_{m3} , нм (более 1000 нм)	–	2607	–
R_{av} , нм	392	54	168
R_{10} , нм	91	26	97
R_{50} , нм	221	54	173
R_{90} , нм	305	115	305
ξ , мВ	–26.7	+32.6	–25.3

Примечания: R_{m1} , R_{m2} и R_{m3} – первый, второй и третий максимумы распределений частиц по размерам; R_{av} – средний размер частиц; $R_{10,50,90}$ – размеры, соответствующие 10, 50 и 90 перцентиллям; ξ – дзета-потенциал.

торые могут быть отнесены к кристаллической фазе Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) [15]. Дифрактограмма синтезированного магнетита характерна для кубической гранцентрированной решетки Fe_3O_4 [5, 16]. Наиболее интенсивный дифракционный пик магнетита наблюдается при $2\theta = 34.5^\circ$, что отвечает положению основной линии фазы Fe_3O_4 . Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 12.06 нм.

Для композита галлуазит/магнетит, как видно из сопоставления дифрактограмм 2 и 3 (рис. 4), сохраняются характерные пики магнетита

220, 311, 440. Однако пики 400, 511 отсутствуют. Более того, уменьшается интенсивность и других пиков. При этом размеры кристаллитов увеличиваются от 12.06 до 15.24 нм. Основные рефлексы, отвечающие галлуазиту, также сохраняются. Полученные данные свидетельствуют о модификации поверхности галлуазита частицами магнетита. Однако, как показал анализ, наблюдаемые изменения картины рентгеновской дифракции для осажденных на поверхности галлуазита частиц магнетита указывают на трансформацию кристаллической структуры Fe_3O_4 . Это находится в соответствии с результатами ИК-спектроскопии.

ИК-спектры галлуазита, магнетита и композита представлены на рис. 5. В спектре галлуазита (рис. 5, кривая 1) наблюдаемые двойные пики при 3690 и 3630 см^{-1} связаны с валентными колебаниями групп Al–OH. Полоса с максимумом при 1630 см^{-1} может быть приписана деформационным колебаниям адсорбированных молекул

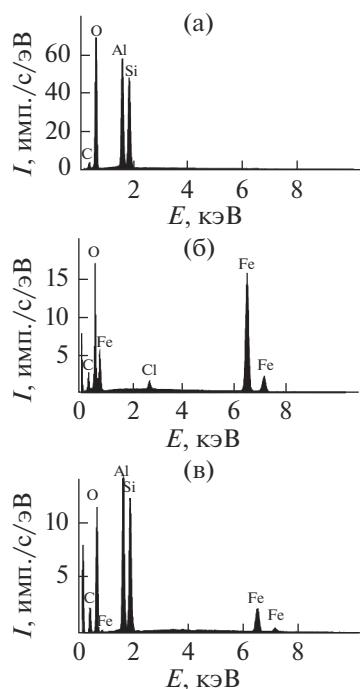


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности галлуазита (а), магнетита (б) и композита галлуазит/магнетит (в).

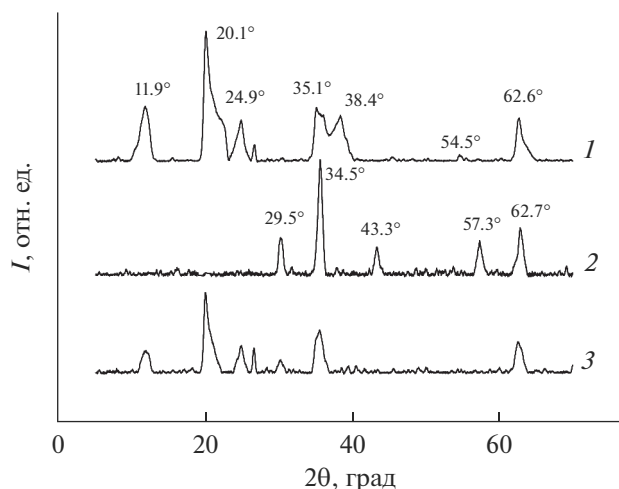


Рис. 4. Дифрактограммы образцов галлуазит (1), магнетит (2) и композита галлуазит/магнетит (3).

