

ФУЛЛЕРЕНА, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 544.16

С.Я. Бричка

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
г. Киев, ул. Генерала Наумова, 17, Украина, 03164

ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ НАНОТРУБКИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Ключевые слова: нанотрубки, алюмосиликаты, структура, адсорбция, катализ

Систематизированы сведения о химии природных алюмосиликатных нанотрубок. Приведены данные о химическом составе, структуре кристаллов и поверхности, термической стабильности и спектральных характеристиках нанотрубок. Рассмотрены структурообразующие, адсорбционные, каталитические свойства алюмосиликатных нанотрубок и отмечены преимущества их использования в качестве наполнителей в полимерных матрицах.

Химические соединения тубулярной (трубчатой) формы вызывают интерес у химиков благодаря новым возможностям в синтезе материалов с отличающимися от классических аналогов свойствами. Особое внимание, которое проявляется в десятках тысяч публикаций, привлекают к себе углеродные нанотрубки [1]. К основополагающим результатам в химии углеродных нанотрубок нами отнесен ряд открытий и разработок: синтез нанотрубок электродуговым и пиролитическим методами; получение новых классов инкапсулированных соединений в нанотрубках с диаметром меньше 10–15 Å [2, 3]; высокая адсорбционная активность наноматериалов к водороду (до 15 масс.%), важному источнику энергии [4, 5]; приготовление массивов нанотрубок и тестирование их в качестве автоэлектронных эмиттеров с плотностью тока до 3 А·см⁻²; использование углеродных нанотрубок в качестве холодных катодов в приборах, что значительно снижает уровень потребления энергии [6]; создание материалов с высокими прочностными характеристиками на основе однослойных нанотрубок (величина модуля Юнга для нанотрубок достигает 1 ТПа) [7]. В обзоре В.В. Покропивного [8] представлены обширные научные данные по неорганическим нанотрубкам, к ним относятся трубки BN, BNC, дихалькогенидные и галогенидные (MoS₂, WS₂, GaSe и NiCl₂), оксидные (V₂O₅, TiO₂ и SiO₂), металлические и других классов (Ni, Si, GaP и AlAs).

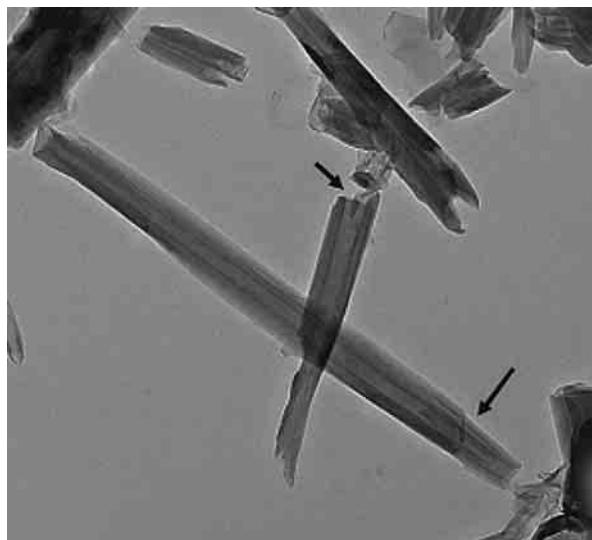
© С.Я. БРИЧКА, 2009

Наряду с большим разнообразием синтетических нанотрубок существуют природные алюмосиликатные (галлоизитные) нанотрубки. Галлоизитный минерал идентифицирован в 1826 году как родственный каолину, диккиту и накриту. Слоистая структура этих минералов состоит из двух сеток — кремнекислородной тетраэдрической и алюмогидроксилкислородной октаэдрической, которые связаны в единый слой. Разница во взаимном расположении сеток приводит к отличию структур вышеперечисленных минералов с одинаковым химическим составом. Основное отличие галлоизитов от других похожих минералов заключается в количестве воды, внедренной между слоями кристаллического твердого тела. В ранних работах исследователи разделяли минерал на гидратированную форму — энделлит и безводную — метагаллоизит. Гидратированный галлоизит в рентгеновском дифракционном спектре имеет характерный рентгеновский рефлекс d_{001} с величиной $10,1 \text{ \AA}$, что дало основание называть минерал галлоизит-(10 \AA). Процесс дегидратации алюмосиликата необратим и ведет к формированию минерала галлоизит-(7 \AA) с предельно низким значением $d_{001} = 7,14 \text{ \AA}$. В данной публикации будем

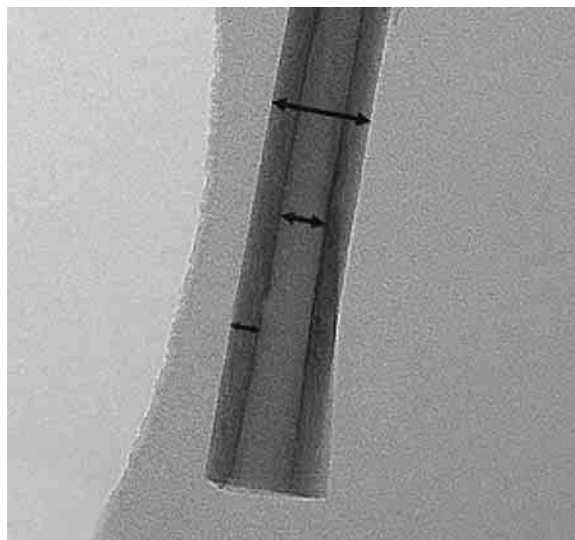
придерживаться номенклатуры с учетом данных рентгенографического анализа. Следуя логике изложения, природные галлоизитные нанотрубки могут быть названы как трубчатый галлоизит-(10 \AA) и трубчатый галлоизит-(7 \AA).

Бейтс с соавторами впервые отметил [9], что галлоизитный минерал имеет в своем составе частицы преимущественно в форме трубок. Наряду с этим галлоизит встречается в сфероидальной, плоской, онионной и других формах. Утверждается, что алюмосиликатные нанотрубки формировались под влиянием атмосферных факторов из вулканических шлаков, а в результате генезиса метастабильные трубки превращаются в термодинамически более устойчивый минерал каолин [10]. Детальное электронно-микроскопическое изучение нанотрубок из разных месторождений выявило, что диаметр тубуленов составляет $20\text{--}100 \text{ нм}$ (рис. 1). Существует ряд подходов в разделении размерности объектов, в большинстве случаев для химиков величина меньше 100 нм является приемлемым формальным критерием термина «наноразмерность».

В Украине существует ряд залежей плейстоцена, который на $30\text{--}50\%$ состоит из глины. Эти глины относятся к минералам группы смектитов,



а



б

Рис. 1. Фотографии электронных изображений на просвет алюмосиликатных нанотрубок

в состав которых входит галлоизит [11]. Галлоизитный минерал является сырьем для получения фракции природных алюмосиликатных нанотрубок. В Береговском, Турбовском и других месторождениях обнаружены галлоизитные нанотрубки, что служит дополнительным фактором интенсификации исследований в данной области химии [12]. Еще до установления морфологических особенностей галлоизитов такие глины активно использовали в производстве высококачественных керамических и фарфоровых изделий. На сегодняшний день ряд фирм США, Китая, Франции и других стран наладили выпуск галлоизитных нанотрубок. Для промышленности стран, не задействованных в таком производстве, открываются возможности получения материала, который востребован на рынках. Актуальность этого материала также предопределена значимым уровнем развития и внедрения нанотехнологий в жизнь современного человека.

