

**СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ НАНОСВИТКИ ГАЛЛУАЗИТА  
В КАЧЕСТВЕ СУПЕРКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1**

© А. А. Красилин<sup>1,2</sup>, Е. А. Страумал<sup>3</sup>, Л. Л. Юркова<sup>3</sup>, Е. К. Храпова<sup>2,4</sup>, М. В. Томкович<sup>2</sup>,  
И. Г. Шунина<sup>5</sup>, Л. П. Васильева<sup>5</sup>, С. А. Лермонтов<sup>3</sup>, В. К. Иванов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

<sup>3</sup> Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В. И. Ульянова (Ленина),  
197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

<sup>5</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1  
E-mail: [ikrasilin@mail.ioffe.ru](mailto:ikrasilin@mail.ioffe.ru)

Поступила в Редакцию 28 марта 2019 г.

После доработки 22 мая 2019 г.

Принята к публикации 27 июня 2019 г.

*Исследована возможность создания суперкислотных катализаторов на основе сульфатированных гидросиликатных наносвитков со структурой галлуазита минерального происхождения, а также каталитическая активность полученных материалов в модельной реакции олигомеризации гексена-1. Сульфатирование проводилось растворами серной кислоты в интервале концентраций 0.25–1 моль·л<sup>-1</sup>. С ростом концентрации кислоты количество кислотных центров на поверхности свитков уменьшается, что связано скорее всего с селективным растворением алюминий-кислородного слоя. Состав продуктов реакции при этом также изменяется, показывая рост содержания изомеров гексена-1 по сравнению с олигомерами. На нижней границе интервала концентраций удалось получить повышенное содержание тяжелых фракций в продуктах олигомеризации.*

Ключевые слова: галлуазит; катализ; суперкислоты; сульфатирование; олигомеризация

DOI: 10.1134/S004446181909010X

Нанотрубки и наносвитки природного и синтетического происхождения представляют значительный интерес как для фундаментальных исследований (развития теории дифракции [1, 2], представлений о

неоднородностях химического состава [3], расширения номенклатуры нанотубулярных соединений [4–8]), так и для различных приложений в качестве материалов электронной техники и энергетики [9–

11], армирующих составляющих композитов [12–16], адсорбентов [17–20], носителей для катализаторов [21–25], капсул для заполнения лекарственными средствами [26] и другими химическими соединениями [27, 28]. Для данных целей часто применяется минерал галлуазит, относящийся к классу слоистых гидросиликатов и имеющий общую химическую формулу  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . В силу размерного несоответствия между алюминий-кислородным и кремний-кислородным подслоями в слое галлуазита возникает изгибающий момент, способствующий его сворачиванию в многостенный свиток или трубку (рис. 1). Характерный внешний диаметр частиц составляет 50–100 нм, диаметр канала 10–30 нм [15, 29]. Данные значения определяются не только условиями формирования нанотубулярного кристалла, но также и размерным несоответствием между составляющими его подслоями [30–33], которое оказывает стабилизирующее действие на значения внутреннего и внешнего диаметров, ограничивая рост свитков в радиальном направлении. На их длину при этом такое ограничение не накладывается. Гидроксильные группы на поверхности галлуазита направлены преимущественно во внутренний канал.

В данной работе исследуется возможность создания суперкислотного катализатора на основе наносвитков галлуазита. Суперкислоты – это класс соединений, кислотность которых выше, чем у 100%-ной серной кислоты ( $H_0 \leq -11.99$ ). Твердые суперкислоты на основе оксидов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) с нанесенным на их поверхность сульфат-анионом являются одним из наиболее распространенных видов суперкислот из-за простого метода приготовления и довольно высокой кислотности [36, 37]. Суперкислотные катализаторы активно используются для производства биотоплив [38–42], а также в ряде других процессов органического синтеза [43, 44]. Среди них процесс олигомеризации алкенов [45–48] имеет большую практическую значимость для получения поверхностно-активных веществ, смазочных материалов и полимеров.

## Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался природный галлуазит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Sigma-Aldrich). Порошок галлуазита (1 г) обрабатывался водными растворами серной кислоты (20 мл) концентрацией 0.25, 0.5 и 1 моль·л<sup>-1</sup> при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 ч. Далее наносвитки отделяли от раствора фильтрованием и промывали дистиллированной водой. Очищенные частицы высушивали при температуре 150°C на воздухе.

