На правах рукописи

A

Красилин Андрей Алексеевич

Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила

Специальность 1.4.15 – Химия твердого тела

Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории новых неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физикотехнического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный консультант	Гусаров Виктор Владимирович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН.
Официальные оппоненты	Ремпель Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, про- фессор, академик, Федеральное государ- ственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделе- ния Российской академии наук, директор. Лукашин Алексей Викторович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор. Толстой Валерий Павлович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Ведущая организация	профессор. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твер- дого тела Уральского отделения Россий- ской академии наук.

Защита диссертации состоится «12» октября 2023 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 01.4.015.94 ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: http://igic.ras.ru/

Автореферат разослан « 9 » августа 2023 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 01.4.015.94, кандидат химических наук

hour M.A. Рюмин

1 Общая характеристика работы

Актуальность темы. Открытие тубулярной морфологии гидросиликатов со структурой хризотила в середине ХХ-го века заложило основы для формирования нового класса соединений со способностью к сворачиванию. Три нанотубулярных гидросиликата со структурами имоголита, хризотила и галлуазита обладают рядом важных особенностей, включая нахождение в природе в заметных количествах в виде различных минералов, высокое аспектное отношение (отношение длины к диаметру), высокая удельная площадь поверхности, различное строение внутренней и внешней поверхностей, обилие ОН-групп для химической модификации, высокая термическая стойкость, высокий модуль Юнга и так далее. Данный ряд свойств обусловил применение этих минералов и синтетических соединений с аналогичной структурой в различных по назначению композиционных материалах, в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, капсул для функциональных веществ. Вместе с этим проблема формирования наносвитков с близкими значениями радиуса кривизны (узким распределением по размерам) приобрела фундаментальный интерес, не угасающий до сих пор.

Разработка методов получения синтетических аналогов природных минералов существенно расширило круг соединений с нанотубулярной морфологией и потенциал их применения, однако и породило новые вопросы. Например, до сих пор не удалось надёжно воспроизвести синтез наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита а также других соединений, сворачивающихся в аналогичном галлуазиту направлении (кремний-кислородным подслоем наружу) – часто в этом случае в лабораторных условиях образуются частицы с пластинчатой морфологией, а не тубулярной. Синтез ряда гидросиликатов, потенциально способных к сворачиванию, остаётся затруднён в том числе в связи с окислительными условиями гидротермальной среды. Катионные замещения, проводившиеся в нанотубулярных гидросиликатах, редко сопровождались количественной оценкой возможного изменения морфологии. Вместо этого приводились качественные соображения на основе эффективных ионных радиусов замещающих друг друга катионов. Имеются случаи выявления противоположно направленных тенденций изменения размеров гидросиликатных наносвитков при замещении на один и тот же катион. В ряде работ также отмечалось различное соотношение замещающих друг друга катионов от частицы к частице. В большинстве имеющихся работ

гидросиликаты со структурой имоголита, галлуазита и хризотила не рассматривались как единая группа. Формальное разделение трёх структурных типов гидросиликатов по разным классам разобщило проводимые исследования до такой степени, что в статьях, например, по гидросиликатам со структурой имоголита другие структуры со схожим механизмом образования часто не упоминались (и наоборот). Отдельно следует отметить неоднозначность с определением механических свойств наносвитков, а именно большой разброс значений их модуля Юнга и существование размерной зависимости модуля Юнга от диаметра наносвитков.

Перечисленные выше обстоятельства свидетельствуют о необходимости и актуальности исследования взаимосвязей состава, строения, морфологии и свойств синтетических гидросиликатов.

Целью работы являлось создание физико-химических основ направленного синтеза гидросиликатов со слоистой структурой, способных к самопроизвольному сворачиванию.

Основными задачами исследования выступали:

a) Построение энергетической теории формирования многостенных наносвитков и многослойных пластин;

б) Создание энергетических и термодинамических моделей, предполагающих распределения замещающих друг друга катионов по спирали свитка, а также экспериментальная проверка данного эффекта;

в) Определение взаимосвязи химического состава слоя и строения гидросиликатных наносвитков (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ в совокупности с исследованием их механических характеристик;

г) Определение условий формирования гидросиликатных наносвитков, содержащих элементы с изменяющейся степенью окисления;

д) Определение условий для химических и структурных трансформаций гидросиликатных наносвитков в окислительно-восстановительных газовых средах, необходимых для придания им новых свойств, в том числе магнитных и каталитических.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана энергетическая теория самопроизвольного сворачивания кристаллов со слоистой структурой с образованием наносвитков. Впервые детально проанализированы с энергетических позиций условия формирования наносвитков на примере образования частиц гидросиликатов со структурами галлуазита, имоголита и хризотила.

2. Экспериментально обнаружен и теоретически описан эффект формирования наносвитков переменного состава с изменяющимся

соотношением компонентов по спиральной координате свитка, как функции кривизны слоя. Показаны практические следствия эффекта, связанные с градиентным распределением фаз по радиусу металл-оксидных нанотубулярных композитов, формирующихся при термохимической обработке наносвитков на основе катионов переходных металлов в восстановительной газовой среде.

3. Теоретически предсказан и экспериментально подтверждён эффект асимптотического стремления диаметра наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в процессе их формирования к некоторому критическому значению.

4. С позиций энергетической теории самопроизвольного сворачивания кристаллов впервые объяснён эффект полигонизации наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила при достижении некоторого критического значения их диаметра.

5. С позиций энергетической теории впервые определены условия формирования наносвитков в случае конкуренции за направление сворачивания составляющих внутренней энергии на примере наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита.

6. Впервые показано, что причиной вариации значений модулей Юнга и сдвига наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила является наличие нескольких возможных направлений сворачивания, формирующихся под действием стремления к минимизации поверхностной энергии и изменяющегося химического состава слоя.

7. Определён комплекс каталитических и магнитных свойств наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила различного состава и образованных из них металл-оксидных нанокомпозитов.

Теоретическое и практическое значение работы. Разработанная энергетическая теория самопроизвольного сворачивания кристаллов с образованием наносвитков стала теоретической основой прогноза и описания формирования и ряда принципиально новых эффектов в тетраде "состав-структура-дисперсность-свойство" в объектах, не являющихся классическими для физикохимии твёрдых тел. В частности, в этих объектах трансляционная симметрия может существовать по криволинейным осям, в том числе по спиральным.

Определены физико-химические условия направленного гидротермального синтеза гидросиликатных наносвитков широкого спектра составов и их последующей термохимической модификации с образованием металл-оксидных нанотубулярных композитов с градиентным распределением фаз по их радиусу. Экспериментально обнаруженная и теоретически описанная взаимосвязь химического состава и кривизны слоя в наносвитках является новым фактором, определяющим возможность конструировать структуру и морфологию широкого круга нанотубулярных объектов.

Показано, что результаты энергетической теории сворачивания кристаллических наносвитков могут быть использованы для решения проблемы определения физико-химических условий устойчивого формирования в гидротермальных условиях наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита заданного состава и для перехода к более чистым (в отличие от минералов) материалам биомедицинского и других важных для современной техники и технологии приложений.

Разработанный подход к гидротермальному синтезу гидросиликатных наносвитков, содержащих элементы с переменной степенью окисления может быть использован для расширения класса нанотубулярных гидросиликатов.

Определённая в работе взаимосвязь состава, строения и размеров гидросиликатных наносвитков является основой для физико-химического конструирования и синтеза металл/силикатных композитов с заданным фазовым составом, размером и распределением частиц металлических и оксидных фаз по объёму нанотубулярной композиционной частицы. В свою очередь, полученные металл/силикатные композиты потенциально перспективны для применения в качестве магнитоуправляемых адсорбентов, катализаторов и составляющих устройств для диагностики магнитной структуры материалов.

Материалы диссертации вошли в состав лекционных курсов «Экспериментальные и расчётные методы в исследовании фазовых равновесий», преподаваемого в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), а также «Специальные разделы неорганической химии», преподаваемого в Университете ИТМО.

Методология и методы исследования. Подход к исследованию состава, строения, морфологии и свойств гидросиликатных частиц основывался на взаимодополняющих друг друга методов физико-химического моделирования и анализа. Основное допущение энергетической модели, а также методов исследования механических свойств, было связано с возможностью применения уравнений механики сплошных сред для объектов малого размера (менее 100 нм). Среди методов моделирования следует отметить непосредственно сам феноменологический подход, теорию функционала плотности, а также энергетическую теорию изоморфной смесимости, разработанную в том числе В.С. Урусовым.