Таблица 2. Результаты энергодисперсионного анализа исследуемых порошков

Элемент	Элементный состав порошка, %		
	Галлуазит	Магнетит	Галлуазит/магнетит
O	86.2	32.4	44.4
Al	7.1	—	20.8
Si	6.7	—	20.1
Fe	—	67.6	14.7

воды. Полоса с максимумом при 1030 см^{-1} может быть отнесена к группам Si–O. Пик при 908 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей Al–OH в галлуазите. Полосы с максимумами при 532 и 465 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям групп Al–O–Si и Si–O–Si соответственно [6].

В спектре магнетита (рис. 5, кривая 2) наблюдаются пики при 465 и 534 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей Fe–O–Fe для октаэдрических (FeO_6) и тетраэдрических (FeO_4) групп. Пики поглощения в области 3700 – 3610 и 1640 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям функциональных групп OH и деформационным колебаниям молекул воды [17, 18].

При модификации поверхности галлуазита частицами магнетита изменяются положения и интенсивности полос как галлуазита, так и магнетита (рис. 5, кривая 3). Наиболее заметные изменения наблюдаются в полосе 3500 – 3700 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям групп Al–OH в галлуазите, а также в полосе 530 – 400 см^{-1} , характерной для магнетита. Аномальное увеличение интенсивности в интервале 530 – 400 см^{-1} можно связать с образованием химических связей между кислородсодержащими группами магнетита и Al–OH-группами галлуазита. Более того, такое увеличение связано с перекрытием полос, соответствующих колебаниям групп Al–O–Si галлуазита (532 см^{-1}) и группы FeO_6 магнетита (534 см^{-1}). Однако сдвиг этих полос в длинноволновую область спектра свидетельствует об изменении фононного спектра поверхности галлуазита, вызванного в результате ее модификации магнетитом.

Наблюдаемые отличия ИК-спектров магнетита и композита галлуазит/магнетит коррелируют с результатами мессбауэровских исследований. Обработка мессбауэровских спектров магнетита позволила выделить пять картин сверхтонкого расщепления энергетических уровней ядер Fe^{57} , ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , центрирующих октаэдры FeO_6 и тетраэдры FeO_4 . Спектры магнетита и композита галлуазит/магнетит соответствуют известным спектрам магнетита [17, 19] и потому здесь не

приводятся. Появление неэквивалентных позиций ионов железа, центрирующих октаэдры, обусловлено наличием катионных вакансий, расположенных в приповерхностном слое частиц. В случае композита галлуазит/магнетит мессбауэровский спектр ядер Fe^{57} не регистрировался ввиду малой вероятности резонансного поглощения γ -лучей. Это возможно вследствие большой амплитуды тепловых колебаний ядер ионов железа. Действительно, вероятность эффекта Мессбауэра – это интегральная характеристика фононного спектра композита, относящегося к локальным участкам материала и зависящего от среднеквадратичных тепловых смещений ионов железа [19]. Учитывая, что среднеквадратичные смещения ионов $\text{Fe}^{3+(2+)}$ из положения равновесия связаны с силовыми постоянными, можно предположить, что амплитуда колебаний ионов железа в плоскости, параллельной поверхности галлуазита, лимитирует малую величину вероятности эффекта Мессбауэра. В таком случае наблюдаемая анизотропия силовых постоянных может быть связана с понижением симметрии кристаллической структуры магнетита и, как следствие, с уменьшением частоты электронного обмена между гетеровалентными ионами Fe^{2+} и