В обзоре автор стремился критически проанализировать состояние научных исследований в стремительно развивающемся научном направлении — химии природных алюмосиликатных нанотрубок. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи между структурой (особенно наноразмерностью и наличием в трубках полостей) и физико-химическими свойствами алюмосиликатных нанотрубок, а также композиционных материалов на их основе.

Общие характеристики алюмосиликатных нанотрубок

В обобщении по галлоизитам [13] авторы широко осветили вопросы разнообразия минерала, его идентификации, катионообменных свойств и реакций интеркалирования глины. Химическая формула галлоизитов — $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \times nH_2O$, где $n = 0-2$. В состав минерала входят примеси ассоциированных частиц других минералов, аморфизированные неорганические фазы, оксиды железа и титана (анатаз или маггемит), катионы калия, натрия, кальция, магния и органические соединения природного происхождения. Иногда содержание оксида железа может превышать 10 масс. %.

Структура галлоизита-(7 Å) описывается моноклинной элементарной ячейкой с параметрами $a = 5,14$, $b = 8,9$, $c = 17,7$ Å; значения $\alpha = 97-104$, $\beta = 90-91,8$, $\gamma = 90^\circ$ несколько отличаются (в указанных пределах) у разных авторов. В тубулярных структурах галлоизита его длинную ось часто ассоциируют с кристаллографической осью b . Для идентификации галлоизита-(10 Å) используют рефлекс d_{001} , который отсутствует в спектрах ряда полиморфов каолиновой группы. Он соответствует сумме толщин единичного слоя (7,14 Å) и монослоя воды (3 Å). Внешняя поверхность алюмосиликатных нанотрубок состоит из силоксановых (Si–O–Si) групп. На внутренней поверхности между слоями размещены также алюмоиольные функциональные группы, которые, возможно, локализируются и в полостях нанотрубок. В дефектах структуры и на сломах алюмосиликатов формируются силанольные (Si–OH) и дополнительные алюмоиольные функциональные группы. Межслоевая вода в структуре галлоизитов (рис. 2) взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами Al–OH, а внутренний тип Al–OH направлен в сторону тетраэдрической кремнеземной сетки [14].

Удельная поверхность природных алюмосиликатных нанотрубок составляет 50–60 м²/г, редко эта величины достигает 100 м²/г и более. По данным ртутной порометрии, размер межчастичных пор составляет 12–200 и 0,5–12 нм. Распределение пор по размерам у нанотрубок по методу низкотемпературной адсорбции–десорбции азота составляет 2–50 нм, что дает основание отнести их к мезопористым материалам. Это гидрофильные твердые тела с углом смачивания около 10°. Умеренная термическая обработка нанотрубок сопровождается частичным разрушением их трубчатой формы. На кривых ДТА галлоизитов наблюдаются два эндотермических пика, которые ответственны за выделение физически связанной воды при 50–150 °С и воды, которая образуется по реакции дегидроксилирования при 450–600 °С. Экзотермический пик при 885–1000 °С относится к разрушению кристаллической структуры нанотрубок [13, 15].

В ИК-спектре трубчатого галлоизита-(10 Å) проявляются две полосы поглощения гидро-

кислых групп при 3695 и 3620 см^{-1} , а также их деформационная полоса при 920 см^{-1} . Адсорбированная вода имеет два сигнала при 3600 и 3550 см^{-1} . В инфракрасной области ниже 1200 см^{-1} выявлены полосы поглощения при 1030 и 790 см^{-1} , которые отнесены к Si–O. Полосы поглощения ниже 800 см^{-1} не имеют однозначной интерпретации. Часто в ИК-спектрах галлоизитов появляются полосы поглощения примесей, что обуславливает ограничения в интерпретации спектроскопических данных [13, 16, 17].

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния служит дополнительным источником информации о структуре галлоизитов. В спектрах трубчатого галлоизита-(7 Å) наблюдаются полосы поглощения в области колебаний O–H-групп при 3705, 3698, 3630, 3623, 3617 см^{-1} и 950, 938, 923, 915, 779, 728, 298, 238, 192 см^{-1} ; Si–O — при 1100, 844, 693, 540, 510, 396, 135 см^{-1} ; Al–O — при 910, 442, 172, 156 см^{-1} . Спектр трубчатого галлоизита-(10 Å) имеет подобные полосы поглощения с незначительным изменением их максимумов [14]. В спектрах электронного пара-

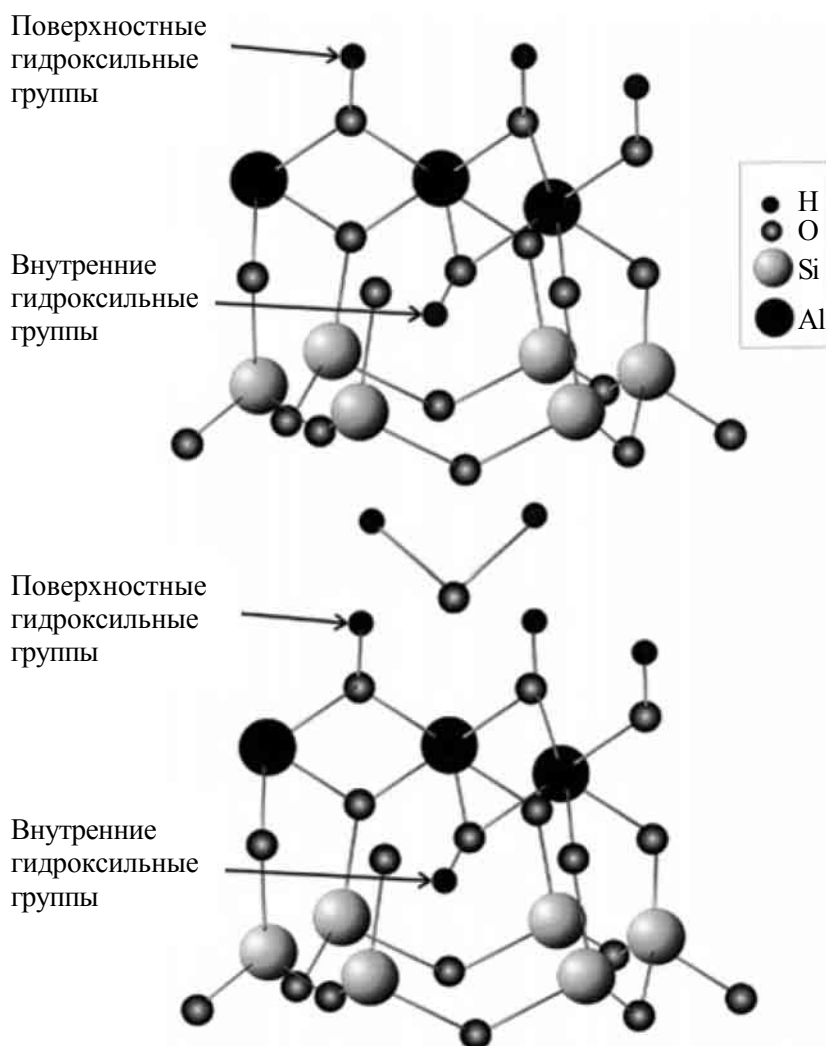


Рис. 2. Модель структуры галлоизита

магнитного резонанса выявлены сигналы при $g = 2$ и $g = 4,3$ [18].

