Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

На правах рукописи

Красилин Андрей Алексеевич

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

Специальность 1.4.15 – Химия твердого тела

Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук

Научный консультант член-корреспондент РАН Гусаров Виктор Владимирович

Москва 2023

## Оглавление

| Введение7  |
|--|
| 1 Современное состояние исследований гидросиликатных соединений с  |
| нанотубулярной морфологией14   |
| 1.1 Класс микро- и нанотрубок и положение в нём гидросиликатов   |
| 1.2 Моделирование гидросиликатных нанотрубок и наносвитков   |
| 1.2.1 Кристаллическая структура гидросиликатов как причина изгиба16  |
| 1.2.2 Моделирование методами теории функционала плотности и  |
| молекулярной динамики19  |
| 1.2.3 Феноменологическое моделирование   |
| 1.3 Влияние физико-химических параметров синтеза на морфологию   |
| гидросиликатных соединений со структурой хризотила   |
| 1.4 Замещения в катионных подрешётках как способ управления морфологией40  |
| 1.5 Области применения нанотубулярных гидросиликатов   |
| Заключение раздела 150   |
| 2 Энергетическая теория сворачивания плоских слоёв гидросиликатов с  |
| размерным несоответствием52  |
| 2.1 Модели для описания морфологии гидросиликатных частиц  |
| 2.2 Основные допущения энергетической теории   |
| 2.3 Основные уравнения энергетической теории55   |
| 2.3.1 Для слоёв постоянного состава55  |
| 2.3.2 Для слоёв переменного состава59  |
| 2.4 Радиус механически ненапряжённого слоя (r₀)60  |
| 2.5 Применение энергетической теории для анализа морфологических   |
| особенностей слоёв с различным значением <i>г</i> о63  |
| 2.5.1 Значения $r_0$ слоёв со структурой имоголита, галлуазита и хризотила   |
| различного состава63   |
| 2.5.2 Влияние параметров модели на размерные параметры сечения   |
| многостенного наносвитка68   |
| 2.5.3 Сравнительный анализ формирования наносвитков состава  |
| Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> и Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 72 |
| 2.5.4 Образование сфероподобных частиц гидросиликатов  |
| 2.5.5 Стабилизация пластинчатой морфологии при увеличении <i>г</i> <sub>0</sub> 82   |
| 2.5.6 Стабилизация пластинчатой морфологии синтетического галлуазита и   |
| его структурных аналогов87   |

| 2.6 Пространственное распределение катионов по наносвитку переменного   |
|---|
| состава   |
| 2.6.1 Изменение концентрации замещающих друг друга катионов в коническом  |
| сегменте92  |
| 2.6.2 Изменение концентрации замещающих друг друга катионов по спирали  |
| цилиндрического свитка97  |
| 2.7 Влияние удельных поверхностных энергий на торцах слоя на направление  |
| сворачивания101   |
| 2.8 Дополнительные следствия энергетической теории  |
| 2.8.1 Полигональный серпентин105  |
| 2.8.2 Сосуществование наносвитков и изогнутых пластин 107   |
| 2.8.3 Возможность управления морфологией гидросиликатных наносвитков на   |
| основе элементов с переменной степенью окисления 108  |
| 2.8.4 Термодинамическое моделирование распределения катионов в  |
| наносвитках по спиральной оси109  |
| 2.8.5 Перенос энергетической теории на другие случаи сворачивания114  |
| Заключение раздела 2115   |
| 3 Синтез, строение и морфология наносвитков гидросиликатов со   |
| структурой хризотила116   |
| 3.1 Синтез, уточнение кристаллической структуры, микронапряжений и размера  |
| кристаллитов наносвитков состава (Mg <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 116 |
| 3.1.1 Синтез исходных композиций и их гидротермальная обработка116  |
| 3.1.2 Характеризация методами электронной микроскопии   |
| 3.1.3 Порошковая рентгеновская дифрактометрия   |
| 3.1.4 Методики уточнения кристаллической структуры  |
| 3.1.5 Методика анализа микронапряжений  |
| 3.1.6 Учёт анизотропии кристаллитов122  |
| 3.1.7 Результаты уточнения кристаллической структуры  |
| 3.1.8 Результаты определения микронапряжений  |
| 3.1.9 Результаты учёта анизотропии кристаллитов в методе Ритвельда129   |
| 3.1.10 Результаты определения размера кристаллитов в рамках метода  |
| фундаментальных параметров130   |
| 3.1.11 Анализ данных электронной микроскопии  |
| 3.1.12 Сравнение размеров частиц и размеров кристаллитов, полученных  |
| различными методами139  |