Получение объектов исследования осуществлялось методом соосаждения из растворов, гидротермальным методом, а также последующей термической обработкой в различных газовых средах. Методы исследования выбирались таким образом, чтобы обеспечить комплексную характеризацию объектов. Анализ проводился с помощью порошковой рентгеновской дифракции (в том числе при нагреве образца), сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов, рентгеноспектрального микроанализа, мёссбауэрской спектроскопии, спектрофотомерии в УФ и видимой областях, синхронного термического анализа, термопрограммируемого восстановления, низкотемпературной адсорбции азота, жидкостной хроматографии, атомно- и магнитно-силовой микроскопии.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного аналитического оборудования, корреляцией расчётных и экспериментальных результатов, публикациями в рецензируемых изданиях, а также широкой апробацией на научных конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Энергетическая теория образования кристаллических наносвитков с градиентными внутренними напряжениями, как инструмент для определения их морфологии, размерных параметров, поведения и свойств.

2. Эффект неравномерного распределения изоморфно замещающихся катионов в наносвитке с изменяющейся кривизной сворачивающегося слоя.

3. Физико-химические основы управления строением и морфологией слоистых гидросиликатов со структурой хризотила путём варьирования химического состава катионных подрешёток.

4. Характер влияния состава гидросиликатов со структурой хризотила и термохимически стимулированных превращений на их свойства и перспективы применения.

Личный вклад автора состоял в создании энергетической теории сворачивания и получении всех расчётных закономерностей в рамках теории. Синтез и термическая модификация гидросиликатов со структурой хризотила осуществлялась самим автором или под его руководством. Химическая модификация природного гидросиликата, исследования свойств, анализ и обобщение результатов проводились при непосредственном участии автора. Автор внёс существенный вклад в постановку цели и задач исследования в целом, отдельных его этапов, а также в части выявления и интерпретации взаимосвязей состава, строения и свойств наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила и продуктов их модификации.

Апробация работы проводилась на ряде конференций: Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль 2018, Иваново 2021 rr.); International conference on clay science and technology «Euroclay» (Paris 2019 г.); International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films «MGCTF» (St.-Petersburg 2019 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск 2019 г.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород 2020, 2021, 2022 гг.); Российское совещание экспериментальной минералогии (Иркутск 2022 г.); Euro-Asian ПО Symposium «Trends in MAGnetism» (Kazan, 2022); Всероссийская конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» и Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург 2022 г.).

Отдельные результаты работы были получены в рамках Государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 16-13-10252, 17-73-10426, 19-13-00151), Министерства образования и науки (грант Президента РФ МК-1962.2021.1.3).

Публикации. По тематике работы опубликовано 33 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень утверждённых Учёным советом ИОНХ РАН изданий, из них 22 статьи опубликованы после защиты кандидатской диссертации.

Объём и структура диссертации. Диссертация выполнена на 345 страницах машинописного текста, содержит 186 рисунков и 29 таблиц (включая рисунки и таблицы приложений). Список литературы содержит 432 источника. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трёх приложений.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела в частях: 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов»; 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов»; 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов»; 4 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных реагентов»; 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов»; 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» и 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

2 Основное содержание работы

В первом разделе представлен литературный обзор по тематике работы, включающий описания класса частиц с тубулярной морфологией, подходов к моделированию формирования, структуры и свойств гидросиликатных нанотрубок и наносвитков, влияния параметров синтеза и катионного состава на морфологию и особенности строения, а также некоторых областей практического применения гидросиликатных наносвитков. В заключении первого раздела сформулированы основные предпосылки для данной диссертации. Второй раздел посвящён построению энергетической теории сворачивания плоского слоя в свиток. Приведены основные уравнения энергетической теории, варианты их модификации, а также сравнение некоторых теоретических результатов с экспериментальными данными. В третьем разделе рассматриваются синтез, строение и морфология гидросиликатов со структурой хризотила широкого круга составов, а также проверяются некоторые предсказания энергетической теории. В четвёртом разделе исследуются свойства, в том числе термические, механические и магнитные, наносвитков и продуктов их модификации, а также ряд их применений в адсорбции, катализе и энергетике. В заключении сформулированы основные выводы по работе.

2.1 Энергетическая теория образования кристаллических наносвитков с градиентными внутренними напряжениями

2.1.1 Основные уравнения и допущения

Разработанная энергетическая теория основывалась на ряде допущений и приближений. Предполагалось, что процесс сворачивания (морфологического изменения) не сопровождается структурными изменениями слоя, при этом допускалась возможность изменения локального химического состава слоя. Слой в целом рассматривался как непрерывная среда с возможностью описания её с помощью уравнений механики сплошных сред, несмотря на очень малые размеры, – так, толщина гидросиликатного слоя составляет, как правило, 0,4 нм. Несмотря на обнаруженную ранее зависимость упругих модулей от толщины слоя, а также зависимость модуля Юнга нанотрубки от диаметра, в данной работе при расчете упругой энергии он будет приниматься постоянной величиной. Это допущение оправдывается тем, что при сворачивании слоя с образованием наносвитка толщина его практически не меняется. Кристаллическая структура слоя определялась в модели посредством ряда параметров, таких как модуль Юнга, радиус механически ненапряжённого слоя (зависящий от размерного несоответствия между подслоями), удельная поверхностная энергия, удельная энергия межслоевого взаимодействия и т.д. Предполагалось при этом, что практически все структурные параметры не зависят от кривизны слоя. В частности, поверхностная энергия



Рисунок 1 – Схематические изображения а) структуры октаэдрического подслоя хризотила; б) структуры октаэдрического подслоя галлуазита; в) псевдогексагонального тетраэдрического подслоя; г) отдельного тетраэдра SiO₄

частицы при размере менее 3-5 нм становится функцией кривизны [2]. В данной работе эта зависимость опускается. Предполагалось, что свораплоского чивание прямоугольного слоя происходит по направлению параллельному одному из рёбер. Энерэффект гетический сворачивания определялся путём сравнения трёх энергетических компонент: а) упругой энергии, пропорциональной квадрату разности текущей кривизны и кривизны механически ненапряжённого слоя; б) поверхностной энергии, равной сумме произведений площадей поверхности на соответствующие значения удельных поверхностных энергий; в) энергии межслоевого вза-

имодействия, пропорциональной площади поверхности контакта в случае, если сворачивание происходит более чем на один виток. Радиус кривизны механически ненапряжённого слоя r_0 определялся через характерные размеры внешнего и внутреннего подслоёв, которые в свою очередь зависели от химического состава этих подслоёв (рисунок 1).

Под слоями переменного состава в работе понимались слои, включающие несколько катионов, способных к замещению, например, (Мg₁₋ $_xNi_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ или Al₂(Si_{1-x}Ge_x)₂O₅(OH)₄ с возможностью возникновения неравномерного распределения катионов по гидросиликатному слою. Пропорциональность упругой энергии разности квадратов кривизн содержит в себе предпосылку для возникновения распределения катионов по слою с изменяющейся кривизной, такого, чтобы эта разность оставалась минимальной. Таким образом, величина r_0 , а также другие структурные параметры становятся функциями состава (а следовательно, пространственной координаты).

2.1.2 Влияние параметров энергетической модели на размерные параметры сечения многостенного наносвитка

Полученные уравнения были использованы для моделирования роста числа витков в многостенном свитке – имитации его радиального роста – путём увеличения длины L_1 , вдоль которой происходило сворачивание (длина L_2 при этом оставалась фиксированной). Для каждого значения L_1 определялись энергетический эффект $\Delta E_{/}^{@}$ и размерные параметры сечения в виде внутреннего (*d*) и внешнего (*D*) диаметров. В таблице 1 обобщены тип и диапазон варьирования основных параметров в различных случаях энергетического моделирования.

Наименование	Обозначение	Основное значение	Диапазон из- менения
Радиус механически ненапряжённого слоя	<i>r</i> ₀ , нм	8,8	1–20
Толщина гидросиликатного слоя	<i>h</i> , нм	0,4	_
Расстояние между слоями	<i>t</i> , нм	0,4	_
Модуль Юнга	<i>Ү</i> , ГПа	300	50–600
Коэффициент Пуассона	μ	0,2	-
Удельная поверхностная энергия внешней поверхности слоя	$\sigma_{ m out}$, Дж/м 2	0,05	0,05–1,5
Удельная поверхностная энергия внутренней поверхности слоя	$\sigma_{ m in}$, Дж/м 2	1,5	0,22–1,5
Удельная поверхностная энергия торцевой поверхности слоя	$\sigma_{ m e}$, Дж/м 2	0,5	0,5–3
Удельная энергия межслоевого взаимодействия	и _а , Дж/м²	0,01	0–1

T C		<u> </u>				
LAPUN	ล 1 🗕		параметг	ы энег	ГЕТИЧЕСКОИ	молепи
I GOJINIG	uı		napairior			плодоли

Результаты энергетического моделирования приведены на рисунке 2. Каждой точке расчётных кривых соответствовала определённая геометрия сечения наносвитка на данном шаге увеличения длины спирали L_1 , выраженная в виде внутреннего (*d*) и внешнего (*D*) диаметров. С целью определения влияния структурных и энергетических параметров на

морфологических характеристики сечения наносвитков варьировались значения *Y*, r_0 , $\Delta \sigma$ и u_a . На d(D) зависимостях (рисунок 2) можно выделить несколько режимов радиального роста: а) рост с уменьшением внутреннего диаметра; б) рост с близкой к линейной зависимостью d(D); в) промежуточные виды зависимости d(D). Начальная часть зависимости d(D)определялась отношением между упругой и поверхностной энергиями. В случае $\Delta \sigma > 0$ поверхностная энергия конкурировала с упругой энергией за направление изгиба слоя, препятствуя сворачиванию в сторону, необходимую для компенсации размерного несоответствия. В случае $\Delta \sigma < 0$ направления действия сил, вызванных размерным несоответствием и различием строения противоположных поверхностей, совпадали, что сразу приводило к уменьшению внутреннего диаметра с увеличением внешнего диаметра. Соответствующим образом изменялось и положение энергетического минимума (рисунок 2). С ростом модуля Юнга положение минимума энергии углублялось и стабилизировалось около значения, в максимальной степени близкого к r_0 . С увеличением $\Delta \sigma$ положение минимума смещалось в большие по величине *D* области. Высокая удельная энергия межслоевого взаимодействия u_a приводила к значительному увеличению энергетического эффекта сворачивания в свиток. Увеличение значений r_0 смещало экстремум d(D) и $\Delta E^@_{\ell}(D)$ зависимостей в область больших значений D.