Катионообменная емкость галлоизитов достигает значительных величин. Результаты экспериментов свидетельствуют о способности глины селективно обменивать катионы NH_4^+ , K^+ и Cs^+ . В литературе описаны примеры интеркалирования глин органическими (метанол, этанол, гликоль, этиленгликоль, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, гидразин, формамид, ацетамид, мочевины) и неорганическими соединениями. Модифицирование галлоизитов катионным обменом и интеркалированием расширяет разнообразие их свойств и применения [13, 19–22]. Алюмосиликаты не подвергаются биодegradации, а биосовместимость галлоизитных нанотрубок продемонстрирована также в случае использования в качестве субстрата для быстрого размножения стволовых клеток.

Структурообразующие свойства алюмосиликатных нанотрубок

Алюмосиликатные нанотрубки в качестве темплата использовали для синтеза мезопористого углерода (часть мезопор — 78–84%). Источником углерода служил фурфуроловый спирт,

который подвергался полимеризации и карбонизации. Удельная поверхность материала превышала $1130 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор — $2,32 \text{ м}^3/\text{г}$. На фотографиях электронных изображений (рис. 3) синтезированных углеродных продуктов отчетливо наблюдаются углеродные трубки и стержни, по внешним диаметрам близкие к темплату. Углеродные нанотрубки имеют как открытые, так и закрытые концы и узкое распределение пор по размерам. Адсорбционный эксперимент подтверждает, что пористость алюмосиликатных нанотрубок с преимущественным размером около 20 нм транслировалась на пористую структуру углерода [23]. В жестких условиях синтетической процедуры импрегнации при повышенном давлении и температуре спирт внедрялся в полости алюмосиликатных нанотрубок. Следовательно ожидать, что в условиях карбонизации на внутренней поверхности полостей должны формироваться углеродные нанотрубки, которые при растворении алюмосиликата размещаются во внешних углеродных трубках большего диаметра, сформированных на внешней поверхности алюмосиликатных трубок. Расстояние между углеродными нанотрубками в двойной трубке определяется толщиной стенок алюмосиликатного темплата.

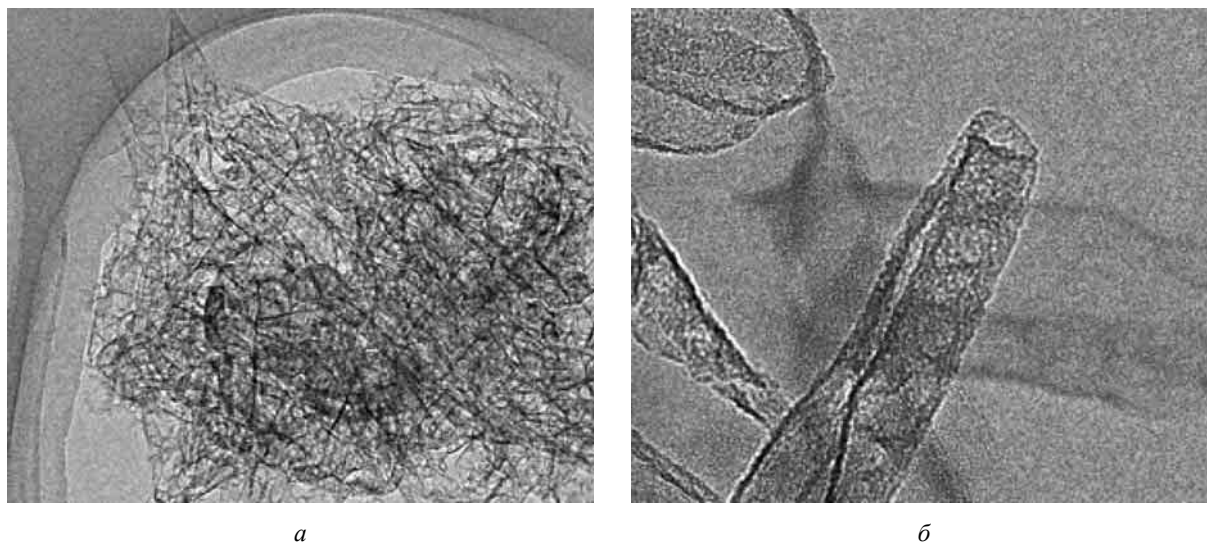


Рис. 3. Фотографии при разном увеличении электронных изображений продуктов карбонизации углеводородов с использованием темплата алюмосиликатных нанотрубок

Полианилиновые нанотрубки синтезированы аналогичным образом по реакции окислительной полимеризации анилина. Фотографии электронных изображений гибридного материала нанотрубки/полианилин свидетельствуют о том, что средний диаметр нанотрубок увеличился приблизительно на 20 нм, что соответствует толщине стенок полианилиновых трубок. Усредненный внутренний диаметр полианилиновых трубок около 40 нм отвечает внешнему диаметру алюмосиликатных нанотрубок. Следовательно, в предложенных условиях синтеза анилин не проникал в полости темплата. Полианилиновые нанотрубки с проводимостью $1,752 \cdot 10^{-5} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ востребованы в электронике, сенсорах и электрических батареях [24].

На алюмосиликатные нанотрубки наносили полистирол и полиакрилонитрил методом радикальной полимеризации с переносом атома [25]. После растворения темплата были выделены полимерные нанотрубки и нановолокна. Кроме того, были синтезированы упорядоченные массивы полимерных нанотрубок, которые можно использовать в фильтрах, клеточных перегородках, медицинских протезах и перевязочных материалах. При увеличении длительности полимеризации до 3–6 ч внутренние полости алюмосиликатных нанотрубок заполнялись полимером с формированием нановолокон. Полимерные нановолокна должны иметь родственные нанотрубки, которые образуются на внешней поверхности темплата. При термической обработке композитов галлозитные нанотрубки/полимер в инертной атмосфере получают углеродные нанотрубки с типичной турбостратной структурой, как и в работе [23]. Металлокерамику в форме трубок удалось синтезировать электрохимическим нанесением никеля на активированные палладием галлозитные нанотрубки. Слой никеля толщиной около 20 нм концентрировался исключительно на внешней поверхности темплата. Такие наноконпозиционные контейнеры представляют интерес в случае необходимости экранирования их содержимого от вредного электромагнитного излучения [26].