При проведении испытаний катализатора в колбу с водяным охлаждением помещали навеску 300 мг предварительно прокаленного при 600°C в течение 2 ч катализатора и добавляли 3 мл сухого гексена-1. Каталитические превращения осуществлялись в следующих температурно-временных диапазонах: 1 ч при 25°C, 24 ч при 25°C, 1 ч при 40°C и 1 ч при 60°C. Степень конверсии гексена-1 определялась методом жидкостного ЯМР <sup>1</sup>H по уменьшению интенсивности пика, соответствующего концевой связи –C=C–. Спектры <sup>1</sup>H и ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  регистрировали на спектрометре Bruker DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта. Анализ продуктов олигомеризации гексена-1 проводили с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе Кристалл-5000 с программным обеспечением Хроматэк-аналитик (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия; капиллярная колонка марки Elite 5MS 30 м–0.25 мм–0.25 мкм; объем пробы 0.2 мкл).

Для определения фазового состава и возможных структурно-фазовых изменений, происходящих в образцах при обработке растворами серной кислоты, использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab SE с медным анодом ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$  нм). Съемку проводили в интервале углов  $2\theta$  5–80° с шагом 0.01°. Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Исследование валового элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном ми-

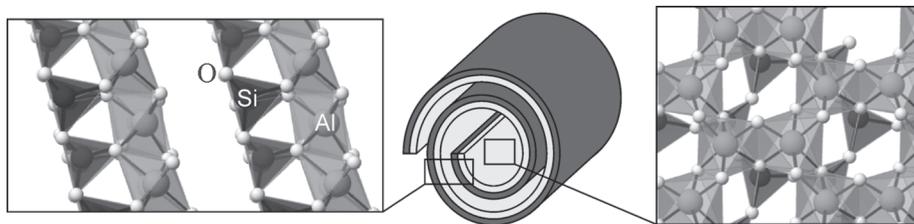


Рис. 1. Схематическое изображение и кристаллическая структура (визуализирована с помощью программы VESTA [34]) наносвитка галлуазита (по данным работы [35], водородные связи не показаны).

кроскопе FEI Quanta 200 с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором (РСМА) марки EDAX в режиме низкого вакуума без предварительного напыления проводящего слоя. Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40.

Удельную поверхность образцов методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) определяли с помощью низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020 в интервале давлений  $p/p_0 = 0.05\text{--}0.30$ . С целью удаления адсорбированной воды образцы предварительно выдерживались в вакууме при температуре  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Оценка функции кислотности по Гаммету ( $H_0$ ) осуществлялась визуально по изменению окраски индикаторов *m*-нитротолуола ( $H_0 = -11.99$ ) и 2,4-динитротолуола ( $H_0 = -13.75$ ). Индикаторы (0.2 мг) растворяли в предварительно очищенном хлористом сульфурале (2 мл), затем раствор добавляли к навеске (0.2 г) образца, предварительно прокаленного при  $600^\circ\text{C}$  и охлажденного до комнатной температуры в токе сухого воздуха. Полученную суспензию встряхивали и следили за переходом окраски порошка из белой в желтую.

Для определения типов кислотных центров, присутствующих на поверхности сульфатированных и прокаленных образцов, была проведена ИК-спектроскопия образцов, на поверхности которых был предварительно адсорбирован пиридин. ИК-спектры регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел  $1800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  (таблетки KBr, содержание образца  $0.25\text{--}0.5\text{ мас}\%$ ).

### Обсуждение результатов

Рентгеновские дифрактограммы образцов галлуазита до и после обработки серной кислотой приведены на рис. 2. Все образцы представляют собой преимущественно минерал галлуазит с примесью кварца, а также небольшого количества фазы, определить которую по одному дифракционному максимуму (отмечен звездочкой на рис. 2) не представляется возможным. Фаза галлуазита обладает широкими асимметричными дифракционными максимумами, типичными для подобных нанотубулярных структур [35]. Данные максимумы связаны с расстоянием между гидросиликатными слоями в структуре, и их асимметрия может говорить о различии этого расстояния в разных частицах или в пределах одной частицы. Помимо этого вклад в уширение пика могут вносить