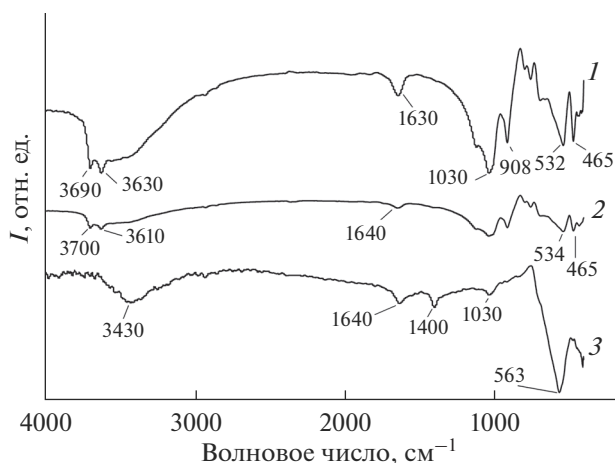


Рис. 5. ИК-спектры галлуазита (1), магнетита (2) и композита галлуазит/магнетит (3). Цифрами обозначены положения максимумов полос поглощения.

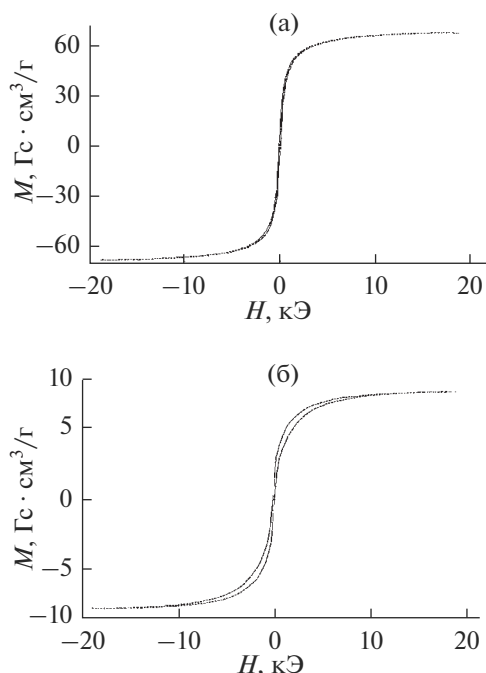


Рис. 6. Зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для порошков магнетита (а) и галлуазита/магнетита (б).

Fe^{3+} . Такие изменения в структуре приповерхностного слоя композита сказываются на физико-химических свойствах (магнитных и адсорбционных) композита.

Для порошка синтезированного магнетита наблюдается нормальная петля магнитного гистерезиса, параметры которой близки к параметрам кристаллического магнетита (рис. 6а). Величины намагниченности были определены на вибрационном магнитометре VSM-250 в единицах измерения системы СГС ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$). Значения структурно-чувствительных параметров (табл. 3) представлены после пересчета на соответствующие единицы измерения в системе СИ.

Петля магнитного гистерезиса для галлуазита/магнетита (рис. 6б) обладает специфической особенностью при полях перемагничивания, превышающих 4 кЭ (присутствует «аппендикс»), т.е. наблюдается смещение петли в одну и другую сторону вдоль оси H . Это характерная черта материалов, обладающих выраженной обменной анизотропией. Такая анизотропия может возникнуть

вследствие изменения геометрии кристаллической структуры переходного слоя между магнетитом и галлуазитом, непостоянства его состава [20]. Действительно, при формировании такого слоя возможно образование групп катионов $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{вакансия}$. В результате, кроме одноосной анизотропии и индуцированной поверхностью галлуазита анизотропии, проявляется обменная (однонаправленная) анизотропия. Такая анизотропия замораживает спиновые моменты ионов железа под действием магнитного поля в энергетически выгодном положении, если говорить о локальной симметрии решетки композита. Это положение сохраняется вблизи границы раздела магнетита и галлуазита при изменении величины и направления напряженности магнитного поля. Такая анизотропия может быть одной из причин повышения поля анизотропии и коэрцитивной силы (табл. 3).

Наблюдаемая особенность свойственна магнитным материалам с высокой концентрацией дефектов. Такими дефектами могут выступать кислородные вакансии или ионы алюминия (локальные участки алюмо-магнетита). В результате в процессе перемагничивания стенкам магнитных доменов затруднительно преодолеть препятствия, так как каждый дефект или локальная неоднородность по составу задерживает участок полосового домена.