Рисунок 2 – Зависимости внутреннего диаметра и энергетического эффекта сворачивания гидросиликатного наносвитка от внешнего диаметра при различных значениях модельных параметров: а) модуля Юнга; б) величины r_0 ; в) разности удельных поверхностных энергий; г) удельной энергии межслоевого взаимодействия

Следует подчеркнуть, что наиболее важным в представленных в данном пункте результатах является впервые обнаруженный энергетический минимум $\Delta E_{l}^{(0)}(D)$ для многостенного наносвитка. Дальнейшее увеличение числа витков (внешнего диаметра), таким образом, с определённого размера может стать энергетически невыгодным из-за существенного увеличения упругой энергии. Наносвитки, которые имеют большие значения L_1 , а следовательно, и D, чем отвечающие минимуму $\Delta E_{l}^{@}(D)$, будут стремиться прийти к минимуму энергии путём уменьшения L₁ с одновременным увеличением L₂ (аксиальный рост) вследствие массопереноса по наносвитку с сохранением его общей массы, или за счёт массопереноса на другие частицы, имеющие меньшие значения *L*₁ и *D*. Таким образом, при большом времени изотермической выдержки диаметры наносвитков должны выравниваться около значения, обусловленного наличием размерного несоответствия между подслоями, а упругая энергия выступает дополнительным к поверхностной энергии фактором, определяющим равновесную форму кристалла.

2.1.3 Значения радиуса r_0 гидросиликатов со структурами галлуазита, имоголита и хризотила различного состава

Расчёт величины *r*₀ проводился двумя способами. В первом величина *r*₀ определялась напрямую по формуле

$$r_0 = \frac{h}{4} \frac{l_{\text{out}} + l_{\text{in}}}{l_{\text{out}} - l_{\text{in}}},\tag{1}$$

где *l*_{out} – длина внешнего подслоя;

l_{in} – длина внутреннего подслоя.

Характерные размеры подслоёв определялись на основании данных рентгеновской дифракции. Второй, относительный способ применялся в случае катионного замещения, при котором новая неизвестная величина r_0^* определялась на основании известной старой. На рисунке 3 сплошными линиями представлены две ветви зависимости модуля величины r_0 от отношения размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв g. На ветви с g < 1, называемой галлуазитоподобной, располагаются слои, в которых тетраэдрический подслой больше октаэдрического, в то время как на ветви с g > 1, называемой хризотилоподобной, располагаются слои, в которых бо́льшим является октаэдрический подслой. Ситуации g = 1 соответствует отсутствие в слое внутренних напряжений, вызванных различием размеров составляющих его частей.



Рисунок 3 – Две ветви r_0 в зависимости от отношения размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв g. Представлены катионные части с отношениями 1:1 (структура галлуазита), 3:2 (структура хризотила), 2:1 (структура имоголита), анионная часть подразумевается в квадратных скобках ([O₅(OH₄)] или [O₃(OH₄)])

2.1.4 Условия стабилизации пластинчатой морфологии

В работе были рассмотрены два основных случая стабилизации пластинчатой морфологии: замещения катионов (Mg²⁺ и Si⁴⁺ на Al³⁺, Fe³⁺ и Ge⁴⁺) в слоях со структурой хризотила, приводящие к выравниванию размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв; стабилизация пластинчатой морфологии слоёв со структурой галлуазита. В рамках первого случая рассматривались три основные схемы замещения:

а) гетеровалентное замещение с образованием вакансии в октаэдрическом подслое $Mg_{3-3x_1}Me_{2x_1}Si_2O_5(OH)_4$;

б) замещение с равной вероятностью в октаэдрическом и тетраэдрическом подслоях $Mg_{3-2x_2}Me_{2x_2}Si_{2-2x_2}Ct_{2x_2}O_5(OH)_4$;

в) изовалентное замещение в тетраэдрическом подслое $Mg_3Si_{2-2x_3}Ct_{2x_3}O_5(OH)_4$.

Соответствующие радиусы кривизны определялись в приближении правила Вегарда. С целью сравнения всех составов содержание замещающего катиона x_c нормировалось на сумму количеств вещества всех катионов. На рисунке 4 в качестве примера приведён расчёт зависимостей $r_0(x_c)$ при замещении Mg^{2+} и Si⁴⁺ на Fe³⁺ в сравнении с экспериментальными данными о морфологии гидросиликатных частиц. Следует отметить в целом удовлетворительное согласие экспериментальных данных, полученных различными исследователями, с расчётными зависимостями. Появление пластин всегда отмечалось несколько раньше достижения равенства размеров подслоёв, что может быть связано как с пренебрежением изменением удельной поверхностной энергии при изменении состава, так и с зависимостью фазового и морфологического состава продуктов от параметров гидротермальной обработки.

14



Рисунок 4 – Сравнение расчётных зависимостей (кривые) изменения величины r_0 и экспериментальных данных (вертикальные прямые) о морфологии гидросиликатов со структурой хризотила при замещении на Fe³⁺. Серый – данные [2], зелёный – данные [3], красный и синий – текущая работа. Обозначения: тр. – нанотрубки и наносвитки, пл. – пластины

В рамках второго случая было проведено сравнительное энергетическое моделирование сворачивания слоёв со структурами хризотила и галлуазита. Силы, возникающие из-за разности поверхностных энергий на противоположных сторонах слоя, относительно положения с радиусом кривизны r_0 могут как стремиться дополнительно уменьшить текущий радиус, так и увеличить его вплоть до инверсии направления сворачивания. В случае конкуренции за направление сворачивания важными становятся параметры, имеющие прежде второстепенное значение, например, удельная поверхностная энергия торцов σ_e .

Анализ расчётных зависимостей (рисунок 5) показал, что величина $\sigma_{\rm e}$ (в данном приближении) не влияла на $\Delta E_{\ell}^{@}$, но существенно изменяла величину $\Delta E_{I}^{=}$. Уменьшение σ_{e} (например, в процессе гидроксилирования) способствовало увеличению толщины пластины, в результате чего эффект $\Delta E_{I}^{=}$ увеличивался за счёт вклада энергии межслоевого взаимодействия. В случае слоя со структурой галлуазита разница энергий между плоским и свёрнутым состояниями слоя оказалась сравнительно небольшой. Кроме того, для данного слоя была обнаружена область размеров, в которой при определённом условии, а именно, низкой $\sigma_{\rm e}$ (рисунок 5), пластинчатая морфология была энергетически предпочтительнее. В случае сонаправленного действия упругой и поверхностной энергий в слое хризотила такого эффекта не наблюдалось во всём исследуемом диапазоне $\sigma_{\rm e}$. Рассматривая полученные расчётные закономерности в свете затруднений с синтезом нанотубулярного галлуазита и других слоёв с галлуазитоподобным направлением сворачивания в лабораторных условиях следует отметить, что гидроксилирование поверхности на этапе приготовления исходной композиции и при её последующей гидротермальной

обработке может являться причиной уменьшения σ_e до критических значений, при которых оказывается возможной стабилизация пластинчатой морфологии.



Рисунок 5 – Энергетические эффекты сворачивания Δ*E*[@] и образования многослойной пластины Δ*E*⁼ (зелёным цветом обозначены разностные кривые) гидросиликатными слоями со структурами хризотила и галлуазита при различных значениях *σ*_e

2.2 Эффект неравномерного распределения катионов в слое переменной кривизны

Основанием для возникновения распределения катионов по слою переменной кривизны с точки зрения энергетической теории является дополнительная минимизация упругой энергии за счёт изменения величины $r_0(x)$ по слою переменной кривизны. В рамках работы рассматривались случаи возникновения распределения по длине одностенной конической нанотрубки и по спирали многостенного наносвитка. Модели для описания морфологии в первом случае приведены на рисунке 6. Рассматривалась линейная зависимость вида $x(l) = a_0 + a_1 l$. Параметры a_0 и a_1 были взаимозависимы вследствие условия постоянства состава в нанотрубке в целом.