Подтверждением структурообразующих свойств галлозитных нанотрубок служат примеры передачи их наноразмерности вновь сфор-

мированным объектам — углеродным, полимерным и металлическим трубкам и волокнам. Получены противоречивые результаты о прохождении химических реакций в полостях нанотрубок [23–26]. Выборочность таких явлений, вероятно, связана с условиями синтезов или отсутствием однозначных доказательств внедрения реагентов в полости нанотрубок, в том числе избирательного инкапсулирования химических соединений. Заполнение трубок растворами происходит в условиях капиллярной конденсации при смачивании жидкостью поверхности полостей и описывается уравнением Кельвина: $p/p_s = \exp(2\sigma V/rRT)$, где p — давление насыщенного пара над мениском, p_s — давление пара над плоской поверхностью, σ — поверхностное натяжение, V — молярный объем жидкости, r — радиус кривизны поверхности раздела фаз ($r > 1$ нм), R — газовая постоянная, T — температура. Редко количество инкапсулированных нанотрубок превышает половину исходных, что вызвано блокированием выхода воздуха слоем воды в одном из концов нанотрубки.

Мы опишем известные случаи использования галлозитов в качестве прекурсоров синтеза неорганических материалов. При обработке минерала гексаметилдисилоксаном и хлористой кислотой в изопропанол на протяжении 10 дней синтезирован ряд аморфных образцов, близких по размерам пор (средний размер 1,7 нм) к цеолитам [27]. Серия сиалонов $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (где $z = 0-4,3$) получена из галлозитов карботермическим способом [28]. Алюмосиликатные геополимеры получали из галлозитов, используя реакцию с силикатом натрия в щелочной среде [29]. Также в щелочной среде синтезированы цеолиты из смеси галлозита и аморфного кремнезема [30].

Адсорбционные свойства алюмосиликатных нанотрубок

Лекарственные препараты наносят на гетерогенные носители в первую очередь с целью контроля скорости их выделения в организм и защиты от ферментной деградации. Галлозит-

ные нанотрубки успешно используют в качестве нанотубулярных систем доставки лекарственных препаратов к больным органам живых существ. Тщательно изучен ряд физико-химических параметров, необходимых для внедрения нанотрубок в медицине, ветеринарии, косметологии и агрохимии [31]. Формирование таблеток из порошков алюмосиликатных нанотрубок происходило в 84% случаев, чего достаточно для изготовления лекарств.

Структуры поверхности алюмосиликатных нанотрубок и кремнезёмов имеют много общего. На внешней поверхности глины преимущественно находятся атомы кремния, а на краях, сломах, дефектах появляются в значительном количестве атомы алюминия. Поэтому нанотрубки обладают полианионной поверхностью, которая имеет преимущественно отрицательный заряд. В щелочной и нейтральной среде силанольные группы диссоциируют с формированием на поверхности Si–O-структурных фрагментов. Негативно заряженные центры поверхности образуются также при изоморфном замещении четырехвалентных атомов кремния на трехвалентные атомы железа и алюминия. Только в

кислой среде при $\text{pH} < 2$ на поверхности появляются центры положительного заряда. На поверхности алюмосиликатных нанотрубок происходит протонирование силанольных функциональных групп в концентрациях достаточных, чтобы поверхность в целом приобрела положительный заряд. Количественной мерой заряда служит дзета-потенциал (ζ -потенциал), знания о котором помогают разрабатывать эффективные методы модифицирования поверхности алюмосиликатных нанотрубок полезными молекулами. При изменении pH с 3 до 11 значение потенциала меняется от -5 до -34 мВ (рис. 4).

Алюмосиликатные нанотубулены использовались для создания энзимных мультислойных биореакторов [32]. С учетом заряда поверхности послойным адсорбционным нанесением формировали многослойные (2–20) структуры нанотрубки/полиэтиленимины и нанотрубки(дегидрогеназа)/ β -никотинамид аденин динуклеотиды. Размеры реакторов сопоставимы с эффективными диаметрами макромолекул, что увеличивает селективность каталитических реакций. Кинетические и термодинамические характеристики адсорбции 5-аминосалициловой кислоты (про-

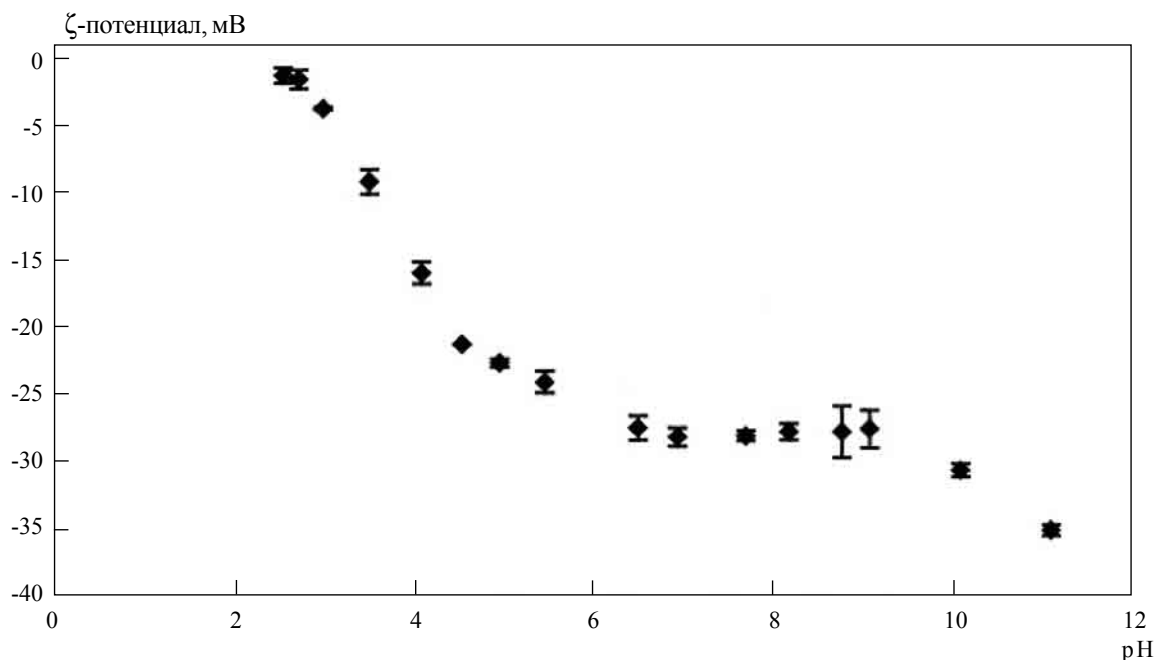


Рис. 4. Зависимость изменения ζ -потенциала поверхности алюмосиликатных нанотрубок от pH среды

тивовоспалительного препарата) из водного раствора алюмосиликатными нанотрубками изучали в работе [33]. Был предложен двухстадийный механизм адсорбции, при котором вначале происходит быстрая адсорбция кислоты на внешней поверхности трубок с энтальпией $\Delta H = 7,59$ кДж/г и специфической скоростью адсорбции $10\text{--}12,3$ с⁻¹ и далее адсорбция в порах трубок с $\Delta H = 42,28$ кДж/г и скоростью $0,2\text{--}0,4$ с⁻¹.