3

| 3.2 Экспериментальный анализ наличия распределения катионов в наносвитках  |
|--|
| (Mg,Ni) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 142  |
| 3.2.1 Формирование конических наносвитков  |
| 3.2.2 Взаимосвязь числа витков и соотношения Mg:Ni индивидуальных  |
| наносвитков (Mg,Ni) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 146  |
| 3.2.3 Продукты термической обработки наносвитков (Mg,Co)₃Si₂O₅(OH)₄ в виде   |
| металлических наностержней154  |
| 3.3 Гидротермальный синтез, строение и морфология наносвитков состава (Мg₁₋  |
| <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 155   |
| 3.3.1 Процедура синтеза155   |
| 3.3.2 Характеризация образцов156   |
| 3.3.3 Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии   |
| 3.3.4 Результаты РСМА159   |
| 3.3.5 Морфологические особенности (Mg₁₋ <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> )₃Si₂O₅(OH)₄ наносвитков161   |
| 3.4 Стабилизация пластинчатой морфологии слоистых гидросиликатов со  |
| структурой хризотила, содержащих катионы Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> и Ge <sup>4+</sup> 166  |
| 3.4.1 Замещение Mg <sup>2+</sup> и Si <sup>4+</sup> на Al <sup>3+</sup> 166  |
| 3.4.2 Замещение Mg $^{2+}$ и Si $^{4+}$ на Fe $^{3+}$ в диапазоне $x_{ m c}$ от 0 до 0,25170   |
| 3.4.3 Замещение Mg $^{2+}$ и Si $^{4+}$ на Fe $^{3+}$ в диапазоне $x_{ m c}$ от 0 до 0,1 при 350 °C181   |
| 3.4.4 Замещение Si <sup>4+</sup> на Ge <sup>4+</sup> 183   |
| Заключение раздела 3185  |
| 4 Функциональные свойства и практические применения структурных  |
| аналогов хризотила и продуктов их термохимической обработки  |
| 4.1 Термическое поведение наносвитков состава (Mg <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> в |
| окислительной и восстановительной газовых средах   |
| 4.1.1 Методики исследований186   |
| 4.1.2 Результаты термической обработки на воздухе  |
| 4.1.3 Результаты термической обработки в среде Ar–H₂   |
| 4.1.4 Фазовый состав в интервале 500–600 °C и сводная таблица фазовых  |
| превращений195   |
| 4.1.5 Кинетика восстановления никеля из наносвитков состава Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>                       |
|  |
| 4.2 Наносвитки Ni $_3$ Si $_2$ O $_5$ (OH) $_4$ и продукты их термической обработки – анодные  |
| материалы литий-ионных аккумуляторов   |
| 4.2.1 Синтез нанотубулярного гидросиликата никеля  |