Проведённый расчёт для среднего содержания $\bar{x} = 0,5$ (Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si₂O₅(OH)₄) подтвердил, что возникновение распределения катионов по длине слоя при определённых условиях понижает общую энергию конической нанотрубки, обеспечивая тем самым долговременную морфологическую устойчивость частиц с конической морфологией в гидротермальных условиях. На рисунке 7 приведены зависимости энергетического эффекта $\Delta E_{<}^{<g}$ образования распределения при различных

соотношениях параметров 2α и a_0 . Наличие максимального градиента $(a_0 = 0)$ не всегда энергетически выгодно, особенно для трубок с большим углом конуса, из-за происходящего увеличения их радиуса $r^<$. С другой стороны, возникновение максимального градиента энергетически не выгодно и для конических нанотрубок с $2\alpha < 2^\circ$ по аналогичной причине (большой $r^<$). Хотя в данном расчёте были рассмотрены одностенные конические нанотрубок и можно считать «строительными блоками» многостенных нанотрубок и наносвитков типа конуса-в-конусе. В результате вложения одного конуса в другой возникнет также и некоторое распределение катионов в радиальном направлении.



Рисунок 7 – Зависимости энергетического эффекта образования распределения от а) угла конуса; б) содержания никеля на меньшем из концов конуса

Аналогичным образом может быть осуществлена дополнительная минимизация упругой энергии в многостенном наносвитке за счёт распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны (так же предполагалось линейное изменение содержания катиона по длине спирали при постоянном составе наносвитка в целом). На рисунке 8 представлены зависимости энергетического эффекта сворачивания и образования распределения катионов по спирали $\Delta E_{/}^{@g}(L_1)$ при различном значении мольного содержания катиона в начале спирали x_{in} . Образование распределения привело к дополнительному энергетическому

выигрышу, достигающему 500 Дж/моль при x_{in} = 0. При этом размерные параметры (положение энергетического минимума) наносвитка с распределением оставались практически без изменений.



Рисунок 8 – Зависимости энергетического эффекта сворачивания и образования распределения катионов по спирали $\Delta E_{/}^{@g}$ от её длины. Пунктиром отмечена величина $\Delta E_{/}^{@}$ при x_{in} = 0,5 (равномерное распределение)

Распределение катионов по слою переменной кривизны можно рассматривать как процесс смешения с применением уравнений теории изоморфной смесимости [4]. Предполагая существование распределения катионов по спирали $x(\varphi)$, энтальпию смешения можно определить интегрированием по угловой координате:

$$\Delta H_{\rm g}^{\rm M} = \frac{1}{2\pi n} \int_{0}^{2\pi n} x(\varphi) (1 - x(\varphi)) c_{\rm U} \zeta_{\rm p} w_{\rm n} \left[\frac{d_{\rm Mg-O} - d_{\rm Ni-O}}{x(\varphi) d_{\rm Ni-O} + (1 - x(\varphi)) d_{\rm Mg-O}} \right]^2 \mathrm{d}\varphi , \qquad (2)$$

где *n* – число витков; *c*_U = 104,6 кДж/моль – константа, зависящая от класса соединения; ζ_p – параметр, зависящий от числа атомов и зарядов ионов компонентов; *w*_n – координационное число; $d_{\rm Mg-O}$ и $d_{\rm Ni-O}$ – длины связей Mg–O и Ni–O, соответственно.

Соответственно, энтропия смешения при наличии распределения:

$$\Delta S_{g}^{M} = -\frac{R}{2\pi n} \int_{0}^{2\pi n} \left(x(\varphi) \cdot \ln(x(\varphi)) + (1 - x(\varphi)) \cdot \ln(1 - x(\varphi)) \right) d\varphi , \qquad (3)$$

где *R* – универсальная газовая постоянная.

Согласно результатам моделирования, процессы смешения (как и процессы образования твёрдых растворов) ограничивают возможность образования распределения катионов по спирали гидросиликатного наносвитка. В целом, энергетические эффекты ΔG_g^M и $\Delta E_{@}^{@g}$ при T = 200 - 300 °C (температурный диапазон гидротермального синтеза) оказались сопоставимы между собой при величине x_{in} от 0,1 до 0,2.



Был получен ряд экспериментальных подтверждений наличия эффекта распределения. Первым является существенное увеличение содержания наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила конической морфологии (рисунок 9) состава Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si₂O₅(OH)₄ по сравнению с крайними членами ряда, Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Для наносвитков общего состава Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si₂O₅(OH)₄ с цилиндрической морфологией различного диаметра (с различным числом витков) был исследован элементный состав (соотношение Mg/Ni). Было выявлено (рисунок 10) существенное увеличение соотношения Mg/Ni при уменьшении диаметра наносвитка в полном соответствии с прогнозом энергетической модели. Эксперименты по уточнению содержания никеля в зависимости от расстояния от центра наносвитков показали (рисунке 11), что во всех представленных случаях наблюдалось уменьшение как измеренного содержания никеля при движении от края к центру наносвитков, так и реконструированного с помощью последовательного вычитания влияния внешних оболочек наносвитка. Механизм формирования распределения замещающих друг друга катионов можно представить следующим образом (рисунок 11). На начальном этапе роста гидросиликатные слои представляют

19

ием Mg:Ni, близким к заданному ста и увеличения числа витков их й от кривизны механически нена-. Наиболее вероятно, что на дангь изменения соотношения Mg:Ni его происходит дополнительное нты энергии и понижении энергии



собой

по си

пряжё

ном э

при о

локал

(энтал

Рисунок 10 – а) Микрофотография гидросиликатного наносвитка с указанием области накопления спектра рентгеновского излучения; б) зависимость отношения Mg/Ni от числа слоёв в стенке наносвитков и изогнутых пластин



Рисунок 11 – а) Предполагаемый механизм возникновения распределения катионов по спирали гидросиликатного наносвитка в процессе роста; б) аппроксимирующие зависимости, полученные в результате анализа

2.3 Физико-химические основы управления строением и морфологией слоистых гидросиликатов со структурой хризотила путём варьирования химического состава катионных подрешёток

В подразделе рассматриваются три варианта воздействия на морфологию гидросиликатов со структурой хризотила с точки зрения изменения величины r_0 (рисунок 3), а именно: а) её увеличение при сохранении нанотубулярной морфологии (при замещении Mg²⁺ на Ni²⁺); б) её уменьшение при сохранении нанотубулярной морфологии (при замещении Mg²⁺ на Co²⁺); в) её увеличение со стабилизацией пластинчатой морфологии (при замещениях Mg²⁺ и Si⁴⁺ на Al³⁺, Fe³⁺, Ge⁴⁺).

Основной подход к синтезу заключался в гидротермальной обработке исходных композиций в температурном диапазоне 200–350 °С при давлении 3–15 МПа в течение 8–168 часов в воде или водных растворах NaOH. Для синтеза использовались сосуды высокого давления с фторопластовыми тиглями или автоклавы из нержавеющей стали. Исходные композиции готовились методом обратного соосаждения из растворов хлоридов металлов с помощью NaOH в суспензии SiO₂ (аэросил A-300) или растворе Na₂SiO₃.

2.3.1 Формирование, структура и морфология наносвитков состава (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄

Было проведено энергетическое моделирование наносвитков различной массы с модельными параметрами, соответствующими гидросиликатам состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и Ni₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила для наносвитков массой от 10⁻¹⁷ до 10⁻¹³ г. Результаты моделирования размерных параметров сопоставлялись с экспериментальными данными (рисунок 12) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Следует отметить, что близкое расположение экспериментально полученных размерных параметров гидросиликатных наносвитков к расчётному энергетическому минимуму характерно фактически для каждой рассматриваемой массы. Для ряда масс цветовыми областями отмечены окрестности минимума, расположенные от него выше по энергетическому эффекту на 0,5 кДж/моль. С увеличением массы размер области кратно увеличивался при сохранении положения по числу витков (12,4 для Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и 25,5 для Ni₃Si₂O₅(OH)₄), расширяя возможности для образования частиц с различными размерными параметрами, но близкими по энергии. Например, модельный наносвиток состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ массой 10^{-15} г из 30 витков длиной 400 нм будет близок по энергетическому эффекту сворачивания к наносвитку из 8 витков длиной 2000 нм той же массы. Образование наносвитков с размерными параметрами сечения, превосходящими расчётные (вплоть до 2 раз, см. рисунок 12) связано, вероятно, с кинетическим фактором, а именно с большей доступностью боковой поверхности для осаждения по сравнению с торцевыми поверхностями наносвитка. Транспорт осаждающихся реагентов с боковой поверхности на торцевую также становится затруднительным по мере роста длины наносвитка.



