



УДК 544.723

Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонтронит/ CoFe_2O_4

© 2021 Ходосова Н.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}, Бельчинская Л.И.¹, Жабин А.В.²,
Волков А.С.², Куркин Н.А.²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж

²Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3636

Синтез нанокompозитных материалов с полифункциональными свойствами представляет уникальную возможность для получения новых сорбентов. Создание композитов на основе наноразмерных ферритов и алюмосиликатов весьма перспективно, так как сорбционные свойства, каталитические и магнитные характеристики композитов превосходят эти параметры у ферритов и природных минералов. В работе показана возможность синтеза и использования в качестве сорбционного материала композита нонтронит/ CoFe_2O_4 . Синтез шпинели осуществляли одним из методов «мягкой химии» – методом цитратного горения. Использование нитрат-цитратного синтеза позволяет получать монофазные нанопорошки с однородной микроструктурой при меньших температурах и узким распределением частиц по размерам.

Сравнивали сорбционную ёмкость по формальдегиду природного и кислотноактивированного нонтронита, чистой шпинели CoFe_2O_4 и нанокompозита нонтронит / CoFe_2O_4 . Алюмосиликат активировали раствором H_2SO_4 в диапазоне концентраций 0.5-3М. Результатом кислотной обработки алюмосиликата является повышение удельной поверхности, размера и объёма пор, что происходит в результате выщелачивания октаэдрических катионов из промежуточного слоя минерала.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) синтезированный образец феррита кобальта является полностью однофазным. Частицы CoFe_2O_4 имеют неправильную форму, выражена агломерация, размер частиц находится в диапазоне от 30 до 185 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, нанокompозит представляет собой частицы нонтронита неправильной формы размером 10-50 нм с включениями отдельных частиц феррита кобальта размером 10-30 нм.

В работе установлено, что сорбционная способность композита на 17% выше чем у природного алюмосиликата, однако значительно уступает способности кислотно-активированного нонтронита. Полученные изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра. Феррит кобальта имеет наиболее слабую сорбционную активность к формальдегиду. Вероятно, использование для синтеза активированного нонтронита, позволит получить композит с улучшенными сорбционными характеристиками.

Ключевые слова: нанокompозит, сорбция, цитратный метод, шпинель, алюмосиликат.

Введение

Магнитные наночастицы оксидов железа в последние годы привлекают все большее внимание исследователей из различных областей химии, биологии и медицины [1-4]. Проводится активный поиск возможностей создания наноразмерных сорбционных материалов для

расширения областей практического применения сорбентов. Одно из важных направлений подобных материалов – экология, в частности, очистка водных сред от загрязнений [5]. В работе [6] обобщены данные о подходах и методах при синтезе магнитных сорбентов на основе наночастиц оксидов железа. Проведена классификация магнитных сорбен-

тов, примеры их применения для магнитной твердофазной экстракции органических соединений при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей. В источнике [7] показана возможность получения магнитоуправляемого сорбента на основе оксида железа. Магниточувствительные композитные сорбенты, вызывают большой интерес, поскольку магнитные свойства могут существенно упростить их отделение после адсорбции [8]. Для синтеза сорбентов с магнитными свойствами используются наноразмерные ферриты металлов, обладающие химической и термической устойчивостью [9]. Перспективным в этом плане представляется феррит кобальта CoFe_2O_4 , имеющий структуру шпинели и обладающий способностью быстрого перехода суперпарамагнетик/ферромагнетик [10]. Получение магнитных сорбентов с использованием алюмосиликатов, недорогих широко распространённых в природе сорбционных материалов, содержащих большой набор оксидов металлов, в том числе и оксидов железа, является актуальной задачей. На основании анализа научной литературы установлена актуальность синтеза наноразмерных сорбционных материалов в виде нанокомпозитов для создания новых сорбционных материалов с управляемыми функциональными характеристиками.

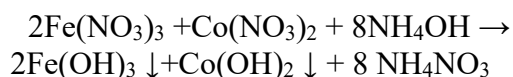
В этой связи целью данной работы является синтез нанокомпозитного сорбента на основе алюмосиликата нонтронита (Нт) с использованием нанопорошка феррита-шпинели CoFe_2O_4 .