Успешный пример использования полостей алюмосиликатных нанотрубок для загрузки, хранения и контролируемого выделения лекарственных и биоцидных препаратов продемонстрирован в работе [34]. В нанотрубках инкапсулировали стенокардические, кортикостероидные и противогипертензивные лекарственные препараты. Скорость выделения адсорбированных биологически активных молекул в раствор для нанотрубок в 50–100 раз ниже, чем для микро- и наночастиц других носителей. Десорбция глобулярных протеинов (инсулина, пепсина, уреазы, миоглобулина, гемоглобина, альбумина, оксидазы и каталазы) с поверхности алюмосиликатных нанотрубок имела заторможенный характер, инсулин выделялся в раствор более 140 ч. Заторможенная кинетика выделения с массивов нанотрубок наблюдалась и для антиобрастающих добавок для красок суден, и для биологически активных добавок. Биомиметический синтез CaCO_3 из водного раствора CaCl_2 и мочевины выполнен исключительно в полостях галлозитных нанотрубок, что служит ярким примером эксплуатации ограниченного пространства полостей.

Галлозитные нанотрубки предложено использовать в качестве емкости для полезных органических соединений [35]. При адсорбционном модифицировании нанотрубок 2-меркаптобензотриазолом происходило внедрение адсорбата во внутренние полости нанотрубок. Синтезированные наноматериалы в сравнении с чистым 2-меркаптобензотриазолом проявляли повышенную антикоррозионную активность в составе функциональных покрытий. Следует отметить, что прямых доказательств конденсации адсорбата в полостях нанотрубок авторы не приводят.

Галлозитные нанотрубки — адсорбент, который успешно апробирован в адсорбции кати-

онного красителя метиленового голубого [36]. Максимальная адсорбционная емкость нанотрубок, составляющая 84,32 мг/г, выше, чем других глинистых минералов. Авторами подтверждено, что при $\text{pH} = 2\text{--}12$ ζ -потенциал алюмосиликатных нанотрубок имеет отрицательное значение. С увеличением pH среды адсорбция красителя увеличивается, что напрямую связано с ζ -потенциалом поверхности нанотрубок, который также растет в более щелочной среде. Процесс адсорбции красителя удовлетворительно описывается кинетической моделью второго порядка, что указывает на протекание стадии хемосорбции метиленового голубого на поверхности нанотрубок.

Адсорбционная емкость галлозитов и каолина по отношению к метилпараатиону сопоставима и имеет значение около 1,5 ммоль/г. Термодинамические характеристики процесса свидетельствуют об исключительно физической адсорбции адсорбата [37]. Замечательные свойства галлозитных нанотрубок выявлены при адсорбции арсенитов и арсенатов из водных растворов. При адсорбции из разбавленных растворов арсенатов происходит полное их извлечение (98–100%), а адсорбционная емкость достигает 71,6 ммоль/г. Кроме высокой адсорбционной способности, нанотрубки проявляют активность в реакции окисления высокотоксичного трехвалентного мышьяка до пятивалентного. Реакция происходит при участии примесей оксида железа. Авторы связали реакционную способность гидроксильных групп (реакция обмена легко протекает между протонами внутренних и внешних гидроксильных групп и D_2O), дефектность нанотрубок со значительной активностью в сорбции арсенитов и арсенатов [38].

Очевидно, что галлозитные нанотрубки заняли свое место в химии инкапсулированных соединений, а исследователи сосредоточили внимание на системах доставки биологически активных веществ. При объяснении многих фактов ученые выражают уверенность, что поверхность полостей нанотрубок принимает участие в адсорбционных процессах, хотя не всегда доказательная база достаточно аргументирована, например выявленная двухстадийная

адсорбция аминосалициловой кислоты [33] может быть объяснена влиянием межтрубного пространства, а не полостей нанотрубок.

Алюмосиликатные нанотрубки — наполнители полимеров

В последнее время началось активное тестирование наполнителей — дешевых галлоизитных нанотрубок — в полимерных материалах. При внедрении наполнителя в полимерную матрицу обычно проводят модифицирование его поверхности с целью увеличения взаимного родства. Чаще всего глины функционализируют четвертичными аминами и силанами, что в конечном результате ведет к значительному увеличению прочностных характеристик нанокompозитов.

На поверхности алюмосиликатных нанотрубок в основном размещены координационно-насыщенные силоксановые структурные группы, поэтому произвести модифицирование нанотрубок затруднительно из-за образования ковалентно-ионных химических связей. В работе [39] предложена синтетическая процедура модифицирования поверхности нанотрубок γ -аминопропилтриэтоксисиланом. На основании интерпретации данных ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований утверждается, что прививка органосилана происходит на дефектах внешней поверхности, краях алюмосиликата при участии Si—OH, Al—OH-групп. Алюминольные группы, размещенные в полостях нанотрубок, также задействованы в хемосорбции силана. Фотографии электронных изображений [40] свидетельствуют о синтезе модифицированных полианилиновым полимером нанотрубок. Значительная прочность соединения между трубками и покрытием подтверждает их химическое взаимодействие, которое реализуется с участием гидроксильных групп поверхности алюмосиликата.

Обработкой алюмосиликатных нанотрубок четвертичными аминами и их смешиванием с полипропиленом получали композит. Нанотрубки увеличивают скорость кристаллизации композита вдвое по сравнению с чистым полимером. Электронно-микроскопические исследования

выявили высокую гомогенность полимера при содержании наполнителя до 10 масс.% и удовлетворительный межфазный контакт. Механические свойства композиционного материала меняются по сравнению с чистым полипропиленом незначительно, менее, чем ожидалось, что связано с небольшим значением соотношения длины к диаметру (3–10) галлоизитных нанотрубок [41].

Целью работы [42] было определение противовоспламеняющихся свойств полипропилена, наполненного алюмосиликатными нанотрубками. Термическая стабильность синтезированных нанокompозитов оказалась на 30–60 °C выше, чем исходного полипропилена. Калориметрические данные, увеличение времени до воспламенения (14–38%) подтверждают уменьшение способности материала к воспламенению. При содержании нанотрубок в нейлоне выше 15 масс.% достигается приемлемый коммерческий противовоспламеняющийся уровень [43]. Объясняют этот эффект тем, что во время нагревания нанокompозита образуется термический изоляционный барьер, который препятствует быстрому воспламенению.

Пленки, наполненные галлоизитными нанотрубками, синтезировали из поливинилового спирта. Модифицирование протекает через стадию образования водородных связей между гидроксильными группами алюмосиликата и поливинилового спирта. Наполнитель существенно снижал скорость кристаллизации и увеличивал термическую стабильность синтезированных нанокompозиционных материалов [44].