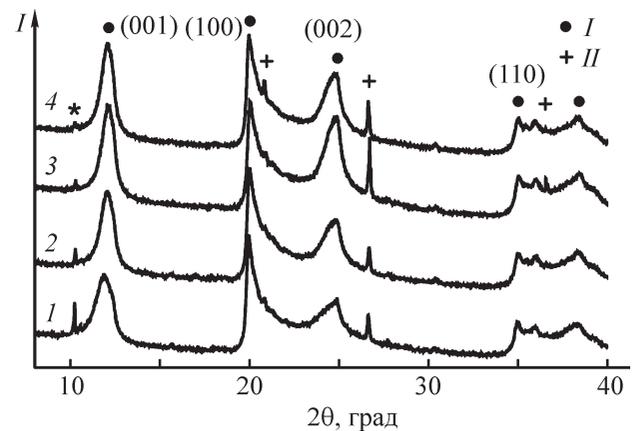


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов галлуазита до (I) и после обработки в 0.25 (2), 0.5 (3) и 1 М (4) растворах серной кислоты.

Фазовый состав: I — галлуазит (09-453), II — кварц (46-1045).

наиболее короткие, тонкие и слабо окристаллизованные наносвитки галлуазита. Обработка растворами серной кислоты не вносит качественных изменений в фазовый состав. Однако эта обработка приводит к повышению симметрии дифракционных максимумов галлуазита с индексами (001) и (002). Такое повышение симметрии может быть связано с тем, что слабо окристаллизованные и тонкие наносвитки в большей степени подвержены действию серной кислоты.

Электронные микрофотографии образцов, обработанных растворами серной кислоты, представлены на рис. 3. Во всех образцах наблюдаются преимущественно продолговатые частицы средним диаметром около 60 нм и длиной 700 нм, собранные в сфероподобные агрегаты. Возможные изменения морфологии, возникающие в результате обработки наносвитков растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выявить не удалось. Анализ элементного состава (табл. 1) показал, что во всех образцах содержание возможных примесей ниже предела обнаружения, а мольное отношение Al/Si соответствует стехиометрическому для формулы галлуазита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . После обработки серной кислотой во всех образцах зафиксировано присутствие серы в количестве, практически не зависящем от концентрации кислоты.

Удельная площадь поверхности образцов, определенная методом БЭТ, приведена в табл. 1. Ее значение изменяется слабо и достигает максимума при обработке 1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Увеличение удельной площади поверхности вызвано селективным растворением алюминий-кислородного подслоя галлуазита при полном или частичном сохранении нанотубулярной формы кремний-кислородным подслоем. Так,

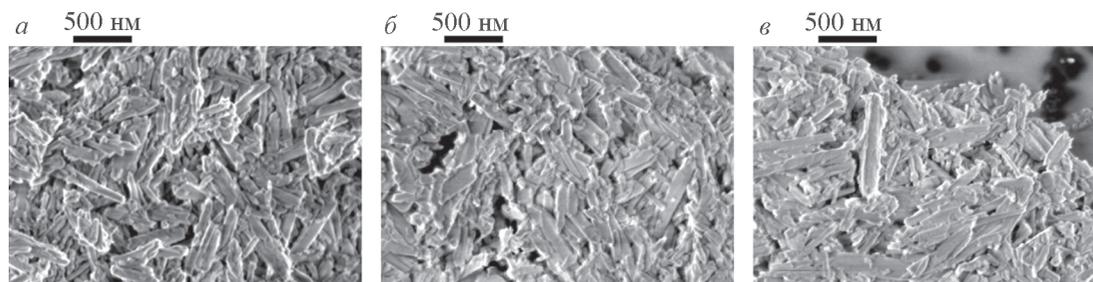


Рис. 3. Микрофотографии образцов, обработанных 0.25 (а), 0.5 (б) и 1 М (в) растворами серной кислоты.

в работе [49] было показано, что обработкой галлуазита в соляной кислоте можно добиться значения удельной площади поверхности около  $500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . В дополнительном эксперименте с помощью обработки галлуазита 1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  нами был получен материал с величиной удельной поверхности около  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , который, однако, практически не содержал алюминия и серы (по результатам РСМА) и в связи с этим не исследовался на предмет каталитической активности.