Экспериментальная часть

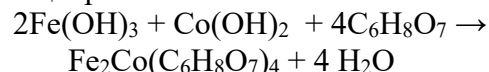
Нт является высокожелезистым монтмориллонитом, структура которого представлена трёхслойным пакетом, включающим два слоя кремнекислородных тетраэдров, разделённых одним октаэдрическим из FeO_6 , между которыми расположены молекулы воды с обменными катионами [11]. Минералы группы монтмориллонита можно использовать без пред-

варительной обработки, однако, хорошо известно, что физические и химические воздействия, например, кислотная и основная модификации, ионный обмен, термомодификация или воздействие различных излучений [12-16] существенно изменяют характеристики минералов, что значительно расширяет сферу использования алюмосиликатов [17,18]. Наиболее вероятная кристаллохимическая формула нонтронита $\text{Fe}_2^{3+}[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})$ [19]. Основные строительные блоки нонтронитовой структуры: тетраэдр $[\text{SiO}_4]_4$ и октаэдр $[\text{Fe}_3\text{O}_6]_9$. В работе использовался минерал Воронежского месторождения, Россия. Согласно данным рентгеноструктурного анализа образец алюмосиликата содержит 80% нонтронита и по 10% иллита и каолинита [20]

Синтез шпинели CoFe_2O_4 осуществляли методом цитратного горения. Кристаллогидраты нитрата железа (III) (ЧДА ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата кобальта (II) (ЧДА CAS 10035-06-0) в стехиометрическом соотношении растворяли в дистиллированной воде, к раствору добавляли 28% раствор аммиака (ХЧ ГОСТ 3760-79) в количестве достаточном для образования гидроксидов кобальта и железа.

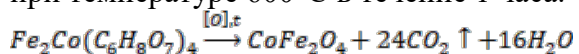


Затем к смеси гидроксидов железа и кобальта добавляли лимонную кислоту и нагревали до образования растворимых цитратов железа и кобальта. Раствор выпаривали до образования тёмно-красного геля – цитрата железа-кобальта.



При дальнейшем нагревании происходило возгорание геля с образованием порошка чёрного цвета CoFe_2O_4 . Феррит кобальта промывали дистиллированной водой, отфильтровывали, высушивали на воздухе, отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в целях удаления воды, непрореагировавших органических ве-

ществ, углерода и перекристаллизации при температуре 600°C в течение 1 часа.



Для изготовления композитного материала Нт/CoFe₂O₄ брали 20 масс. % феррита кобальта и 80 масс. % нонтронита, добавляли к смеси небольшое количество этилового спирта и тщательно перемешивали. Получившуюся пасту сушили на воздухе, после чего отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в целях удаления спирта, примесей и перекристаллизации при температуре 500°C в течение 1 часа.

Фазовый состав синтезированных образцов шпинели и нанокompозита определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda=1.54060$ нм). Съемку проводили в интервале углов $2\theta=10-80^\circ$ с шагом 0.0200. Размер и морфологию частиц CoFe₂O₄ и композита Нт/CoFe₂O₄ определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120).

Преадсорбционную активацию Нт проводили растворами H₂SO₄ различной концентрации (0.5-3 М) [21] в соотношении минерал: модификатор – 1 : 4. Раствор модификатора приливали к сорбенту и нагревали при температуре 98°C в течении 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 110°C до постоянной массы, измельчали и рассеивали до фракции 200-315 мкм. Химический состав образцов Нт получен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре S8 TIGER. Значения удельной поверхности, общего объема и среднего диаметра пор Нт получены с использованием автоматического анализатора поверхности и размера пор NOVA 2200E фирмы Quantachrome. Исследовали сорбционную способность природного и кислотоактивированного Нт, чистого CoFe₂O₄ и нанокompозита Нт/CoFe₂O₄ к формальдегиду – токсичному альдегиду 2-го класса опасности

[22]. Для анализа к 0.5 г образца прибавляли 0.025 дм³ раствора формальдегида, время сорбции 2 часа. По окончании сорбции раствор отфильтровывали. В фильтрате определяли содержание формальдегида сульфитным методом. Относительная ошибка определения 1-3%.