Модифицированные силаном природные нанотрубки внедряли в матрицу эпоксидной смолы. При содержании наполнителя 12 масс.% в материале удалось повысить модуль упругости на 40%, а обратимую деформацию — на 133% [45]. Эпоксидные нанокompозиты имели улучшенную в четыре раза ударную вязкость [46]. Детальное изучение прочности материалов эпоксидные смолы/нанотрубки показало, что их прочность на разрыв можно увеличить на 50% без существенного ухудшения других важных характеристик — прочности, модуля упругости и стеклования [47].

Из суспензии нанотрубок и полимерного предшественника готовили карбоксилированную стирен-бутадиеновую резину, которую затем вулканизировали при 150 °С и получали нанокомпозит. В композите между компонентами формируются водородные связи, которые благоприятно влияют на механические характеристики материала и увеличивают модуль упругости в 3,5 раза и предел прочности на 53% [17]. При использовании добавок метакриловой кислоты и метакрилата цинка в приготовлении композита стирен-бутадиен/нанотрубки между его компонентами возникает дополнительное связывание, что повышает предел прочности в три раза [48].

Полученная с использованием природных нанотрубок бумага обладает повышенной пористостью, что чрезвычайно важно для качественной печати [49]. В работе [50] синтезировали нанокомпозиционный материал — акрилат/алюмосиликатные нанотрубки. Для приготовления другого композита — полистирен/алюмосиликатных нанотрубок — использовали модифицированные γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом нанотрубки [51].



Рис. 5. Фотография электронного изображения алюмосиликатных нанотрубок, наполненных полимером

Проведено визуальное наблюдение полимеров в полостях нанотрубок; на рис. 5 представлены электронные фотографии синтезированного материала этиленпропилендиен/алюмосиликатные нанотрубки. Нанокомпозит проявляет улучшенные характеристики прочности (на 873%) и относительного удлинения (на 305%) и меньшую способность к воспламенению по сравнению с исходным полимером [52]. Данный факт дает надежду на синтез химических структур со «сквозной» прошивкой нанотрубок (когда полимер во внутренних полостях непосредственно через химические связи соединен с базой полимера), что значительно увеличит прочностные характеристики композиционных материалов. Наноразмерность трубок предопределяет высокую дисперсность и, следовательно, равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице. Между алюмосиликатными нанотрубками и полимерами, вероятно, образуются ковалентно-ионные химические связи, но вопрос определения их количества остается открытым.

Каталитические свойства алюмосиликатных нанотрубок и материалов на их основе

Галлоизитные нанотрубки обладают каталитической активностью в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях. Их интенсивно используют в качестве носителей катализаторов. На поверхности алюмосиликатных нанотрубок существуют кислотные центры Бренстеда — протоны, локализованные на нескомпенсированных отрицательных зарядах кристаллической решетки и в составе гидроксильных групп Al—OH и Si—OH; кислотные центры Льюиса — 4-, 5-координированные катионы алюминия. В химический состав природных алюмосиликатных нанотрубок входят примеси оксидов железа и титана, обладающие окислительной способностью. Наноразмерность алюмосиликатных нанотрубок ведет к нивелированию ненужных диффузионных явлений и стерических эффектов. Очевидно, что полости нанотрубок гетерогенных катализаторов могут усилить активность и селективность химических реакций.

Алюмосиликатный катализатор использовали в гетерогенных процессах окисления гидразина в присутствии кислорода воздуха с конверсией более 90%. При сравнении каталитической активности галлоизита и каолина обнаружено, что ее уровни сопоставимы и линейно зависят от концентрации кислорода. Прямой взаимосвязи между содержанием примесей металлов и каталитической активностью не прослеживалось в реакции окисления гидразина [53]. На частицах галлоизита происходит фотодеструкция тетрахлорэтилена из воздушной смеси при фотоиллюминации в диапазоне более 300 нм. В случае использования каолина процесс разложения практически отсутствовал [54]. Данный процесс был осуществлен благодаря значительному содержанию фазы анатаза в составе галлозитных нанотрубок. Механизм разложения включает в себя образование тетрахлорэтилен-кислородных молекулярных комплексов с переносом заряда, которые зафиксированы в ультрафиолетовых спектрах. Гетерогенное разложение фторсодержащих соединений на галлозитных нанотрубках при 40 °С происходит с энергией активации 31 кДж·моль⁻¹ с выходом 95%. Следует отметить, что фотоиницирование каталитической реакции деструкции существенно не повлияло на каталитическую активность глины [55].

Высокую активность в каталитической деструкции полистирена проявляют галлозитные нанотрубки в водородной форме при 400–450 °С. Продукты реакций — ароматические соединения (99%), из которых свыше половины составляет стирен. Селективность по стирену можно объяснить молекулярноситовым эффектом гетерогенного катализатора благодаря участию полостей нанотрубок [56]. В реакциях каталитического крекинга углеводородов при 460 °С активность алюмосиликатных нанотрубок в конверсии составляет 24,3%, каолина — 13,4%, а диккит имеет нулевой уровень активности. При одинаковом химическом составе катализаторов обнаружена корреляция между каталитической активностью в реакциях крекинга и легкостью образования L-центров глины. По данным ИК-спектроскопии, интенсивность полос поглощения гидроксильных групп при термической обработке уменьшается в ряду галлозит > каолин > диккит [57].

Алюмосиликатные нанотрубки, модифицированные порфиринами железа(III), проявляются как гетерогенные катализаторы окисления кислородом циклооктена, циклогексана и н-гептана. При повышенных давлениях и использовании анионных и катионных комплексов порфиринов железа удалось с хорошим выходом нанести их на поверхность алюмосиликатных нанотрубок. В условиях модифицирования при pH 5–6 формируются протонированные алюминольные группы Al(OH₂)⁺, которые являются центрами адсорбции анионных металлопорфинов. Катионные металлопорфины адсорбируются при pH выше 2–3 на негативно заряженной поверхности. Имобилизации нейтральных комплексов порфиринов на поверхности алюмосиликатов не наблюдалось, что свидетельствует о преимущественном ион-ионном и ион-дипольном механизме сорбции металлокомплексов. Оксид циклооктена на катализаторе нанотрубки/порфирины железа(III) получен с выходом 99%, в случае использования собственно порфиринов железа(III) выход составляет лишь 68%. При окислении н-гептана в спирт также наблюдаются повышенная активность и селективность гетерогенного катализатора в сравнении с однокомпонентным аналогом. Для объяснения селективности катализаторов в реакциях окисления высказано предположение, что, кроме внешней поверхности, в модифицировании металлокомплексами принимает участие поверхность внутренних полостей, что ведет к проявлению молекулярноситового эффекта в каталитических реакциях [58].