Для выяснения причины, обуславливающей специфику петли, был проведен сравнительный анализ магнитных свойств образцов (табл. 3). Как видно, образцы магнетита и композита существенно различаются значениями магнитных структурно-чувствительных параметров: удельной намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c , поля эффективной магнитной анизотропии H_k , площади петли гистерезиса S_p . Принимая во внимание тот факт, что все параметры связаны с уровнем нестехиометрии, с замещениями части ионов железа другими ионами, с локальными искажениями кристаллической структуры, можно предположить следующее: более высокие значения коэрцитивной силы и более низкие значения удельной намагниченности насыщения, выявленные для композита, обусловлены частичным замещением ионов железа ионами алюминия. Локализация ионов алюминия в узлах решетки шпинели в октаэдрическом окружении ионами кислорода обеспечивает зна-

Таблица 3. Магнитные свойства магнетита и композита галлуазит/магнетит

Образец	Эффективная анизотропия, А/м	Намагниченность насыщения, $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила, А/м	Площадь петли, $\text{А}^2 \cdot \text{м}/\text{кг}$
Магнетит	3391	67.2	5100	1.9
Галлуазит/магнетит	5176	8.93	7300	0.2

чительное снижение величины M_s и вызывает локальные искажения кислородных полиэдров. Этот факт находится в соответствии с более высокими значениями поля эффективной анизотропии H_k для образца галлуазита/магнетита в сравнении с магнетитом.

Повышенные значения напряженности поля анизотропии могут быть индуцированы ионами Fe^{2+} с высокой энергией спин-орбитальной связи, которые появляются в результате нарушения сверхобмена электронами между ионами двух- и трехвалентного железа, центрирующими кислородные октаэдры, при замещении части ионов железа ионами алюминия, что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований. Действительно, нарушение сверхобмена для части ионов железа способствует локальной деформации решетки Fe_3O_4 и ее трансформации в низкотемпературную модификацию магнетита. Этим объясняется увеличение напряженности поля анизотропии и отсутствие отдельных рефлексов на дифрактограммах.

Изменение структуры приповерхностного слоя галлуазита в результате модификации поверхности нанотрубок магнетита сказывается на ее дзета-потенциале и сорбционных характеристиках. Вид изотерм адсорбции характерен для твердых тел, имеющих мезопоры, по классификации Дубинина [21]. Модификация поверхности галлуазита приводит к незначительному снижению площади удельной поверхности пор от 57.389 до 53.198 m^2/g . Адсорбционная способность поверхности композита уменьшается от 110 до 75 cm^3/g , что коррелирует с вышеупомянутым уменьшением отрицательного дзета-потенциала (от -26.7 до -25.3 мВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы композиционные материалы галлуазит/магнетит и исследованы их структура, поверхностная морфология и физико-химические свойства. Методом динамического светорассеяния установлено, что частицы галлуазита, магнетита и композита галлуазит/магнетит характеризуются бимодальным распределением по размерам. При модификации галлуазита наночастицами магнетита наблюдается изменение дзета-потенциала поверхности от -26.7 до -25.3 мВ. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о трансформации кристаллической структуры Fe_3O_4 в составе композита, что проявляется в увеличении размеров кристаллитов от 12.06 до 15.24 нм. По данным мессбауэровской спектроскопии в случае магнетита наблюдаются пять неэквивалентных положений ионов железа, обусловленных вакансиями. В случае синтезированного композиционного матери-