Обсуждение результатов

Феррит кобальта CoFe₂O₄ представляет собой магнитно-жесткий ферромагнетик с температурой Кюри 793 К с высоким значением коэрцитивной силы, обладающий высокой химической стабильностью [23, 24]. Это позволяет использовать кобальтовую шпинель и композитные материалы с ней в качестве магнитных сорбентов за счет легкого извлечения материала из водной суспензии под действием магнитного поля постоянного магнита [25, 26]. Известно, что физические и химические свойства наноразмерных материалов в значительной степени зависят от способа получения, который определяет кристалличность, морфологию и размер частиц, наличие примесей. По данным РФА (рис. 1) синтезированный цитратным методом образец феррита кобальта является полностью однофазным. Набор рефлексов на дифрактограмме соответствует кобальтовой феррошпинели CoFe₂O₄ [27]

По данным ПЭМ (рис. 2) частицы феррита кобальта имеют неправильную форму, явно выражена агломерация. Размер частиц находится в диапазоне от 30 до 185 нм. Преобладающая по размерам фракция частиц лежит в интервале 60-80 нм.

По данным ПЭМ частицы нонтронита характеризуются стержнеобразной формой, вытянутой в одном направлении с длиной от 100 до 300 нм и шириной до 50 нм, значительной степенью агломерации (рис.3, а). В то же время, на снимках проявляются округлые полупрозрачные частицы размером порядка 20 нм. Различная морфология частиц связана, вероятно, с механическими воздействиями при приготовлении препарата для ана-

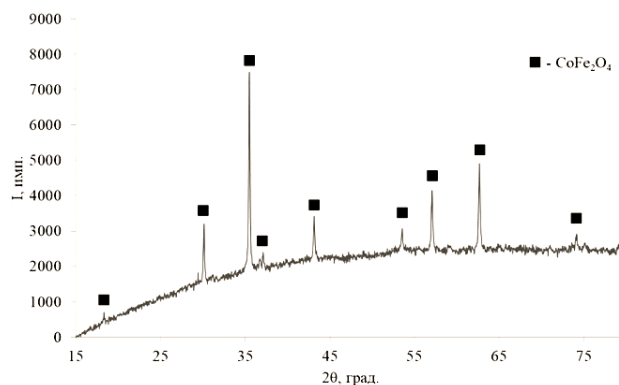


Рис 1. Дифрактограмма образца CoFe_2O_4 , синтезированного цитратным методом
Fig 1. XRD patterns of a CoFe_2O_4 sample synthesised by the citrate method

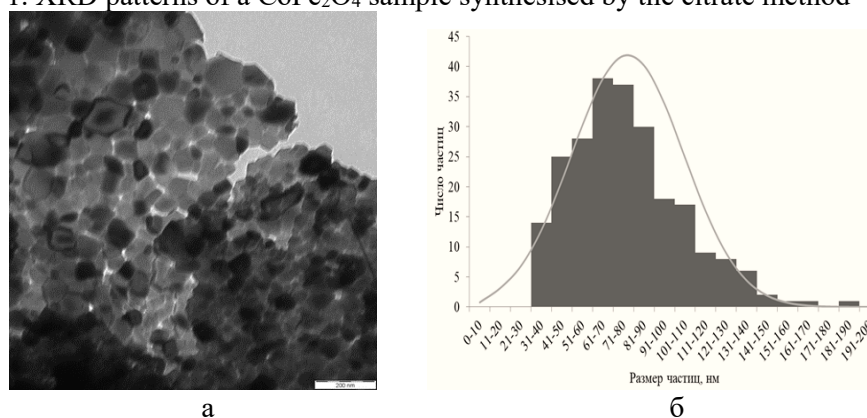


Рис 2. ПЭМ изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) CoFe_2O_4
Fig 2. A TEM image (a) and a histogram of the CoFe_2O_4 particle size distribution (b)

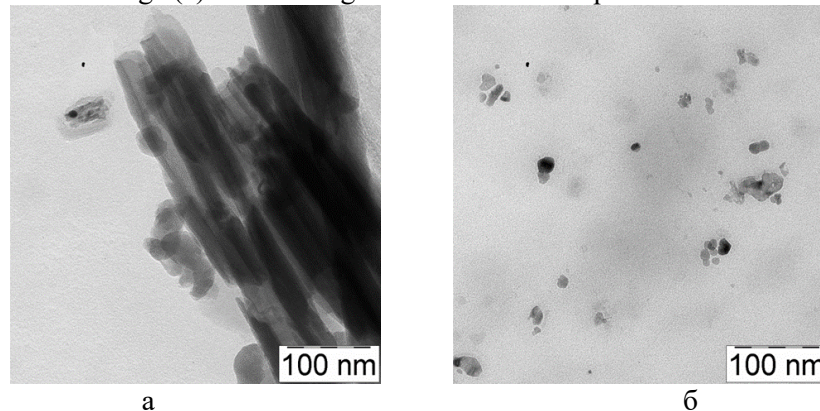


Рис 3. ПЭМ изображение нонтронита (а) и нанокompозита $\text{Nt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (б)
Fig 3. A TEM image of nontronite (a) and the $\text{Nt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (b)

литических исследований.