ИК-спектры поглощения сульфатированных образцов, на поверхность которых был адсорбирован пиридин, приведены на рис. 4. Установлено, что сульфатирование оксидов металлов может приводить к образованию на их поверхности циклических структур с участием сульфат-иона. Именно присутствие подобных структур приводит к перераспределению электронной плотности и появлению на поверхности материала кислотных центров. Кислотные центры при этом могут быть двух типов: льюисовские (ЛК) и брэнстедовские (БК) [50, 51]. Обычно на поверхности твердых суперкислот одновременно существуют оба типа кислотных центров, однако некоторые авторы отмечают присутствие только ЛК-центров [52]. В данном случае в образцах проявляются полосы поглощения, соответствующие только ЛК-центрам, в областях  $1645$  и  $1458 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие БК-центров, по всей вероятности, вызвано высокой температурой отжига образцов, сводящей к минимуму количество гидроксильных групп, необходимых для существования кислотного центра данного типа.

Следует отметить, что с ростом концентрации серной кислоты, использованной в процессе сульфатирования, интенсивность полос поглощения уменьшается. Данный факт может свидетельствовать об уменьшении количества кислотных центров на поверхности наноситки в результате частичного растворения алюминий-кислородного слоя, образующего поверхность внутреннего канала (рис. 1), а также соседних с ним слоев. При этом валовой элементный состав не претерпевает существенных количествен-

ных изменений (табл. 1) из-за того, что растворение затрагивает только приповерхностные слои.

Кислотность образцов, определенная с помощью титрования, не зависит от концентрации раствора серной кислоты, использованного для сульфатирования исходных наноситков, и составляет  $H_0 \leq -13.75$ . Такое значение функции кислотности подтверждает, что полученные образцы являются суперкислотами по определению.

Схема реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1, использованной в данной работе в качестве модельной реакции, приведена на рис. 5. Оба процесса могут осуществляться при участии кислотных центров. Результаты каталитических экспериментов приведены в табл. 2. Представленные данные показывают, что основными продуктами реакции являются изомерные гексены, а также низшие олигомеры: димеры ( $\text{C}_{12}$ ) и тримеры ( $\text{C}_{18}$ ). Доля остальных продуктов мала.

Ранее были проведены исследования каталитической активности твердых суперкислот на основе сульфатированного оксида алюминия, находящегося в форме ксерогеля [53] и аэрогеля [54]. Конверсия

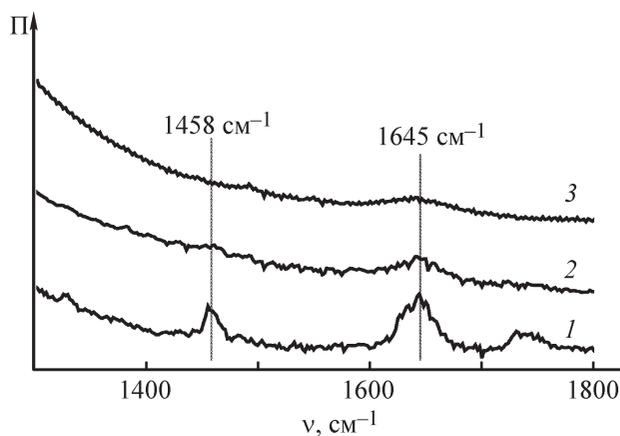


Рис. 4. ИК-спектры поглощения наноситков галлуазита после обработки 0.25 (1), 0.5 (2) и 1 М (3) растворами серной кислоты с последующей адсорбцией пиридина.

Таблица 1

Элементный состав и удельная площадь поверхности образцов, обработанных растворами серной кислоты различной концентрации

$\text{CH}_2\text{SO}_4$ , моль·л <sup>-1</sup>	Элементный состав, ат%				Al/Si	Al/S	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>
	O	Al	Si	S			
—	65.22	17.45	17.33	—	1.01	—	38
0.25	65.73	17.06	17.03	0.18	1.00	95	32
0.5	65.71	17.10	17.04	0.15	1.00	114	31
1	66.15	16.88	16.82	0.15	1.00	113	47

гексена-1 в присутствии катализатора на основе сульфатированных наноситков галлуазита несколько ниже по сравнению с исследованными типами катализаторов на основе сульфатированного оксида алюминия. Вероятно, причиной меньшей степени конверсии является нанотубулярная морфология катализатора, затрудняющая доступ к кислотным центрам на поверхности внутреннего канала, в совокупности с менее развитой поверхностью. Эта же особенность строения сульфатированных наноситков, по-видимому, приводит к существенному увеличению доли тримера, а также всех более тяжелых фракций.