ала галлуазит/магнетит этот эффект не наблюдается: малая вероятность эффекта Мессбауэра не позволила регистрировать резонансное поглощение гамма-лучей ввиду большой амплитуды тепловых колебаний ядер Fe^{57} . В результате проведенных исследований магнитных свойств образцов галлуазита/магнетита определены структурно-чувствительные параметры: напряженность поля эффективной анизотропии (5176 А/м) и коэрцитивная сила (7300 А/м), которые превышают соответствующие значения для магнетита и свидетельствуют о другой структурной модификации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований” при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lvov Y., Aerov A., Fakhrullin R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. № 1. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.006>
2. Tazaki K. // Clay. Clay Miner. 2005. V. 53. P. 224. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530303>
3. Гончар К.А., Кондакова А.В., Subhra Yana, Тимошенкова В.Ю. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 3. С. 585.
4. Vasiliev A.N., Shvanskaya L.V., Volkova O.S., Koshchelev A.V. // Mater. Charact. 2017. V. 129. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.028>
5. Dong L., Li M., Zhang S., Si X., Bai Y., Zhang C. // Desalination. 2020. V. 476. P. 114227. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114227>
6. Lia L., Wanga F., Lva Y., Liua J., Zhanga D., Shao Z. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 161. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.002>
7. Abdullah N.H., Shameli K., Abdullah E.C., Abdullah L.C. // Composites. B. 2019. V. 162. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>
8. Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth F. // Ang. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 1222. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
9. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V. // Clay. Clay Miner. 2019. V. 67. № 6. P. 471. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00037-w>
10. Guinier A. X-Ray Diffraction in Crystal, Imperfect Crystal, and Amorphous Bodies. Dover Publication, 1994. 378 p.
11. Lvov Y., Abdullayev E. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 1690. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009>
12. Zhang Y., Li Y., Zhang Y., Ding D., Wang L., Liu M., Zhang F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2429. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7354-0>

13. Zhang Y., Bai L., Cheng C., Zhou Q., Zhang Z., Wu Y., Zhang H. // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 182. P. 105259. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105259>
14. Tian X., Wang W., Tian N., Zhou C., Yang C., Komarneri S. // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 309. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.081>
15. Zhong S., Zhou C., Zhang X., Zhou H., Li H., Zhu X., Wang Y. // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 276. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013>
16. Lopez J., González L.F., Bonilla F.A., Zambrano G., Gómez M.E. // *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 2010. V. 30. P. 60.
17. Степович М.А., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. // *Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2017. № 2. С. 32. <https://doi.org/10.7868/S020735281701019X>
18. Lu J., Yuan Z., Guo X., Tong Z., Li L. // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2019. V. 26. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1704-1>
19. Степович М.А., Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 8. С. 1152. <https://doi.org/10.7868/S0367676517080282>
20. Koshelev A.V., Zvereva E.A., Chareev D.A., Volkova O.S., Yumazalova A., Laufek F., Kovalchuk E.V., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Vasiliev A.N. // *Phys. Chem. Miner.* V. 43. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0772-7>
21. Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Агафонов А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 5. С. 505. <https://doi.org/10.7868/S004418561605003X>

Modification of the Surface and Physical and Chemical Properties of Aluminosilicate Halloysite Nanotubes with Magnetite Nanoparticles

O. V. Alekseeva¹, M. N. Shipko^{2,*}, D. N. Smirnova¹, A. V. Noskov¹, A. V. Agafonov¹, M. A. Stepovich³

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, 153045 Russia*

²*Lenin Ivanovo State University of Power Engineering, Ivanovo, 153003 Russia*

³*Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

*e-mail: michael-1946@mail.ru

Halloysite was modified with magnetite nanoparticles by the chemical precipitation of iron salts. To characterize the surface and study the physical and chemical properties of the resulting composite and its components (halloysite and magnetite), dynamic light scattering, electron microscopy, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray diffraction analysis, Mössbauer and IR spectroscopy, and magnetic measurements were used. Energy dispersive analysis data and X-ray diffraction patterns indicated the modification of halloysite by magnetite nanoparticles, which led to a change in the zeta potential and the adsorption capacity of the surface. When analyzing the IR spectra of the studied materials, it was revealed that, during the formation of the composite, shifts of the characteristic bands of halloysite and magnetite were observed. The samples of the halloysite/magnetite composite were shown to be characterized by higher values of the field strength of the effective anisotropy and coercive force compared to magnetite.

Keywords: halloysite/magnetite, surface morphology, porosity, crystal structure, infrared spectra, magnetization.