Нанокompозит $\text{Nt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, синтезированный как механическая смесь готовых прекурсоров, представляет собой частицы нонтронита неправильной формы размером 10-50 нм (светло-серые округлые образования, рис. 3,б) с включениями отдельных частиц феррита кобальта размером 10-30 нм (малочисленные темные частицы). Как видно из ПЭМ изображения, вытянутая стержнеобраз-

ная форма частиц нонтронита исчезает, что, видимо, связано с разрушением слоистой структуры природного алюмосиликата при отжиге нанокompозита, хотя по литературным данным [28] прокаливание до 510°C практически не сказывается на структуре слоистых силикатов. Только при отжиге при 550°C слоистый силикат полностью теряет воду (в том числе и OH-группы) и сжимается с образованием слюдоподобной структуры.

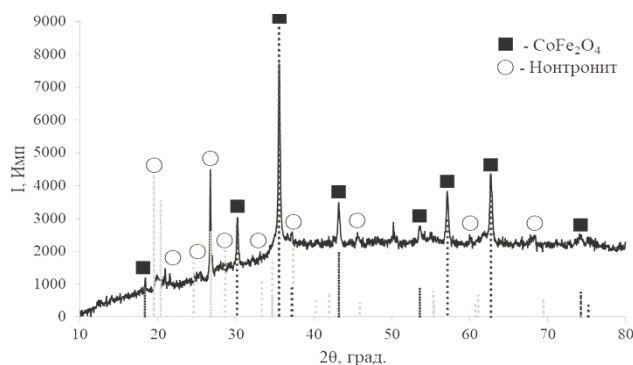


Рис. 4. Дифрактограмма образца нанокompозита Нт/CoFe₂O₄
 Fig 4. An XRD pattern of the sample of the Nt/CoFe₂O₄ nanocomposite

Таблица 1. Химический состав нонтронита до и после кислотной обработки, %
 Table 1. Chemical composition of nontronite before and after treatment with acid, %

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Н_прир	67.70	14.51	1.74	0.11	1.21	1.82	3.79	8.71
Н_H ₂ SO ₄	72.91	13.51	1.50	0.05	1.28	0.23	3.63	6.49

На дифрактограмме нанокompозита Нт/CoFe₂O₄ (рис. 4) идентифицируются все основные рефлексы кобальтовой шпинели (рис. 1), хотя необходимо отметить исчезновение двух слабых брэгговских отражений. Для нонтронита можно идентифицировать наиболее интенсивные рефлексы согласно базе данных ICDD, однако их относительная интенсивность значительно снижена, что может быть связано с разрушением слоистой структуры минерала и частичной рентгеноаморфностью образца.

В таблице 1 представлены данные рентгенофлуоресцентного анализа необработанного Нт и кислотнообработанного Нт.

При кислотной активации нонтронита протекает катионный обмен, увеличивается концентрация протонных центров на его поверхности, удаляются каркасные катионы Al³⁺, Fe^{2+/3+}, Mg²⁺, в то время как нерастворимый оксид кремния остается и за счёт этого его содержание увеличивается. Эти процессы приводят к частичному разрушению структуры об-

разца и снижению кислотности. Следствием кислотной обработки является изменение химического состава образца: уменьшение содержания оксидов Al₂O₃, MgO, P₂O₅, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, за исключением оксида калия (табл.1).

Кислотная активация влияет и на формирование пористой структуры нонтронита. Активированная форма алюмосиликата имеет повышенные значения удельной поверхности (в 2 раза), размера пор (в 1.3 раза) и объёма пор (в 2.9 раза) (табл. 2). Согласно [29] увеличение площади поверхности происходит в результате выщелачивания октаэдрических катионов из промежуточного слоя минерала, а также указывает на взаимосвязь между величиной удельной поверхности и уменьшением содержания оксидов Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MgO в кислотноактивированном нонтроните.

Изотермы адсорбции формальдегида, полученные на исследуемых образцах, представлены на рис. 5.