| 4.2.2 Изготовление рабочих электродов   |
|---|
| 4.2.3 Методики характеризации образцов  |
| 4.2.4 Результаты характеризации продуктов гидротермальной и термической   |
| обработок   |
| 4.2.5 Работа макетов литий-ионных аккумуляторов   |
| 4.3 Адсорбция кристаллического фиолетового на свёрнутых в противоположных   |
| направлениях наносвитках $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , а также на продуктах их  |
| термической обработки211  |
| 4.3.1 Подготовка адсорбентов212   |
| 4.3.2 Методы характеризации состава и строения адсорбентов  |
| 4.3.3 Эксперименты по адсорбции красителя   |
| 4.3.4 Результаты физико-химической характеризации адсорбентов   |
| 4.3.5 Изотермы и кинетика адсорбции красителя   |
| 4.4 Гибридный адсорбент-фотокатализатор на основе наносвитков   |
| Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> и TiO <sub>2</sub> 226   |
| 4.5 Продукты термической обработки наносвитков состава (Mg <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> |
| в качестве катализаторов гидрирования   |
| 4.6 Суперкислотный катализатор на основе наносвитков Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> 236                                 |
| 4.7 Механические свойства индивидуальных Ni- и Fe-содержащих наносвитков  |
|   |
| 4.7.1 Подготовка образцов и АСМ эксперимент   |
| 4.7.2 Обработка данных АСМ эксперимента   |
| 4.7.3 Морфология наносвитков и учёт внутреннего диаметра  |
| 4.7.4 Условия закрепления и размерная зависимость модуля Юнга   |
| наномостиков  |
| 4.7.5 Учёт вкладов поверхностного натяжения и сдвиговой деформации в  |
| величину модуля Юнга255   |
| 4.7.6 Зависимость механических свойств наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  |
| от температуры термической обработки  |
| 4.7.7 Механические свойства Fe-содержащих наносвитков   |
| 4.8 Магнитный зонд на основе гидросиликатных наносвитков с наночастицами  |
| металла   |
| Заключение раздела 4  |
| Заключение и выводы276  |
| Список сокращений и условных обозначений  |

| Список литературы   | 292 |
|---|-----|
| Приложение A (обязательное) Координаты атомов в гидросиликатах (Mg <sub>1</sub> | _   |
| "Ni <sub>x</sub> )₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила                           | 338 |
| Приложение Б (справочное) Детали определения механических свойств               |     |
| гидросиликатных наносвитков   | 341 |
| Б.1 Моделирование механических свойств методом DFT                              | 341 |
| Б.2 Ввод корректирующего фактора в модель учёта поверхностного натяжения        | F   |
|   | 342 |
| Приложение В (справочное) Детали интерпретации МСМ изображений                  | 344 |

#### Введение

Актуальность темы. Открытие тубулярной морфологии гидросиликатов со структурой хризотила в середине XX-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 OH-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.

7

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<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> 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-дисперсностьсвойство" 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

9

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

10

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 гг.); 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 по экспериментальной минералогии (Иркутск 2022 г.); Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Каzan, 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.

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.

## 1 Современное состояние исследований гидросиликатных соединений с нанотубулярной морфологией

#### 1.1 Класс микро- и нанотрубок и положение в нём гидросиликатов

В настоящее время известно большое количество разнообразных по структуре и составу нанотрубок и наносвитков. Важнейшими представителями рассматриваемого класса являются одностенные и многостенные углеродные нанотрубки [16, 56, 57, 97, 108, 135, 203, 224, 296, 414, 415] и родственные им по структуре боразотные (нитридные) нанотрубки [5, 17, 72, 127, 168, 330, 336]. За официально признанным открытием углеродных нанотрубок в 1991 г. последовало сообщение о синтезе новых нанотрубок и луковичных структур на основе дисульфидов вольфрама и молибдена [317, 330, 332, 359, 377-379, 382]. Было показано, что эта группа нанотубулярных соединений весьма разнообразна по составу [191, 238, 275, 303, 326, 327, 347, 381]. Недавно ряд соединений пополнился нанотрубками и наносвитками на основе фторидов [15, 179, 180, 182, 388]. Следует отметить также ряд оксидных нанотрубок (в том числе массивов нанопор): MgO [210, 267, 413], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4, 87, 252, 279, 287, 288, 353, 398], SiO<sub>2</sub> [208, 389, 424], TiO<sub>2</sub> [58, 214, 391] и титанатов [207, 292, 430], оксидов и оксигидроксидов железа [181, 186, 263], ZnO [213, 330, 351], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9, 12, 13, 217], ZrO<sub>2</sub> [397, 399], SnO<sub>2</sub> [184, 302] и др. Нанотрубки могут быть получены из металлов, например Pt, Au, Ag, Ni, Co, Fe [268, 330]. Помимо этого, существуют нанотубулярные структуры органической и органо-неорганической природы [114, 115, 148].