Увеличение температуры каталитического превращения в целом способствует протеканию олигомеризации (табл. 2), уменьшая долю изомеров гексена. Увеличение концентрации кислоты, использованной для обработки наноситков галлуазита, напротив, при сохранении степени конверсии способствует изомеризации гексена. Принимая во внимание результаты физико-химической характеристики, в особенности данные по удельной площади поверхности (табл. 1), ИК-спектроскопии, можно заключить, что высокая концентрация кислоты путем селективного растворения алюминий-кислородного слоя существенно

Таблица 2

Условия проведения каталитического эксперимента, степень конверсии (по результатам ЯМР-исследования) и состав продуктов реакции (по результатам хроматографического исследования), полученные на образцах, обработанных растворами серной кислоты различной концентрации

$\text{CH}_2\text{SO}_4$ , моль·л <sup>-1</sup>	$T$ , °C (t, ч)	Степень конверсии $q$ , мол%	Содержание продуктов, мол%				
			C <sub>6</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>30</sub>
0.25	25 (1)	3.8	—	—	—	—	—
	25 (24)	32	58	20	18	2.9	0.9
	40 (1)	34	52	23	21	3.5	1.1
	60 (1)	43	56	23	17	3.0	0.7
0.5	25 (1)	2.5	—	—	—	—	—
	25 (24)	18	67	13	15	3.9	1.7
	40 (1)	19	66	14	15	3.8	1.5
	60 (1)	31	58	19	19	3.5	1.2
1	25 (1)	4.0	—	—	—	—	—
	25 (24)	25	—	—	—	—	—
	40 (1)	29	95	2.3	2.0	0.5	0.1
	60 (1)	50	89	5.7	4.2	0.9	0.2

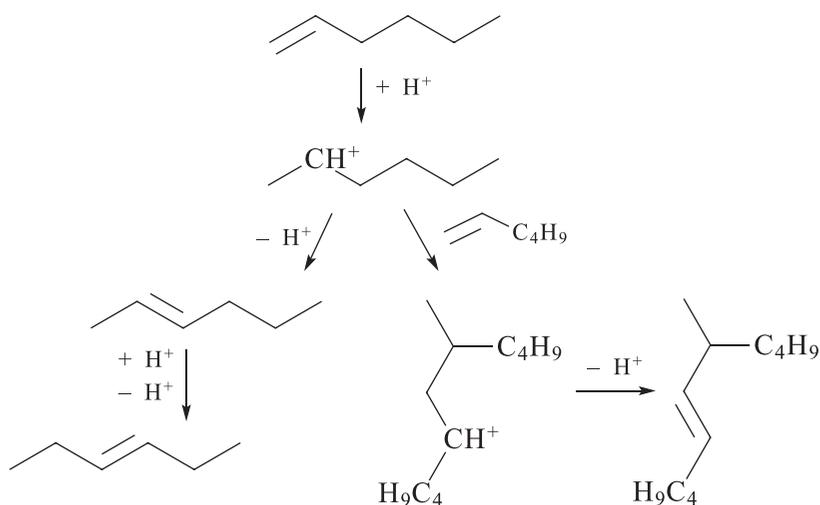


Рис. 5. Схемы реакций изомеризации и олигомеризации гексена-1.

нарушает целостность гидросиликатных слоев в приповерхностной области и, таким образом, не приводит к образованию системы кислотных центров с конфигурацией (подразумевается количество и регулярность расположения), достаточной для осуществления реакции олигомеризации гексена-1.

### Выводы

Показана возможность сульфатирования поверхности гидросиликатных наносвитков со структурой галлуазита и придания им свойств суперкислот с константой Гаммета  $H_0 \leq -13.75$  путем обработки растворами серной кислоты. Данная обработка при определенных условиях не затрагивает структуру и элементный состав наносвитков. Выявлено уменьшение количества льюисовских кислотных центров с ростом концентрации серной кислоты, что было связано с существенным растворением алюминий-кислородного слоя в структуре гидросиликата. Данное обстоятельство отразилось на степени конверсии и составе продуктов реакций изомеризации и олигомеризации гексена-1. Увеличенное содержание тримера  $C_{18}$  и более тяжелых фракций по сравнению с близкими по составу каталитическими материалами другой морфологии связано с нанотубулярной морфологией галлуазита, имеющего протяженный внутренний канал.

### Благодарности

Рентгеновская дифрактометрия проводилась на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ). Электронная микроскопия проводилась с ис-

пользованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Жидкостная хроматография была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» № 77601.