Полученные изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра.

Таблица 2. Характеристики нонтронита до и после кислотной активации
 Table 2. Characteristics of nontronite before and after acid activation

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, А	Объём пор, см ³ /г
Н_прир	105.28	53.33	0.14
Н_H ₂ SO ₄	229.45	71.81	0.41

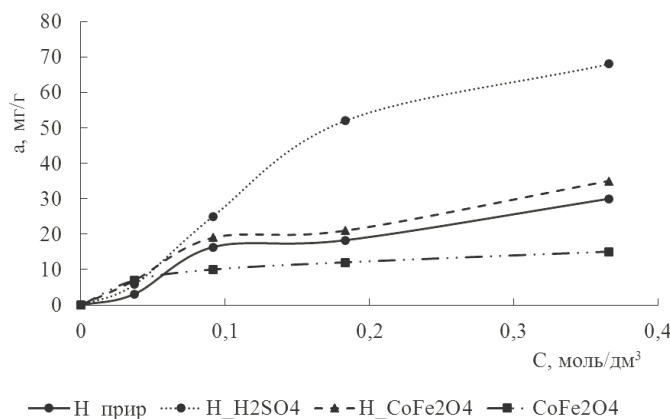


Рис. 5. Изотермы адсорбции формальдегида

Fig. 5. Formaldehyde adsorption isotherms

Феррит кобальта имеет наиболее сорбционную активность к формальдегиду, определяемую по величине удельной адсорбции ($a=13$ мг/г). Для природного нонтронита величина адсорбционной емкости выше – 27 мг/г. Адсорбция формальдегида на нанокompозите $\text{Ht}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ выше чем на феррите кобальта и на чистом нонтроните ($a=30$ мг/г). Насыщение поверхности нанокompозита достигается при небольшой концентрации формальдегида, равной 0.2 моль/дм³. Кислотно-активированный Нт проявляет максимальную адсорбционную активность из исследуемых сорбентов ($a=70$ мг/г). В случае чистых ферритов-шпинелей согласно [30] протекает адсорбция, не сопровождающаяся выделением эквивалентного количества других ионов из твердого тела. Таким образом, допирование CoFe_2O_4 с одной стороны, и изменение метода синтеза $\text{Ht}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с другой, приводят к увеличению сорбционной активности нанокompозита. Перспектив-

ным представляется и активация такого композита, содержащего магниточувствительный компонент, электромагнитным полем, т.к. ранее [15] выявлено значительное влияние слабого импульсного электромагнитного поля на сорбционные характеристики природных алюмосиликатов.

Заключение

Таким образом, синтезированный нанокompозит $\text{Ht}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ при механическом смешивании готовых прекурсоров (нонтронит и феррит кобальта) является более эффективным сорбентом в сравнении с природным Нт, однако эта эффективность невелика и оценивается в 17%. Кислотная активация Нт приводит к более существенным результатам, что предполагает в дальнейшем использовать активированный Нт для получения магниточувствительного композитного сорбента с возможной последующей активацией его электромагнитным полем.

Результаты исследований частично получены на оборудовании
Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.
<http://ckp.vsu.ru>

Список литературы

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. С. 539-574

2. Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. pp. 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
3. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A. et al. // *Chem Rev.* 2008. Vol. 108. pp. 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>

4. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. Vol. 7. pp. 1-37. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.012>
5. Кыдралиева К.А., Юрищева А.А., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. и др. Патент RU 2547496.
6. Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. // *Журнал аналитической химии.* 2016. Т. 71. № 4. С. 339-356.
7. Германов Е.П., Кутушов М.В. Патент RU 2 255 800 С1.
8. Haicheng L., Wei C., Cheng L., Yu L., Changlong D. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014. Vol. 194. pp. 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.038>
9. Nappini S., Magnano E., Bondino F. et al. // *J. Phys. Chem.* 2015. Vol. 119 (45). pp. 25529-25541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04910>
10. Song Q., Zhang Z.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. pp. 6164-6168. <https://doi.org/10.1021/ja049931r>
11. Ципурский С.И., Дриц В.А., Чекин С.С. // *Известия Академии наук СССР, серия геологическая.* 1978. № 10. С. 105-113.
12. Juang R.-S., Lin S.-H., Tsao K.-H. // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2002. Vol. 254. pp. 234-241. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8629>
13. Noyan H., Önal M., Sarikaya Y. // *Food Chemistry,* 2007, No 105. pp. 156-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>
14. Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Барков К.А., Ивков С.А. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2020. Т. 22. № 1. С.18-27.
15. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Anisimov M.V. et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. Vol. 53. No 5. pp. 793-800.
16. Köster H.M., Ehrlicher H.A., Gilg R. // *Clays and Clay Minerals.* 1999. Vol. 34. pp. 579-599.
17. Hassan M.S., Abdel-Khalek N.A. // *Applied Clay Science.* 1998. Vol. 13. pp. 99-115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00021-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00021-0)
18. Jovanovic N., Janackovic J. // *Applied Clay Science.* 1991. Vol. 6. pp. 59-68. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90010-7](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90010-7)
19. Singh S., Munjal S., Khare N. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2015. Vol. 386. pp. 69-73.
20. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Y. et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2016. Vol. 52. No 4. pp. 599-606.
21. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Y., Petukhova G.A. et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2015. Vol. 51. No 5. pp. 779-786.
22. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека. ГН 1.1.029-98. М. Госкомсанэпиднадзор России. 1995. 17 с.
23. Pallai V., Shah D.O. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 163. pp. 243-248. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00280-6)
24. Skomski R. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. pp. 841-896. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>
25. Salunkhe A.B., Khot V.M., Thorat N.D. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 264. pp. 598-604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.073>
26. Liu F., Laurent S., Fattahi H. et al. // *Nanomedicine.* 2011. Vol. 6. No 3. pp. 519-528. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.16>
27. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
28. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5. Amsterdam: Elsevier. 2013. 787 p.
29. Diaz F.C., Sanctos P.S. Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectitic Clays. *Química Nova.* 2001. Vol. 24. pp. 345-353.
30. Tatarchuk T., Myslin M., Mironyuk I., Bououdina M. et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2020. Vol. 819. pp. 152945

Physical and chemical characteristics of a nanocomposite sorbent, nontronite/CoFe₂O₄

©2021 Khodosova N.A.¹, Tomina E.V.^{1,2}, Belchinskaya L.I.¹, Zhabin A.V.², Volkov A.S.², Kurkin N.A.²

¹Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh

²Voronezh State University, Voronezh

The synthesis of nanocomposite materials with polyfunctional properties opens up a unique opportunity to obtain new sorbents. Creating composites based on nanosized ferrites and aluminosilicates is very promising since their sorption properties and catalytic and magnetic characteristics exceed those of ferrites and natural minerals. The paper shows the possibility to synthesise and use the nontronite/CoFe₂O₄ composite as a sorption material. Spinel was synthesised by a “soft chemistry” method, the method of citrate combustion. Nitrate-citrate synthesis allows obtaining monophase nanopowders with a homogeneous microstructure at lower temperatures and a narrow particle size distribution.

We compared the sorption capacity for the formaldehyde of natural and acid-activated nontronite, pure spinel CoFe₂O₄, and the nontronite/CoFe₂O₄ nanocomposite. The aluminosilicate was activated with a H₂SO₄ solution within the concentration range of 0.5-3M. Acid treatment of aluminosilicate resulted in an increase in the specific pore surface, the pore size, and pore volume, which was caused by leaching octahedral cations from the intermediate layer of the mineral.

According to the data from X-ray fluorescence analysis, the synthesised sample of cobalt ferrite was completely single-phase. CoFe₂O₄ particles were of irregular shape with pronounced agglomeration. The size of particles was within 30 to 185 nm. According to the data of transmission electron microscopy, the nanocomposite was comprised of nontronite particles of irregular shape, 10-50 nm in size with inclusions of individual cobalt ferrite particles 10-30 nm in size.

It was found that the sorption capacity of the composite was 17% higher than that of natural aluminosilicate, however, it was significantly inferior to that of acid-activated nontronite. The obtained adsorption isotherms were described by the Langmuir equation. Cobalt ferrite had the weakest sorption activity towards formaldehyde. The use of activated nontronite for the synthesis might allow obtaining a composite with improved sorption characteristics.

Keywords: nanocomposite, sorption, citrate method, spinel, aluminosilicate.