Рисунок 12 – Сравнение результатов моделирования и ПЭМ анализа размерных параметров гидросиликатных наносвитков различной массы

Обращает на себя существенное различие экспериментально наблюдаемых размерных параметров наносвитков Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и Ni₃Si₂O₅(OH)₄ в зависимости от условий синтеза (рисунок 12). Так, размеры наносвитков Mg₃Si₂O₅(OH)₄ сравнительно слабо изменялись при переходе к гидротермальной обработке в щелочной среде (для ускорения процесса перекристаллизационного роста), в то время как размеры наносвитков Ni₃Si₂O₅(OH)₄ изменялись существенно. В связи с расхождением литературных данных об изменении диаметров наносвитков при замещении Mg²⁺ на Ni²⁺ следует отметить, что его причины заключаются в различной скорости перекристаллизации, зависящей от состава

гидротермальной среды и других параметров процесса, а также от химической предыстории исходных композиций. Помимо этого, сравнение экспериментальных данных и положения минимума позволило заключить, что активный рост наносвитков, особенно в длину, наблюдался только по достижении частицами числа витков, близкого к энергетическому минимуму. Поскольку частицы обоих составов начинали рост с примерно одинаковых размеров (за которые можно принять наблюдавшиеся в ПЭМ частицы из 2–3 слоёв размером 20–30 нм), частицам состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ необходимо было пройти гораздо меньший путь до энергетического минимума, чем Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Размеры последних, таким образом, могли стать гораздо более чувствительными к условиям проведения гидротермальной обработки.

Было проведено уточнение кристаллической структуры и размера кристаллитов наносвитков состава (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ (x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1). На рисунке 13 приведены зависимости ПЭЯ от содержания никеля. Наибольшему изменению был подвержен угол β , а также объём за счёт параметра c. Последний, в целом, уменьшался вследствие меньшего размера иона Ni²⁺ по сравнению с Mg²⁺. Средние межатомные расстояния при этом практически не изменились, за исключением расстояний между атомами в соседних слоях, что также связано с изменением параметра c.



Рисунок 13 – Зависимости а) параметров элементарной ячейки; b) объёма элементарной ячейки и содержания никеля, полученного при уточнении кристаллической структуры, от содержания никеля по синтезу

Анализ размеров кристаллитов по методу Ритвельда и методу фундаментальных параметров (рисунок 14) позволил выявить существенное различие размеров вдоль различных кристаллографических направлений. При этом максимальные размеры кристаллитов, которые интерпретировались как размеры вдоль оси цилиндра наносвитка, часто располагались не вдоль основных кристаллографических направлений. Данное обстоятельство показало возможность наличия нескольких возможных направлений сворачивания, в том числе отличных от общепринятых [100] и [010], сосуществующих в образцах и изменяющихся при увеличении содержания никеля в системе. Полученные данные находятся в согласии с расчётом величин удельных поверхностных энергий на торцах слоёв со структурой хризотила, согласно которому наименьшие значения имеют поверхности, расположенные под углом к основным плоскостям.



2.3.2 Формирование наносвитков состава (Mg_{1-x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄

Особенностью данных гидросиликатов, затрудняющих их получение, является тенденция кобальта к окислению кислородом, как воздуха, так и растворённым в воде, особенно в гидротермальных условиях. Окисление приводит к нарушению однофазности и образованию фазы Со₃О₄ (или (Mg,Co)Co₂O₄) и нарушением стехиометрии фазы гидросиликата. В связи с этим предпринимались дополнительные меры по удалению кислорода из системы и защите ионов кобальта от окисления, в частности с помощью гидротермальной обработки в 0,1 М водном растворе Na₂SO₃. На рисунке 15 представлены микрофотографии продуктов гидротермальной обработки, содержащие основные морфологические вариации сворачивания гидросиликатных слоев. Предотвращение окисления кобальта за счет химического удаления кислорода из системы позволило получить наносвитки гидросиликатов со структурой хризотила во всем диапазоне значений х. Наносвитки цилиндрической морфологии можно было разделить на две категории – тонкие двустенные цилиндры (рисунок 15.г), появляющиеся в значительном количестве при x = 0,6, и многостенные цилиндры (рисунок 15.а). Помимо них наблюдались частицы с морфологией, отличающейся от полой цилиндрической. Процентное содержание различных форм частиц в зависимости от содержания кобальта в системе представлено на рисунок 15.и. Возникновение такого морфологического многообразия частиц может быть связано с увеличением, по сравнению с гидросиликатом магния, размерного несоответствия между двумя подслоями при замещении магния на кобальт. Если размерное несоответствие оказывается большим, то варианта компенсации путём сворачивания в свиток вдоль только одного направления оказывается недостаточно, и формирующийся на торцах свитка слой стремится изогнуться в другом направлении с образованием замкнутых торцов или сфероподобных частиц.

2.3.3 Определение критических содержаний катионов Al³⁺, Fe³⁺ и Ge⁴⁺, приводящих к формированию пластин

С помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РСМА было показано, что введение 5 мол.% Al³⁺ (нормированного на сумму Mg²⁺, Al³⁺ и Si⁴⁺) позволяет стабилизировать исключительно пластинчатую морфологию частиц гидросиликатов со структурой хризотила. При этом катионы Al³⁺ способны замещать как больший по размеру Mg²⁺, так и меньший по размеру Si⁴⁺, быстро устраняя, таким образом, размерное несоответствие между подслоями. При замещении Mg²⁺ и Si⁴⁺ на Fe³⁺ предельное содержание железа в частицах нанотубулярной морфологии, определённое при уточнении параметров элементарной ячейки, а также по данным мёссбауэровской спектроскопии, составило 6–8 мол.%. Наконец, при замещении Si⁴⁺ на Ge⁴⁺ полное исчезновение частиц тубулярной морфологии, по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, происходило при превышении содержания 15 мол.%. Полученные содержания находятся в согласии с расчётными зависимостями изменения величины r_0 (см. рисунок 4 для случая замещения Mg²⁺ и Si⁴⁺ на Fe³⁺).



Рисунок 15 – Морфологические типы частиц: а) цилиндры (*x* = 0,4); б) конусы (*x* = 0,2); в) сфероподобные частицы (*x* = 0,6); г) тонкие цилиндры (*x* = 1); д) изогнутые частицы (*x* = 0,8); е) частицы с замкнутыми торцами (*x* = 0,8); ж) цилиндры с частично замкнутыми торцами (*x* = 0,6); з) трубка-в-трубке (*x* = 0,4); и) относительное содержание частиц с различной морфологией: 1 – цилиндры, 2 – конусы, 3 – тонкие цилиндры, 4 – сфероподобные частицы, 5 – частицы с полностью или частично замкнутыми торцами и прочие типы частиц

2.4 Характер влияния состава гидросиликатов со структурой хризотила и термохимически стимулированных превращений на их свойства и перспективы применения

2.4.1 Термохимическая обработка Ni- и Со-содержащих наносвитков

С целью исследования термического поведения, а также модификации свойств наносвитки состава ($Mg_{1-x}Ni_x$)₃Si₂O₅(OH)₄ (x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1) подвергались термической обработке на воздухе и в атмосфере смеси Ar–H₂. Было установлено, что в температурном диапазоне 580– 650 °C (в зависимости от содержания никеля) на воздухе происходит разрушение структуры хризотила с образованием фазы, сходной по структуре с фазой сепиолита, а также рентгеноаморфной составляющей в межслоевом пространстве (рисунок 16).



Рисунок 16 – а) Рентгеновские дифрактограммы гидросиликатных наносвитков состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄ (PEC rt) и продуктов их термической обработки на воздухе при температурах 400 °C (PEC 400), 600 °C (PEC 600) и 1000 °C (PEC 1k), а также мотивы кристаллических структур пекораита и сепиолита; б) ПЭМ микрофотографии строения стенки продуктов термической обработки наносвит-ков состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄

При более высоких температурах (более 830 °C) происходила кристаллизация NiO, либо (при наличии в составе Mg²⁺ или малых количеств примесей) преимущественно (Mg,Ni)₂SiO₄. Обработка в Ar–H₂ смеси при температурах выше 400 °C приводила к образованию наночастиц Ni⁰ на поверхности и в объёме наносвитков. Процесс восстановления имел комплексный характер вследствие модуляции процессом образования сепиолитоподобной фазы (см. рисунок 17). Проведённое терморентгенографическое исследование кинетики восстановления никеля из гидросиликатных наносвитков Ni₃Si₂O₅(OH)₄ позволило определить величину кажущейся энергии активации процесса, составившей 237±34 кДж/моль. Отличие от кажущейся энергии активации восстановления из NiO (92– 110 кДж/моль), скорее всего, вызвано эффектом структурной стабилизации за счёт наличия кремний-кислородного подслоя.