Три гидросиликата: хризотил Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [93, 309], галлуазит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [92], имоголит Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> [130] – исторически были первыми известными минералами с нанотубулярной морфологией. Тубулярная морфология хризотила и галлуазита была подтверждена в 1949–1950 гг. с помощью ещё только получавшего распространение в тот период метода электронной микроскопии. Тем не менее, термин «нанотрубки» был введён значительно позднее, в основном из-за того, что миниатюризация электроники – а именно этому процессу мы обязаны закреплением приставки «нано-» – ещё не достигла соответствующей области размеров.

Перечисленные соединения обладают различным потенциалом образования тубулярной формы. Он наиболее высок для слоистых соединений с различным строением противоположных поверхностей и низкой энергий связи между слоями. Такие слои, например Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, могут самопроизвольно сворачиваться непосредственно при формировании. Для других соединений, например монтмориллонита и каолинита [169, 240], часто требуется дополнительное воздействие, направленное на разрыв межслоевых связей методами эксфолиации [142]. Асимметрия строения (отсутствие плоскости симметрии в слое), играющая ключевую роль в процессе сворачивания слоистых соединений, может быть создана искусственно сопряжением двух и более материалов с определённым значением рассогласования кристаллических решёток, например, по методу Принца [55, 320, 321] (при наличии внутренних напряжений при эпитаксиальном наслаивании тонкого слоя вещества на «жертвенный» подслой или организацией внутренних напряжений в слое). По схожему принципу происходит изгиб в misfit-соединениях из чередующихся разнородных слоёв, связанных силами Ван-дер-Ваальса [326, 327, 373]. Спонтанное сворачивание может быть инициировано путём модификации поверхности слоя, например в процессе лигандного обмена в слоях на основе CdSe и CdTe [8]. Нанотрубки неслоистых соединений или соединений с симметричным строением слоя получаются в основном по другим механизмам, нежели представленное сворачивание. Часто для этого требуются гораздо более жёсткие условия синтеза, как в случае углеродных нанотрубок [57], либо нанотубулярная форма должна быть привнесена извне с помощью подходящего темплата.

Стоит обратить внимание на природу этих темплатов. В качестве них могут выступать наностержни, но чаще технологически более удобны матрицы с системой пор и каналов. Микроканалами располагают полимерные трековые мембраны [85], а также карбид кремния [3]. Каналами нанометрового размера при определённых условиях обладают анодированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], TiO<sub>2</sub> [391], ряд полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [134, 356], а также частицы мезопористого кремнезёма SiO<sub>2</sub> [389]. Получение полости-канала в некоторых из перечисленных материалов происходит за счёт баланса процессов роста и селективного травления в определённом направлении. Возвращаясь к роли массива каналов как темплата, тубулярную форму широкого круга химических соединений, особенно металлов, получают путём химического и электрохимического осаждений, осаждения из газовой фазы и другими методами [4, 367]. Своеобразным темплатом для углеродных нанотрубок выступают металлические наночастицы катализатора [57].

#### 1.2 Моделирование гидросиликатных нанотрубок и наносвитков

### 1.2.1 Кристаллическая структура гидросиликатов как причина изгиба

Кристаллические структуры трёх основных гидросиликатов со способностью к сворачиванию – имоголита, хризотила и галлуазита – обладают общей чертой, заключающейся в химическом соединении двух разнородных подслоёв. В случае структуры хризотила эти подслои состоят из магний-кислородных октаэдров и кремний-кислородных тетраэдров (рисунок 1.1). Основу октаэдрического подслоя структуры галлуазита составляют алюминий-кислородные полиэдры (рисунок 1.2), также в данном подслое присутствуют полости, в отличие от плотноупакованного подслоя в структуре хризотила. Данные полости служат местами для встраивания отдельных кремний-кислородных тетраэдров при формировании структуры имоголита (рисунок 1.3). Вариации состава, вида подслоёв и порядка их соединения обуславливают значительные различия в морфологии. Во-первых, это направление изгиба: слои хризотила и имоголита изгибаются таким образом, что октаэдрический подслой становится внешним, тогда как в случае слоя со структурой галлуазита этот подслой образует внутреннюю поверхность. При этом только имоголит склонен к образованию одностенных нанотрубок, тогда как слои хризотила и галлуазита формируют многостенные нанотрубки и наносвитки, иногда со стенками, состоящими из десятков слоёв.