### Финансирование работы

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда (грант 17-73-10426).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Красилин Андрей Алексеевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3938-3024>

Страумал Елена Андреевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1320-1816>

Юркова Людмила Леонидовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4988-6506>

Храпова Екатерина Константиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2674-9653>

Томкович Мария Вацлавовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1537-4107>

Шунина Ирина Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7365-2243>

Васильева Лариса Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3846-2342>

Лермонтов Сергей Андреевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4477-1793>

Иванов Владимир Константинович, чл.-корр. РАН, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

### Список литературы

- [1] *Khadiev A., Khalitov Z.* Quantitative theory of diffraction by cylindrical scroll nanotubes // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2018. V. 74. N 3. P. 233–244. DOI: 10.1107/S2053273318003169
- [2] *Khalitov Z., Khadiev A., Valeeva D., Pashin, D.* Quantitative theory of diffraction by ordered coaxial nanotubes: reciprocal-lattice and diffraction pattern indexing // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2016. V. 72. N 6. P. 684–695. DOI: 10.1107/S2053273316012006
- [3] *Krasilin A. A., Khrapova E. K., Nominé A., Ghanbaja J., Belmonte T., Gusarov V. V.* Cation Redistribution along the Spiral of Ni-Doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study // *ChemPhysChem.* 2019. V. 20. N 5. P. 719–726. DOI: 10.1002/cphc.201801144
- [4] *Stolovas D., Serra M., Popovitz-Biro R., Pinkas I., Houben L., Calvino J. J., Joselevich E., Tenne R., Arenal R., Lajaunie L.* Nanotubes from the Misfit Compound Alloy  $\text{LaS-Nb}_x\text{Ta}_{(1-x)}\text{S}_2$  // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. N 24. P. 8829–8842. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03632
- [5] *Višić B., Panchakarla L. S., Tenne R.* Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles at the Crossroads between Solid-State Chemistry and Nanotechnology // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 7. P. 12865–12848. DOI: 10.1021/jacs.7b01652
- [6] *Rao C. N. R., Govindaraj A.* Synthesis of Inorganic Nanotubes // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 42. P. 4208–4233. DOI: 10.1002/adma.200803720
- [7] *Mutilin S. V., Soots R. A., Vorob'ev A. B., Ikusov D. G., Mikhailov N. N., Prinz V. Ya.* Microtubes and corrugations fabricated from strained ZnTe/CdHgTe/HgTe/CdHgTe heterofilms with 2D electron–hole gas in the HgTe quantum well // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 29. P. 295301. DOI: 10.1088/0022-3727/47/29/295301
- [8] *Gulina L. B., Tolstoy V. P., Petrov Yu. V., Danilov D. V.* Interface-Assisted Synthesis of Single-Crystalline  $\text{ScF}_3$  Microtubes // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N 16. P. 9779–9781. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01375
- [9] *Islam A. E., Rogers J. A., Alam M. A.* Recent Progress in Obtaining Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes for Transistor Applications // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. N 48. P. 7908–7937. DOI: 10.1002/adma.201502918
- [10] *Ksenevich V. K., Gorbachuk N. I., Viet Ho, Shuba M. V., Kuzhir P. P., Maksimenko S. A., Paddubskaya A. G., Valusis G., Wieck A. D., Zak A., Tenne R.* Electrical properties of carbon nanotubes/WS<sub>2</sub> nanotubes (nanoparticles) hybrid films // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. N 1. P. 37–43. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-37-43
- [11] *Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai Bo, Wang X.*  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries // *Nano Res.* 2011. V. 4. N 9. P. 882–890. DOI: 10.1007/s12274-011-0144-7
- [12] *Pierini F., Lanzi M., Lesci I. G., Roveri N.* Comparison between inorganic geomimetic chrysotile and multiwalled carbon nanotubes in the preparation of one-dimensional conducting polymer nanocomposites // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. N 2. P. 426–433. DOI: 10.1007/s12221-015-0426-x
- [13] *Siewiorek A., Malczyk P., Sobczak N., Sobczak J. J., Czulak A., Kozera R., Gude M., Boczkowska A., Homa M.* Effect of HNT on the Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of Al/FACS-HNT Composites Produced by GPI // *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. V. 25. N 8. P. 3194–3203. DOI: 10.1007/s11665-016-2234-x
- [14] *Naumenko E. A., Guryanov I. D., Yendluri R., Lvov Yu. M., Fakhrullin R. F.* Clay nanotube-bio-polymer composite scaffolds for tissue engineering // *Nanoscale.* 2016. V. 8. N 13. P. 7257–7271. DOI: 10.1039/c6nr00641h
- [15] *Lecouvet B., Horion J., D'Haese C., Bailly C., Nysten B.* Elastic modulus of halloysite nanotubes // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. N 10. P. 105704. DOI: 10.1088/0957-4484/24/10/105704
- [16] *Yudin V. E., Otaigbe J. U., Nazarenko S. I., Kim W. D., Korytkova E. N.* A comparative study on the mechanical and barrier characteristics of polyimide nanocomposite films filled with nanoparticles of planar and tubular morphology // *Mech. Compos. Mater.* 2011. V. 47. N 3. P. 335–342. DOI: 10.1007/s11029-011-9212-z
- [17] *Shu Z., Chen Y., Zhou J., Li T., Yu D., Wang Y.* Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112–113. P. 17–24. DOI: 10.1016/j.clay.2015.04.014
- [18] *Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F.* Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112–113. P. 75–93. DOI: 10.1016/j.clay.2015.05.001
- [19] *Parlayici S., Eskizeybek V., Avci A., Pehlivan E.* Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported-functionalized carbon nanotubes // *J. Nanostructure Chem.* 2015. V. 5. N 3. P. 255–263.
- [20] *Deng L., Yuan P., Liu D., Annabi-Bergaya F., Zhou J., Chen F., Liu Z.* // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 143. P. 184–191. DOI: 10.1007/s40097-015-0156-z