Рисунок 17 – а) Профили потребления водорода при восстановлении наносвитков состава (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄; б) микрофотографии продуктов термической обработки в смеси Ar–H₂ наносвитков состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄



Рисунок 18 – Микрофотографии металлических наностержней Со внутри наносвитков состава Mg_{1,2}Co_{1,8}Si₂O₅(OH)₄, обработанных при 600 °C в смеси Ar–H₂

При аналогичной термохимической обработке в Ar-H₂ смеси наносвитков состава Mg_{1,2}Co_{1,8}Si₂O₅(OH)₄ были выявлены особенности формирования Co⁰: помимо образования шарообразных наночастиц часто наблюдалось образование металлических наностержней, заполняющих внутренний канал наносвитков (рисунок 18). Наблюдаемая локализация металла внутри канала стала возможна благодаря эффекту неравномерного расспирали пределения катионов по свитка, поскольку катионы кобальта должны концентрироваться на внутсчёт меньшей ренних витках за

величины r_0 гидросиликатного слоя на их основе (рисунок 3).

2.4.2 Механические свойства гидросиликатных наносвитков

В рамках работы с помощью метода атомно-силовой микроскопии (ACM) исследовались механические свойства индивидуальных Ni- и Feсодержащих наносвитков при испытании на изгиб. Для проведения измерений наносвитки размещались над канавками калибровочной TGZ решётки, образуя наномостики. Затем с помощью ACM получались профили изгиба наномостика с целью определения условий закрепления его концов, а также модуля Юнга:

$$Y_{\rm cor} = \Phi \frac{k_{\rm s,min} l^3}{3\pi D^4},\tag{4}$$

где $\Phi = 1...4$ – фактор, корректирующий условия закрепления;

*k*_{s,min} – минимальная изгибная жёсткость наномостика;

l – длина пролёта наномостика; *D* – внешний диаметр.

На рисунке 19 представлены результаты определения модуля Юнга наносвитков с различным содержанием никеля. По сравнению с результатами DFT расчётов экспериментальные значения модуля Юнга в среднем оказались ниже. Помимо этого, следует отметить две общие для всех пяти составов тенденции: а) увеличение разброса значений модуля с уменьшением внешнего диаметра частиц; б) уменьшение модуля Юнга с ростом внешнего диаметра. В качестве основных факторов появления размерной зависимости и роста разброса значений модуля Юнга рассматривались индивидуальная дефектность, неоднородность состава и различная морфология частиц (являются ли они по форме цилиндрами или конусами, и соответствует ли их сечение нанотрубке или наносвитку), а также вклады поверхностного натяжения и сдвиговой деформации (рисунок 20).

Для учёта сдвиговой деформации проводилась линеаризация данных по уравнению

$$\frac{1}{Y_{\rm cor}} = \frac{1}{G} \frac{10D^2}{3\Phi l_{\rm svt}^2} + \frac{1}{Y_{\rm G}},\tag{5}$$

где *G* – модуль сдвига; *Y*_G – модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления и вклад сдвиговой деформации.

Поскольку экспериментальные данные, построенные в соответствующих координатах, не удалось описать одной линейной зависимостью, дальнейшая обработка была нацелена на получение распределения по модулю сдвига. При этом в качестве величины $Y_{\rm G}$ принималась величина $Y_{\rm cor}$ наносвитков наименьшего диаметра ($Y_{\rm G}^{\infty}$), в наименьшей степени подверженных сдвиговой деформации, либо величина, полученная методом

DFT (*Y*₀₁₀). Результаты обработки приведены на рисунке 20. Большинство полученных значений находились в интервале 0–3 ГПа, который соответствует полученным ранее данным для гидросиликатных минералов со структурой галлуазита практически вне зависимости от того, какая величина модуля Юнга (*Y*_G[∞] или *Y*₀₁₀) использовалась в качестве базовой. Следует отметить сужение распределения по модулю сдвига, а также уменьшение его среднего значения с ростом содержания никеля. Величину модуля сдвига можно интерпретировать как вероятность возникновения сдвиговой деформации. В этом случае уменьшение модуля сдвига будет отражаться в виде роста разброса значений модуля Юнга, что и наблюдалось на практике (рисунок 19). Возникновение распределения по модилю сдвига обусловлено возможностью сворачивания вдоль различных направлений, приводящей как к отклонению морфологии свитков от цилиндрической, так и к изменениям в сетке водородных связей, что в свою очередь может повлиять на величину модуля сдвига.



Рисунок 19 – а) Зависимость модуля Юнга от внешнего диаметра наномостиков. Кружками отмечены наномостики с профилями изгиба, близкими к теоретическим. Пурпурной областью указаны результаты DFT моделирования; b) среднее взвешенное значение в зависимости от содержания никеля с указанием стандартного отклонения



31

Рисунок 20 – а) Распределение по модулю сдвига всех исследованных наномостиков в предположении $Y_G = Y_G^{\infty}$ (оранжевый) и $Y_G = Y_{010}$ (пурпурный); b) Средний модуль сдвига наносвитков состава (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ в зависимости от содержания никеля. Цветовыми областями отмечено стандартное отклонение

Термическая обработка (при 400 и 600 °C) в инертной среде привела к изменению как размерных, так и механических характеристик наносвитков состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (рисунок 21). Основной особенностью стало увеличение модуля Юнга и значительно лучшая степень линеаризации экспериментальных данных по уравнению (5). Основной вклад в это вносило увеличение модуля сдвига за счёт образования сепиолитоподобной фазы, в которой соседние слои связаны между собой Si–O–Si связями (рисунок 16), в отличие от менее прочных водородных связей в структуре хризотила.



Рисунок 21 – а) Зависимость модуля Юнга от внешнего диаметра наномостиков до и после термической обработки; б) средний взвешенный модуль Юнга в зависимости от температуры термической обработки

2.4.3 Анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов

Наносвитки состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄, прошедшие термическую обработку при 400, 600 и 1000 °C, использовались в качестве составляющих анодного материала литий-ионных аккумуляторов. На рисунке 22 представлены зарядные и разрядные кривые макетов литий-ионных аккумуляторов с исследуемым электродом в диапазоне напряжений от 0,05 до 3 В при удельном токе 10 мА/г. Все макеты демонстрировали высокие значения удельной ёмкости при внедрении лития на первом цикле, однако при извлечении лития это значение снижалось примерно в 2 раза. Одной из причин наблюдаемой высокой необратимости на первом цикле является образование пассивирующего слоя SEI (solid electrolyte interphase) на отрицательном электроде из-за высокой удельной площади поверхности исследуемого материала.



Рисунок 22 – Зарядноразрядные кривые макета литий-ионного аккумулятора с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвитков

На рисунке 23 приведены зарядные и разрядные удельные ёмкости образцов для 6 циклов. Чем выше температура термического отжига, тем более низкие значения удельной ёмкости демонстрировали образцы. При последующих циклах удельная емкость снижалась медленнее для образов, подвергшихся термической обработке. полное или частичное разрушение кристаллической структуры анодного материала происходило уже на первом цикле и наряду с образование плёнки SEI обуславливало наблюдаемую кулоновскую эффективность в диапазоне 40-60%. После первого цикла исследуемые анодные материалы продолжали работать со средним значением кулоновской эффективности 88%. При этом наименьшей кулоновской эффективностью обладал электрод на основе нанотубулярного гидросиликата никеля, не подвергавшегося термической обработке. По сравнению с остальными образцами в серии, он содержал наибольшее количество структурно связанной воды и ОН-групп, способствующих протеканию необратимых процессов. Наибольшую обратимость на первом цикле показал образец, обработанный при 400 °С.

По всей видимости, при этой температуре был достигнут баланс между степенью дегидроксилирования и сохранностью нанотубулярной морфологии.



Рисунок 23 – Удельная ёмкость макетов с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвитков, обработанных при а) 90 °C; б) 400 °C; в) 600 °C; г) 1000 °C

2.4.4 Адсорбенты на основе гидросиликатных наносвитков

В рамках работы исследовалась адсорбционная ёмкость продуктов термической обработки наносвитков Ni₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой пекораита и Al₂Si₂O₅(OH)₄ со структурой галлуазита, свёрнутых в противоположных направлениях, по отношению к раствору катионного красителя кристаллического фиолетового (CV). Было показано, что в случае Ni₃Si₂O₅(OH)₄ термическая обработка оказывает существенное влияние на кинетику адсорбции (рисунок 24) за счёт образования сепиолитоподобной фазы и смены знака ζ-потенциала с «+» на «–». Обработка кинетических кривых позволила заключить, что наиболее вероятной лимитирующей стадией адсорбции для всех образцов является внутричастичная диффузия.

2.4.5 Катализаторы различного механизма действия

На основе гидросиликатных наносвитков различного состава был создан ряд каталитических материалов: а) адсорбентов-фотокатализаторов на основе композитов Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с TiO₂, полученных при термохимической обработке наносвитков в парах TiCl₄; б) суперкислотных катализаторов на основе сульфатированных с помощью водных растворов

H₂SO₄ наносвитков Al₂Si₂O₅(OH)₄ в) металл-силикатных композитов на основе продуктов термохимической обработки наносвитков (Mg₁₋ $_x$ Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ (x = 0,67; 1).