Наночастицы серебра, нанесенные на алюмосиликатные нанотрубки, проявляют активность в каталитической реакции восстановления 4-нитрофенола в аминифенол в водном растворе NaBH₄ [59]. Поверхность алюмосиликатов предварительно обрабатывали реагентами, приводящими к формированию тиольных (S–H) функциональных групп. По данным электронной микроскопии, наночастицы серебра со средним размером 10 нм размещаются изолированно друг от друга. Имобилизация наночастиц происходит через образование химической связи, рентгеноэлектронные спектры 2p-электронов серы с максимумами при 162,4

и 163,7 эВ указывают на формирование ковалентно-ионных Ag–S-связей.

Алюмосиликатные нанотрубки использовали в качестве носителя катализаторов CuBr-[1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилтетраамина] и CuBr-[3-(2-аминоэтиламинопропилтриметоксисилана)] в реакции полимеризации метилметакрилата [16]. При физической адсорбции катализатор окрашивался в фиолетово-голубой цвет, что свидетельствовало о взаимодействии полярных молекул катализатора с гидроксильными группами алюмосиликата. Использование силанов в качестве лиганда в комплексе приводит к повышенному сродству катализатора к поверхности алюмосиликатных нанотрубок. Активированные HCl алюмосиликатные нанотрубки активны в реакции изомеризации с образованием камфена. Выход продукта составляет 24–41%, а реакция протекает по первому порядку [60].

Для эффективного нанесения катализаторов химия поверхности имеет решающее значение, актуальность вопросов определения структуры поверхности алюмосиликатных нанотрубок и их модифицированных форм не вызывает сомнения. Синергетическое действие каталитически активного носителя и катализатора может привести к синтезу уникальных материалов, а роль пустот нанотрубок в катализе предстоит выяснить.

Очевидно, что в мировой литературе существуют разрозненные данные о природных алюмосиликатных нанотрубках. К достижениям в области химии алюмосиликатных нанотрубок можно отнести: получение обширных данных об их катионообменных свойствах и процессах интеркалирования; использование дешевых нанотрубок в качестве темплатов; контролируемое инкапсулирование и выделение полезных веществ из полостей нанотрубок; выявление многообещающих эксплуатационных показателей наноконпозиционных материалов; эффективность нанотрубок в гетерогенном катализе. На наш взгляд, перспективные научные направления химии природных алюмосиликатных нанотрубок всецело связаны с установлением влияния полостей нанотрубок на физико-химические свойства синтезированных с участием нанотрубок соединений.

К актуальным проблемам химии галлозитных нанотрубок, которые предстоит решить, можно отнести:

- разработку эффективных методов синтеза инкапсулированных в нанотрубках химических соединений;
- синтез новых классов соединений с использованием в качестве темплатов алюмосиликатных нанотрубок;
- целенаправленное использование полостей нанотрубок для создания молекулярно-носителевого эффекта;
- дифференциацию свойств внешней и внутренней поверхностей алюмосиликатных нанотрубок и селективное модифицирование внутренней поверхности нанотрубок.

Расширение знаний о природных алюмосиликатных нанотрубках, безусловно, позволит в дальнейшем создавать новые эффективные материалы и успешно использовать их в повседневной деятельности человека.

Систематизовано відомості про хімію природних алюмосиликатних нанотрубок. Наведено дані про хімічний склад, структуру кристалів і поверхні, термічну стабільність та спектральні характеристики нанотрубок. Розглянуто структуротвірні, адсорбційні, каталітичні властивості алюмосиликатних нанотрубок і зазначено переваги використання їх як наповнювачів у полімерних матрицях.

Ключові слова: нанотрубки, алюмосилікати, структура, адсорбція, катализ

Researches of chemistry of natural aluminosilicates nanotubes are reviewed. Chemical composition, structure of crystal and surface, thermal and spectroscopy properties are shown. Template, adsorption, catalytic properties of nanotubes are given.

Key words: nanotubes, aluminosilicates, structure, adsorption, catalysis

1. *Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties* / Brichka S. Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I. et al. // Carbon. — 2004. — № 42. — P. 2581–2587.
2. *Раков Э.Г.* Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. — 2004. — Т. XLVIII, № 5. — С. 12–20.
3. *Раков Э.Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 10. — С. 934–973.

4. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. — 1997. — Т. 167, № 9. — С. 945–972.
5. *Елецкий А.В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. — 2004. — Т. 174, № 11. — С. 1191–1231.
6. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 4. — С. 402–438.
7. *Елецкий А.В.* Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физических наук. — 2007. — Т. 177, № 3. — С. 233–274.
8. *Покропивный В.В.* Неуглеродные нанотрубки. I. Методы синтеза // Порошковая металлургия. — 2001. — № 9–10. — С. 50–63.
9. *Bates T.F., Hildebrand F.A., Swineford A.* Morphology and structure of endellite and halloysite // The American Mineralogist. — 1950. — Vol. 35, № 7–8. — P. 463–484.
10. *Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights / A. Singer, M. Zarei, F.M. Lange, K. Stahr // Geoderma. — 2004. — Vol. 123. — P. 279–295.*
11. *Perederij V.I.* Clay mineral composition and palaeoclimatic interpretation of the Pleistocene deposits of Ukraine Quaternary International. — 2001. — Vol. 76, 77. — P. 113–121.
12. *Овчаренко Ф.Д.* Каолины Украины. Справочник. — К.: Наукова думка, 1982. — 367 с.
13. *Halloysite clay minerals — a review / Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. // Clay minerals. — 2005. — Vol. 40. — P. 383–426.*
14. *Klopprogge T.J., Frost R.L.* Raman microprobe spectroscopy of hydrated halloysite from a neogene cryptokarst from southern Belgium // J. Raman Spectrosc. — 1999. — Vol. 30. — P. 1079–1085.
15. *Palomba M., Porcu R.* Thermal behavior of some minerals // Journal of Thermal Analysis. — 1988. — Vol. 34. — P. 711–722.
16. *Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transferradical polymerization of methyl methacrylate / Barrientos-Ramirez S., Ramos-Fernandez E.V., Silvestre-Albero J. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. — 2009. — Vol. 120, № 1–2. — P. 132–140.*
17. *Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance / Du M., Guo B., Lei Y. et al. // Polymer. — 2008. — Vol. 49. — P. 4871–4876.*
18. *Komusinski J., Stoch L.* Dehydroxylation of kaolinite-group minerals: an ESR study // Journal of Thermal Analysis. — 1984. — Vol. 29. — P. 1033–1040.
19. *Kvividze V.I., Krasnushkin A.V.* The ¹H and ²D NMR spectra and the nature of the molecular motion in the halloysite-water and kaolinite-water systems // Zhurnal Strukturnoi Khimii. — 1977. — Vol. 18, № 1. — P. 58–61.
20. *Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics / Bordallo H.N., Aldridge L.P., Churchman G.J. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — Vol. 112. — P. 13982–13991.*
21. *Study of the structure and thermal behavior of intercalated kaolinites / Kristof J., Toth M., Gabor M. et al. // Journal of Thermal Analysis. 1997. — Vol. 49. — P. 1441–1448.*
22. *Hydrazine-hydrate intercalated halloysite under controlled-rate thermal analysis conditions / Horvath E., Kristof J., Frost R.L. et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2003. — Vol. 71. — P. 707–714.*
23. *Synthesis of mesoporous carbon nanosheets using tubular halloysite and furfuryl alcohol by a template-like method / Wang A., Kang F., Huang Z. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. — 2008. — Vol. 108. — P. 318–324.*
24. *Zhang L., Liu P.* Facile Fabrication of Uniform Polyaniline Nanotubes with Tubular Aluminosilicates as Templates // Nanoscale Res. Lett. — 2008. — № 3. — P. 299–302.
25. *Polymer-modified halloysite composite nanotubes / Li C., Liu J., Qu X. et al. // Journal of Applied Polymer Science. — 2008. — Vol. 110. — P. 3638–3646.*
26. *Baral S., Brandow S., Gabers B.P.* Electroless metalization of halloysite, a hollow cylindrical 1:1 aluminosilicate of submicron diameter // Chem. Mater. — 1993. — № 5. — P. 1227–1232.
27. *Oya A., Kizu K., Otani S.* Porous materials prepared by heating derivatives from halloysite // Journal of materials science. — 1987. — Vol. 22. — P. 4541–4545.
28. *Carbothermal formation of β³-sialon from kaolinite and halloysite studied by ²⁹Si and ²⁷Al solid state MAS NMR / K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinholt, G.V. White, C.M. Hepard // Journal of materials science. — 1994. — Vol. 29. — P. 2611–2619.*
29. *Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study / K.J.D. MacKenzie, D.R.M. Brew, R.A. Fletcher, R. Vagana // J. Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42. — P. 4667–4674.*
30. *Gualtieri A.F.* Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite // Phys. Chem. Minerals. — 2001. — Vol. 28. — P. 719–728.
31. *Levis S.R., Deasy P.B.* Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system // International Journal of Pharmaceutics. — 2002. — Vol. 243. — P. 125–134.
32. *Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations / Y. Lvov, R. Price, B. Gaber, I. Ichinose // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2002. — Vol. 198–200. — P. 375–382.*
33. *Equilibrium and kinetics of 5-aminosalicylic acid adsorption by halloysite / Viseras M.T., Aguzzi C., Cerezo P. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. — 2008. — Vol. 108. — P. 112–116.*