References

- Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu., *Uspekhi khimii*, 2005, Vol. 74, pp. 539-574.
- Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, Vol. 46, pp. 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Laurent S., Forge D., Port M., Roch A. et al., *Chem Rev*, 2008, 108:2064-2110 Vol. 108, pp. 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
- Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., *J. Iran. Chem. Soc.*, 2010, Vol. 7, pp. 1-37. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.012>
- Kydraliev A.K., Yurischeva A.A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. et al. Patent RU 2547496.
- Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrenko S.G., *J. of Analytical Chemistry*, 2016, Vol. 71, No 4, pp. 339-356.
- Germanov E.P., Kutuschov M.V. Patent RU 2 255 800 C1.
- Haicheng L., Wei C., Cheng L., Yu L., Changlong D., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, Vol. 194, pp. 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.038>
- Nappini S., Magnano E., Bondino F. et al., *J. Phys. Chem.*, 2015, Vol. 119 (45), pp. 25529-25541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04910>
- Song Q., Zhang Z.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, Vol. 126, pp. 6164-6168. <https://doi.org/10.1021/ja049931r>
- Tsipurskii S.I., Drits V.A., Chekin S.S. *Izvestiya Akademii nauk USSR, Seriya geologicheskaya*, 1978, No 10, pp. 105-113.
- Juang R.-S., Lin S.-H., Tsao K.-H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, Vol. 254, pp. 234-241. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8629>
- Noyan H., Önal M., Sarikaya Y., *Food Chemistry*, 2007, No 105, pp. 156-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>
- Bel'chinskaya L.I., Zhuzhukin K.V., Barokov K.A., Ivkov C.A. et al., *Condensed Matter and Interphases*, 2020, Vol. 22, No 1, pp. 18-27.

15. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Anisimov M.V. et al., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, Vol. 53, No 5, pp. 793-800.
16. Köster H.M., Ehrlicher H.A., Gilg R., *Clays and Clay Minerals*, 1999, Vol. 34 pp. 579-599.
17. Hassan M.S., Abdel-Khalek, N.A., *Applied Clay Science*, 1998, Vol. 13, pp. 99-115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00021-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00021-0)
18. Jovanovic N., Janackovic J., *Applied Clay Science*, 1991, Vol. 6, pp. 59-68. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90010-7](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90010-7)
19. Singh S., Munjal S., Khare N., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, Vol. 386, pp. 69-73.
20. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Y. et al., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, Vol. 52, No 4, pp. 599-606.
21. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Y., Petukhova G.A. et al., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, Vol. 51, No 5, pp. 779-786.
22. The list of substances, products, production processes, domestic and natural factors that are carcinogenic to humans. GN 1.1.029-98. – M., Goskomsanepidnadzor Russia, 1995, 17 p.
23. Pallai V., Shah D.O., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, Vol. 163, pp. 243-248. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00280-6)
24. Skomski R., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, Vol. 15, pp. 841-896. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>
25. Salunkhe A.B., Khot V.M., Thorat N.D. et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2013, Vol. 264, pp. 598-604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.073>
26. Liu F., Laurent S., Fattahi H. et al., *Nanomedicine*. 2011, Vol. 6, No 3, pp. 519-528. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.16>
27. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
28. Bergaya F., Lagaly G., *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5*. Amsterdam, Elsevier, 2013, 787 p.
29. Diaz F.C., Sanctos P.S. Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectitic Clays. *Química Nova*, 2001, Vol. 24, pp. 345-353.
30. Tatarchuk T., Myslin M., Mironyuk I., Bououdina M. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 819, pp. 152945

Ходосова Наталья Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж

Томина Елена Викторовна – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бельчинская Лариса Ивановна – д.т.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова, Воронеж

Жабин Александр Васильевич – к.г.-м.н., доцент кафедры общей геологии и геодинимики, Воронежский государственный университет, Воронеж

Куркин Николай Андреевич – магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж

Волков Александр Сергеевич – бакалавр 3 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж

Khodosova Nataliya A. – Ph.D (chemistry), associate Professor at Chemistry department of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, e-mail: nhodosova@mail.ru

Tomina Elena V. – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Belchinskaya Larissa I. – doctor of technical sciences, professor at the department of chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, e-mail: belbom@mail.ru

Zhabin Aleksandr V. – associate Professor at General geology and Geodynamics department of the Voronezh State University, Voronezh, email: zhabin01@gmail.com

Kurkin Nikolay A. – a 2nd year master's student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kurkin.nik@yandex.ru

Volkov Alexander S. – bachelor 3 years of study, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: volkov20082000@mail.ru