- [21] Krasilin A. A., Bodalyov I. S., Malkov A. A., Khrapova E. K., Maslennikova T. P., Malygin A. A. On an adsorption/photocatalytic performance of nanotubular  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4/\text{TiO}_2$  composite // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. N 3. P. 410–416. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416
- [22] Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S. A highly active and stable Ni–Mg phyllosilicate nanotubular catalyst for ultrahigh temperature water-gas shift reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. N 91. P. 16324–16326. DOI: 10.1039/C5CC05226B
- [23] Li B., Lin X., Luo Y., Yuan X., Wang X. Design of active and stable bimodal nickel catalysts for methane reforming with  $\text{CO}_2$  // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 176. P. 153–166. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.03.032
- [24] Yao Y., Chen H., Lian C., Wei F., Zhang D., Wu G., Chen B., Wang S. Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 314. N 193. P. 129–139. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.089
- [25] Zhang X., Wang P., Wu X., Lv S., Dai J. Application of  $\text{MnO}_x/\text{HNTs}$  catalysts in low-temperature NO reduction with  $\text{NH}_3$  // *Catal. Commun.* 2016. V. 83. P. 18–21. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.05.003
- [26] Lvov Yu., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 6. P. 1227–1250. DOI: 10.1002/adma.201502341
- [27] Масленникова Т. П., Корыткова Е. Н. Закономерности заполнения гидросиликатных нанотрубок состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  растворами гидроксида и хлорида натрия // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 4. С. 563–572 [Maslennikova T. P., Korytkova E. N. // *Glas. Phys. Chem.* 2011. V. 37. N 4. P. 418–425. DOI: 10.1134/S1087659611040122].
- [28] Zahidah K. A., Kakooei S., Ismail M. C., Bothi Raja P. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review // *Prog. Org. Coatings.* 2017. V. 111. P. 175–185. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.018
- [29] Krasilin A. A., Danilovich D. P., Yudina E. B., Bruyere S., Ghanbaja J., Ivanov V. K. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and peccoraite nanoscrolls // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 173. DOI: 10.1016/j.clay.2019.03.007
- [30] Красилин А. А., Гусаров В. В. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. № 2. С. 1–8 [Krasilin A. A., Gusarov V. V. // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. N 1. P. 55–58. DOI: 10.1134/S1063785016010247].
- [31] Singh B. Why does halloysite roll?—A new model // *Clays Clay Miner.* 1996. V. 44. N 2. P. 191–196.
- [32] Prishchenko D. A., Zenkov E. V., Mazurenko V. V., Fakhrullin R. F., Lvov Yu. M., Mazurenko V. G. Molecular dynamics of the halloysite nanotubes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. N 8. P. 5841–5849. DOI: 10.1039/C7CP06575B
- [33] Guimarães L., Enyashin A. N., Seifert G., Duarte H. A. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. N 26. P. 11358–11363. DOI: 10.1021/jp100902e
- [34] Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. N 6. P. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970
- [35] Zhang H. L., Lei X. R., Yan C. J., Wang H. Q., Xiao G. Q., Hao J. R., Wang D., Qiu X. M. Analysis on Crystal Structure of 7Å-Halloysite // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 415–417. P. 2206–2214. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.2206
- [36] Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K. Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. N 20. P. 4794–4796. DOI: 10.1021/j100411a017
- [37] Hino M., Arata K. Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of  $\text{H}^0 \leq -16.04$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980. N 18. P. 851–852. DOI: 10.1039/C39800000851
- [38] Mansir N., Taufiq-Yap Y. H., Rashid U., Lokman I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 141. P. 171–182. DOI: 10.1016/J.ENCONMAN.2016.07.037
- [39] Alaba P. A., Sani Y. M., Ashri Wan Daud W. M. Efficient biodiesel production via solid superacid catalysis: a critical review on recent breakthrough // *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 82. P. 78351–78368. DOI: 10.1039/C6RA08399D
- [40] Mardhiah H. H., Ong H. C., Masjuki H. H., Lim S., Lee H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 67. P. 1225–1236. DOI: 10.1016/J.RSER.2016.09.036
- [41] Hossain M. N., Bhuyan Md S. U. S., Alam A. H. Md A., Seo Y. C. Biodiesel from Hydrolyzed Waste Cooking Oil Using a S-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 Super Acid Catalyst under Sub-Critical Conditions // *Energies.* 2018. V. 11. N 2. P. 299. DOI: 10.3390/en11020299
- [42] Hanif M. A., Nisar S., Rashid U. Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel // *Catal. Rev.* 2017. V. 59. N 2. P. 165–188. DOI: 10.1080/01614940.2017.1321452
- [43] Sohn J. R., Park E. H. Acidic Properties of Ferric Sulfate Supported on Zirconia and Catalytic Activities