Рисунок 24 – Кинетические кривые адсорбции CV на наносвитках гидросиликатов со структурой пекораита (PEC rt) и продуктах их термической обработки при 400 °C (PEC 400), 600 °C (PEC 600) и 1000 °C (PEC 1k)

Композит Mg₃Si₂O₅(OH)₄/TiO₂ проверялся в процессе обесцвечивания водного раствора CV в темноте и на свету (рисунок 25). В зависимости от проведения термохимической обработки продукты представляли собой либо Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с рентгеноаморфной фазой TiO₂ на его поверхности, либо Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с TiO₂ в виде смеси анатаза и рутила. При наличии кристаллических модификаций TiO₂ наблюдалось значительное расхождение кинетических кривых при проведении обесцвечивания в темноте и на свету. Наличие аморфного TiO₂, по всей видимости, изменяло кинетику адсорбции по сравнению с не модифицированными наносвитками Mg₃Si₂O₅(OH)₄ за счёт изменения знака ζ-потенциала.

Сульфатированные наносвитки состава Al₂Si₂O₅(OH)₄ со структурой галлуазита использовались в процессе олигомеризации гексена-1. Кислотность образцов, определенная с помощью титрования индикаторами, не зависела от концентрации раствора серной кислоты, использованного для сульфатирования исходных наносвитков, и составила $H_0 \le -13,75$. Конверсия гексена-1 в присутствии катализатора на основе сульфатированных наносвитков галлуазита (таблица 2) оказалась 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.



Рисунок 25 – а) Изменение спектра поглощения раствора CV при контакте с гидросиликатными наносвитками; кривые обесцвечивания при контакте с b) наносвитками до обработки; обработанных парами TiCl₄ и H₂O c) при 150 °C; d) при 400 °C

Таблица 2 – Условия проведения каталитического эксперимента, степень конверсии *q* (по результатам спектроскопии ядерного магнитного резонанса) и со-<u>став продуктов реакции (по результатам газо-жидкостной хроматографии)</u>

<i>C</i> H ₂ SO ₄ ,	<i>Т</i> , °С	q,	Содержание продуктов, мол.%				
моль/л	(т, час)	мол.%	C ₆	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃₀
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

35

Нанотубулярная морфология сульфатированных наносвитков, повидимому, приводила и к существенному увеличению доли тримера, а также всех более тяжёлых фракций. При использовании H₂SO₄ высокой концентрации процесс селективного растворения алюминий-кислородного слоя существенно нарушал целостность гидросиликатных слоёв в приповерхностной области и, таким образом, препятствовал образованию системы кислотных центров с конфигурацией (подразумевается количество и регулярность расположения), достаточной для осуществления реакции олигомеризации гексена-1.

Для приготовления катализаторов гидрирования двойной наносвитки состава ($Mg_{1-x}Ni_x$)₃Si₂O₅(OH)₄ (x = 0,67, 1) выдерживались в потоке 99,9995 об.% H₂ (50 мл/мин) в течение 1 часа при температурах в интервале 400–900 °C (рисунок 26). Каталитические испытания по гидрированию двойной связи в органических соединениях: гексене-1, ацетоне, бензоле – проводились в той же геометрии непосредственно после восстановления при температурах 120 и 240 °C.

Попытки гидрировать бензол не привели к существенным успехам – содержание циклогексана в продуктах реакции составило около 2 мол.%. В то же время обе серии образцов (с x = 0.67 и 1) проявили высокую каталитическую активность в реакции гидрирования гексена-1 (со степенью конверсии 100 мол.% при 120 °C). Данные обстоятельства коррелируют с результатами работы, в которой Ni наночастицы выступали селективными катализаторами превращения алкенов в алканы, но не гидрирования аренов. Степень конверсии уменьшалась с ростом температуры проведения реакции. В случае с ацетоном в качестве исходного реагента одной из причин снижения содержания изопропанола в продуктах реакции (от максимальных 79 мол.% при 120 °C до около 15 мол.% при 240 °C) могут быть реакции гидрирования и дегидратации на центрах на поверхности SiO₂, протекающие с образованием летучих пропилена и пропана. Общее двукратное падение степени конверсии с ростом температуры термической обработки в H₂ от 400 до 900 °C было вызвано, скорее всего, наблюдавшимся уменьшением удельной площади поверхности (в 4 раза) и ростом размеров Ni наночастиц (также в 4 раза). Оценка частоты оборотов катализатора показала, что образцы с x = 0,67 были несколько более эффективными, чем образцы с x = 1.



Рисунок 26 – Микрофотографии продуктов термической обработки в смеси Ar–H₂ при различных температурах наносвитков состава a) Ni₂MgSi₂O₅(OH)₄; b) Ni₃Si₂O₅(OH)₄

2.4.6 Зонды для магнито-силового микроскопа

Приобретение магнитного отклика наносвитками после восстановления в них катионов переходных металлов открывает дополнительные возможности по практическому применению. Была рассмотрена возможность изготовления зонда магнито-силового микроскопа (МСМ) на основе гидросиликатных наносвитков с наночастицами металла локальной диагностики магнитной структуры материалов. За счёт малого диаметра такой зонд может обладать повышенным разрешением, а инкапсуляция металлических частиц внутри наносвитка (наностержня) может способствовать их повышенной устойчивости к окислению.

Наносвитки состава MgNi₂Si₂O₅(OH)₄, восстановленные водородом при 600 °C, исследовались методом MCM на предмет наличия магнитного отклика при комнатной температуре. Было показано, что после восстановления наночастиц металла в гидросиликатных наносвитках существует одно выделенное направление намагниченности вдоль или поперёк их оси. Для проверки устойчивости к изменению направления намагниченности подложка с наносвитками была помещена магнитное поле электромагнита величиной 10⁴ Гс на несколько минут, после чего проводилось повторное MCM картирование. Между изображениями магнитного контраста до и после внешнего воздействия различий не наблюдалось.

Также были проведены МСМ измерения непосредственно во внешнем поле: проводилась визуализация магнитного отклика наносвитка, пока последний находился в постоянном поле величиной 300 и –300 Гс, направленным параллельно плоскости образца. При данной величине магнитного поля магнитный отклик свитка не зависел от его наличия (рисунок 27). Наносвитки MgNi₂Si₂O₅(OH)₄ после восстановления никеля захватывались на кончики промышленных АСМ зондов по методике, разработанной для изготовления зондов с субмикронной сферической частичкой калиброванного радиуса кривизны. В качестве тестового образца была выбрана тонкая плёнка CoPt с ярко выраженной доменной структурой. На рисунке 28 приведено сравнение МСМ карт, полученных с помощью стандартного магнитного зонда и зонда, модифицированного намагниченным наносвитком.



Стандартный МСМ зонд



Зонд с наносвитком



Рисунок 28 – МСМ изображения магнитного отклика, полученные на плёнке CoPt при помощи а) стандартного магнитного зонда; б) модифицированного зонда с наносвитком на острие. Размер скана 2х2 мкм

3 Заключение

1. Разработана энергетическая теория процесса сворачивания гидросиликатных слоёв в свиток, позволяющая прогнозировать морфологию и линейные размеры частиц гидросиликатов со структурой хризотила и их аналогов конечной массы в зависимости от состава. Теоретически и экспериментально определены предельные содержания ряда катионов (Al³⁺, Fe³⁺, Ge⁴⁺), нивелирующие размерное несоответствие между подслоями гидросиликатов.

2. Разработан метод оценки возможности и направления сворачивания гидросиликатных слоёв, основанный на определении величины радиуса механически ненапряжённого слоя. На основе данных о кристаллической структуре предсказаны величины радиусов кривизны механически ненапряжённого слоя для ряда соединений состава $M_x M'_y O_z$ (OH)₄ (M = Mg, Al, Ni, Co^{2+/3+}, Fe^{2+/3+}; M' = Si, Ti, Ge) – структурных аналогов галлуазита (x = 1, y = 1, z = 5), имоголита (x = 2, y = 1, z = 3) и хризотила (x = 3, y = 2, z = 5).

3. Теоретически предсказан эффект распределения катионов по растущему слою переменной кривизны в наносвитках гидросиликатов переменного состава. Показана возможность понижения мольной энергии Гиббса смешения (на примере замещения Mg²⁺ на Ni²⁺) от существования распределения при характерных для гидротермального синтеза гидросиликатов со структурой хризотила температурах. Экспериментально подтверждено существование эффекта неравномерного распределения ионов по спиральной координате.

4. Теоретически и экспериментально показано, при формировании наносвитков гидросиликатов их внешний диаметр стремится к некоторому критическому значению. Превышение данного значения приводит к формированию полигональной структуры вокруг тубулярной сердцевины.

5. С помощью энергетической теории определены условия конкуренции за направление сворачивания между упругой и поверхностной энергиями (что в наибольшей степени выражено при формировании наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита). Определены условия стабилизации пластинчатой морфологии гидросиликатов с ненулевой величиной размерного несоответствия между подслоями.

6. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность существования в продуктах гидротермальной обработки смеси из гидросиликатных слоёв, свёрнутых по ряду кристаллографических направлений, отличных от [100] или [010]. Данная возможность позволяет интерпретировать наличие у наносвитков распределения по величине модуля сдвига.

7. Впервые измерены механические свойства при изгибе Ni- и Feсодержащих наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила. Выявлен существенный вклад сдвиговых деформаций, зависящий от химического состава посредством вариаций направлений сворачивания. Показано, что вклад сдвиговых деформаций может быть минимизирован путём термической обработки за счёт изменения типа химической связи между слоями.

8. Показана роль термохимической обработки наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила состава (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила в окислительных и восстановительных газовых средах в изменении адсорбционных характеристик, механического поведения и магнитных свойств. Предложен ряд функциональных применений продуктов термической обработки, включающий адсорбенты, катализаторы различного принципа действия и устройства диагностики магнитной структуры.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

А1. Красилин, А. А. Влияние условий гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией / А. А. Красилин, Е. К. Храпова // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 1. – С. 25–30. – eLIBRARY ID 28964543.

A2. Krasilin, A. A. Comparative Energy Modeling of Multiwalled $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ and $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ Nanoscroll Growth / A. A. Krasilin, V. N. Nevedomsky, V. V. Gusarov // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121, Iss. 22. – P. 12495–12502. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b03785.

A3. **Krasilin, A. A.** Redistribution of Mg and Ni cations in crystal lattice of conical nanotube with chrysotile structure / **A. A. Krasilin**, V. V. Gusarov // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2017. – V. 8, Iss. 5. – P. 620–627. – DOI 10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627.

A4. Krasilin, A. A. On an adsorption/photocatalytic performance of nanotubular Mg₃Si₂O₅(OH)₄/TiO₂ composite / A. A. Krasilin, I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, E. K. Khrapova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2018. – V. 9, Iss. 3. – P. 410–416. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416.

А5. Красилин, А. А. Сульфатированные наносвитки галлуазита в качестве суперкислотных катализаторов олигомеризации гексена-1 / А. А. Красилин, Е. А. Страумал, Л. Л. Юркова, Е. К. Храпова, М. В. Томкович, И. Г. Шунина, Л. П. Васильева, С. А. Лермонтов, В. К. Иванов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 9. – С. 1170–1178. – DOI 10.1134/S004446181909010X. A6. **Bodalyov, I. S.** Mechanism of formation of titanium dioxide crystallites in the reaction of titanium tetrachloride with magnesium hydrosilicate nanotubes / I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, **A. A. Krasilin**, A. A. Malygin // Mater. Today Chem. – 2019. – V. 11. – P. 156–168. – DOI 10.1016/j.mtchem.2018.10.013.

A7. **Krasilin, A. A.** Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, D. P. Danilovich, E. B. Yudina, S. Bruyere, J. Ghanbaja, V. K. Ivanov // Appl. Clay Sci. – 2019. – V. 173. – P. 1–11. – DOI 10.1016/j.clay.2019.03.007.

A8. **Krasilin, A. A.** Cation Redistribution along the Spiral of Ni-Doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study / **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, A. Nominé, J. Ghanbaja, Th. Belmonte, V. V. Gusarov // ChemphysChem. – 2019. – V. 20, Iss. 5. – P. 719–726. – DOI 10.1002/cphc.201801144.

A9. **Kunkel, T. S.** Charge injection into the Ni-phyllosilicate nanoscrolls with reduced Ni nanoparticles using Kelvin force probe microscopy / T. S. Kunkel, **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, E. A. Straumal, A. Nomine, J. Ghanbaja, A. V. Ankudinov // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – V. 699, N. 012023. – 7 p. – DOI 10.1088/1757-899X/699/1/012023.

А10. **Храпова, Е. К.** Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов / Е. К. Храпова, И. С. Ежов, А. М. Румянцев, В. В. Жданов, **А. А. Красилин** // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 12. – С. 1317–1327. – DOI 10.31857/S0002337X2012009X.

A11. **Krasilin, A. A.** Energy modeling of competition between tubular and platy morphologies of chrysotile and halloysite layers / **A. A. Krasilin** // Clays Clay Miner. – 2020. – V. 68. – P. 436–445. – DOI 10.1007/s42860-020-00086-6.

A12. **Krasilin, A. A.** Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications / **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, T. P. Maslennikova // Crystals. – 2020. – V. 10, Iss. 8, N. 654. – 41 p. – DOI 10.3390/cryst10080654.

A13. **Khalisov, M. M.** Young's modulus of phyllosilicate nanoscrolls measured by the AFM and by the in-situ TEM indentation / M. M. Khalisov, V. A. Lebedev, A. S. Poluboyarinov, A. V. Garshev, E. K. Khrapova, **A. A. Krasilin**, A. V. Ankudinov // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2021. – V. 12, Iss. 1. – P. 118–127. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-1-118-127.

A14. **Krasilin, A. A.** The influence of edge specific surface energy on the direction of hydrosilicate layers scrolling / **A. A. Krasilin** // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2021. – V. 12, Iss. 5. – P. 623–629. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-5-623-629.

A15. **Krasilin, A. A.** Surface Tension and Shear Strain Contributions to the Mechanical Behavior of Individual Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova T. S. Kunkel, D. A. Kozlov, N. M. Anuchin,

A. N. Enyashin, A. V. Ankudinov // Part. Part. Syst. Charact. – 2021. – V. 38, Iss. 12, N. 2100153. – 13 p. – DOI 10.1002/ppsc.202100153.

A16. Khrapova, E. K. Thermal behavior of Mg–Ni-phyllosilicate nanoscrolls and performance of the resulting composites in hexene-1 and acetone hydrogenation / E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, E. A. Straumal, S. A. Lermontov, V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, T. S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, A. A. Krasilin // ChemNanoMat. – 2021. – V. 7, Iss. 3. – P. 257–269. – DOI 10.1002/cnma.202000573.

А17. **Храпова, Е. К.** Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава (Mg_{1-x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ в растворе Na₂SO₃ / Е. К. Храпова, Д. А. Козлов, **А. А. Красилин** // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 770–781. – DOI 10.31857/S0044457X22060125.

A18. **Krasilin, A. A.** Thermal Treatment Impact on the Mechanical Properties of Mg₃Si₂O₅(OH)₄ Nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, A.N. Enyashin, A.V. Ankudinov // Materials. – 2022. – V. 15, Iss. 24, N. 9023. – 14 p. – DOI 10.3390/ma15249023.

A19. Levin, A. Structure refinement, microstrains and crystallite sizes of Mg-Ni-phyllosilicate nanoscroll powders / A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov, A. Krasilin, V. Gusarov // J. Appl. Crystallogr. – 2022. – V. 55, Iss. 3. – P. 484–502. – DOI 10.1107/S1600576722003594.

A20. **Ankudinov, A. V.** Mechanical and magnetic properties of Mg-Ni hydrosilicate nanoscrolls as study objects for atomic force microscopy / A. V. Ankudinov, N. A. Belskaya, D. A. Kozlov, **A. A. Krasilin**, T. S. Kunkel, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova // Ferroelectrics. – 2023. – V. 604, Iss. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1080/00150193.2023.2168972.

A21. **Ankudinov, A.** Atomic force microscopy bending tests of a suspended rod-shaped object: Accounting for object fixing conditions / A. Ankudinov, M. Dunaevskiy, M. Khalisov, E. Khrapova, **A. Krasilin** // Phys. Rev. E. – 2023. – V. 107, N. 025005. – 8 p. – DOI 10.1103/PhysRevE.107.025005.

A22. Leonov, N. A. Formation of a 10 Å phase with halloysite structure under hydrothermal conditions with varying initial chemical composition / N. A. Leonov, D. A. Kozlov, D. A. Kirilenko, N. Bert, A. O. Pelageikina, A. A. Nechitailov, M. B. Al-ikin, A. A. Krasilin // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2023. – V. 14, Iss. 2. – P. 264–271. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-264-271.

Список литературы

1. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л. : Изд-во «Химия», 1967. – 388 с.

2. Morphological and Chemical/Physical Characterization of Fe-Doped Synthetic Chrysotile Nanotubes / E. Foresti, M. F. Hochella Jr., H. Kornishi [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2005. – V. 15, Iss. 6. – P. 1009-1016. – DOI 10.1002/adfm.200400355.

3. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов / Э. Н. Корыткова, Л. Н. Пивоварова, О. Е. Семенова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 3. – С. 388–394. – eLIBRARY ID 9517098.

4. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов / ред. Е. С. Макаров – М. : Наука, 1977. – 251 с.

Благодарности

Хочу выразить искреннюю признательность своей научной группе за терпение и поддержку, коллективу лаборатории новых неорганических материалов за неустанную активность и приверженность общему делу, глубокоуважаемым коллегам-соавторам за высокий профессионализм и плодотворную совместную работу, а также научному консультанту, Виктору Владимировичу Гусарову, за глубокое понимание и множество бесценных идей.