34. *Halloysite* clay nanotubes for controlled release of protective agents / Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Mohwald, R.R. Price // *ACS Nano*. — 2008. — Vol. 2, № 5. — P. 814–820.
35. *Active* Anticorrosion Coatings with *Halloysite* Nancontainers / Shchukin D.G., Lamaka S.V., Yasakau K.A. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — Vol. 112, № 4. — P. 958–964.
36. *Zhao M., Liu P.* Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2008. — Vol. 112. — P. 419–424.
37. *Sorption-Desorption* Characteristics of Methyl Parathion by Clays / F.M. Kishk, T.M. Abu-Sharar, N.M. Bakry, M.B. Abou-Donia // *Arch. Environm. Contam, Toxicol.* — 1979. — № 8. — P. 637–645.
38. *Lin Z., Puls R.W.* Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process // *Environmental Geology*. — 2000. — Vol. 39, № 7. — P. 753–759.
39. *Functionalization* of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane / Yuan P., Southon P.D., Liu Z. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — Vol. 112. — P. 15742–15751.
40. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // *Applied Surface Science*. — 2008. — Vol. 255. — P. 2091–2097.
41. *Crystallization* behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites // *Polymer* / Ning N.-Y., Yin Q.-J., Luo F. et al. // *Polymer*. — 2007. — Vol. 48. — P. 7374–7384.
42. *Du M., Guo B., Jia D.* Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene) // *European Polymer Journal*. — 2006. — Vol. 42. — P. 1362–1369.
43. *The suitability* of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6 / Marney D.C.O., Russell L.J., Wu D.Y. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. — 2008. — Vol. 93. — P. 1971–1978.
44. *Drying* induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film / M. Liu, B. Guo, M. Du, D. Jia // *Appl. Phys. A*. — 2007. — Vol. 88. — P. 391–395.
45. *Natural* inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites / Liu M., Guo B., Du M. et al. // *J. Polymer Res.* — 2008. — Vol. 15, № 3. — P. 205–212.
46. *High* impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes / Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye // *Polymer*. — 2007. — Vol. 48. — P. 6426–6433.
47. *Toughening* epoxies with halloysite nanotubes / S. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu // *Polymer*. — 2008. — Vol. 49. — P. 5119–5127.
48. *Styrene-butadiene* rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid / Guo B., Lei Y., Chen F. et al. // *Applied Surface Science*. — 2008. — Vol. 255. — P. 2715–2722.
49. *Layer-by-layer* nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibrils / Lu Z., Eadula S., Zheng Z. et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2007. — Vol. 292. — P. 56–62.
50. *Mu B., Zhao M., Liu P.* Halloysite nanotubes grafted hyperbranched (co)polymers via surface-initiated self-condensing vinyl (co)polymerization // *J. Nanopart. Res.* — 2008. — Vol. 10, № 5. — P. 831–838.
51. *Zhao M., Liu P.* Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2008. — Vol. 94, № 1. — P. 103–107.
52. *Morphological, thermal and tensile properties* of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites / H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N.A. Fauzi, A.A. Bakar // *Polymer Testing*. — 2008. — Vol. 27. — P. 841–850.
53. *Coyne L., Mariner R., Rice A.* Air Oxidation of Hydrazine. 1. Reaction Kinetics on Natural Kaolinites, Halloysites, and Model Substituent Layers with Varying Iron and Titanium Oxide and θ -Center Contents // *Langmuir*. — 1991. — № 7. — P. 1660–1674.
54. *Kutsuna S., Ibusuki T., Takeuchi K.* Heterogeneous Photoreaction of Tetrachloroethene-Air Mixture on Halloysite Particles // *Environ. Sci. Technol.* — 2000. — Vol. 34, № 12. — P. 2484–2489.
55. *Heterogeneous* Decomposition of $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ and $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ over Various Standard Aluminosilica Clay Minerals in Air at 313 K / Kutsuna S., Chen L., Nohara K. et al. // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — Vol. 36, № 14. — P. 3118–3123.
56. *Performance* of pyrophyllite and halloysite clays in the catalytic degradation of polystyrene / K.-H. Cho, B.-S. Jang, K.-H. Kim, D.-W. Park // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 2006. — Vol. 88, № 1. — P. 43–50.
57. *Rong T.-J., Xiao J.-K.* The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals // *Materials Letters*. — 2002. — Vol. 57. — P. 297–301.
58. *Immobilization* of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions / G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2008. — Vol. 283. — P. 99–107.
59. *Findik S., Gunduz G.* Isomerization of α -Pinene to Camphene // *JAOCs*. — 1997. — Vol. 74, № 9. — P. 1145–1151.
60. *Liu P., Zhao M.* Silver Nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP) // *Applied Surface Science*. — 2009. — Vol. 255, № 7. — P. 3989–3993.