- for Acid Catalysis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2000. V. 6. N 5. P. 312–317.
- [44] Guo J.-J., Jin T.-S., Zhang S.-L., Li T.-S. TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: an efficient and convenient catalyst for preparation of aromatic oximes // *Green Chem.* 2001. V. 3. N 4. P. 193–195. DOI: 10.1039/b102067f
- [45] Peratello S., Molinari M., Bellussi G., Perego C. Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica–alumina // *Catal. Today.* 1999. V. 52. N 2–3. P. 271–277. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00081-4
- [46] Muraza O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 3. P. 781–789. DOI: 10.1021/ie5041226
- [47] Popov A. G., Pavlov V. S., Ivanova I. I. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts // *J. Catal.* 2016. V. 335. P. 155–164. DOI: 10.1016/J.JCAT.2015.12.008
- [48] Nicholas C. P. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals // *Appl. Catal. A: General.* 2017. V. 543. P. 82–97. DOI: 10.1016/J.APCATA.2017.06.011
- [49] Belkassa K., Bessaha F., Marouf-Khelifa K., Batonneau-Gener I., Comparot J.-D., Khelifa A. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. V. 421. P. 26–33. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2012.12.048
- [50] Sohn J. R. Recent advances in solid superacids // *J. Ind. Eng. Chem.* 2004. V. 10. N 1. P. 1–15.
- [51] Bernholc J., Horsley J. A., Murrell L. L., Sherman L. G., Soled S. Brønsted acid sites in transition metal oxide catalysts: modeling of structure, acid strengths, and support effects // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. N 6. P. 1526–1530. DOI: 10.1021/j100290a047
- [52] Marczewski M., Jakubiak A., Marczevska H., Frydrych A., Gontarz M., Śniegula A. Acidity of sulfated oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. Application of test reactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. N 9. P. 2513–2522. DOI: 10.1039/B400625A
- [53] Лермонтов С. А., Малкова А. Н., Юркова Л. Л., Казаченко В. П., Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Третьяков Ю. Д. Сульфатированный оксид алюминия в реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2013. Т. 4. № 1. С. 113–119.
- [54] Лермонтов С. А., Юркова Л. Л., Страумал Е. А., Баранчиков А. Е., Шунина И. Г., Иванов В. К. Суперкислотные катализаторы олигомеризации гексена-1 на основе сульфатированного аэрогеля оксида алюминия // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 1. С. 9–12 [Lermontov S. A., Yurkova L. L., Straumal E. A., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Shunina I. G. Sulfated alumina aerogel-based superacid catalysts for 1-hexene oligomerization // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 1. P. 7–10. DOI: 10.1134/S0036023616010137].
-