Соседние гидросиликатные слои соединяются между собой водородными связями, но иногда в межслоевом пространстве галлуазита может наблюдаться дополнительный буферный слой из молекул воды (рисунок 1.2), увеличивающий межслоевое расстояние. Данная структурная модификация называется 10 Å галлуазитом, а его безводная версия (с межслоевым расстоянием, близким к хризотилу) – 7 Å галлуазитом [418]. Морфологическое разнообразие рассматриваемых гидросиликатов выходит за рамки трубчатой морфологии. Помимо пластинчатых структурных аналогов хризотила и галлуазита – лизардита [282] и каолинита [400], известны шарообразный аллофан [306, 385] и полиэдрический энделлит [100, 131], а также полигональный серпентин [125, 132, 144].



Рисунок 1.1 – Схематическое изображение наносвитка гидросиликата со структурой хризотила по данным [368]



Рисунок 1.2 – Схематическое изображение а) кристаллической структуры 10 Å галлуазита; b–d) морфологии наносвитков галлуазита по данным [418]



Рисунок 1.3 – Структура нанотрубки имоголита по данным [215]

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, представленным в работе [151], хризотил кристаллизуется в моноклинной пространственной группе Cc с по*b* = 0,9241(1) нм ячейки а = 0,5340(1) нм, c = 1,4689(2) HM, стоянными И  $\beta$  = 93,66(3)°. Сравнительно высокое значение параметра *c* обусловлено включением двух гидросиликатных слоёв в ячейку, сдвинутых друг относительно друга на b/3. В исследовании [429] 7 Å галлуазит был описан с помощью триклинной группы *P*1 с параметрами ячейки *a* = 0,51616(6) нм, *b* = 0,88304(10) нм, *c* = 0,75032(8) нм,  $\alpha$  = 93,992(12)°,  $\beta$  = 104,526(12)° и  $\gamma$  = 89,661(10)°. Из-за одностенной природы имоголита сложно получить его параметры ячейки путём анализа профиля рентгеновской дифракции. В расчётной работе [137] в качестве начального приближения для имоголита предложили использовать параметры ячейки гиббсита (а = 0,511 нм, b = 0,876 нм,  $\gamma = 88,8^{\circ}$ ). Для интерпретации дифрактограмм же в случае имоголита обычно прибегают к суперячейкам в виде агрегатов нанотрубок [77, 284].

На рисунке 1.4 приведены структурные элементы подслоёв рассматриваемых гидросиликатов до их химического соединения. Сравнивая приведённые размеры элементов между собой, а также с параметрами элементарных ячеек можно по крайней мере на качественном уровне заключить, во-первых, о наличии размерного несоответствия между октаэдрическими и тетраэдрическими частями слоя, а во-вторых, о влиянии размерного несоответствия на направление сворачивания.

Хотя первые частицы с нанотубулярной морфологией были визуализированы с помощью просвечивающего электронного микроскопа в 1949–1950 гг. [93], моделирование нанотрубок значительно продвинулось только после наблюдения углеродных нанотрубок [203] и исследования их механических и электронных свойств. Далее в подразделе рассматриваются две группы моделей, разделенных по типу структурного уровня, на котором они работают. Первая группа включает методы теории функционала плотности и молекулярной динамики, которые основаны на точной оптимизации кристаллической структуры гидросиликатных нанотрубок. Вторая группа – феноменологического моделирования – рассматривает гидросиликатный слой как сплошную среду с рядом параметров и пытается приложить уравнения, полученные для макроскопических процессов, к случаю нанометровых размеров.

18



Рисунок 1.4 – а) Кристаллическая структура гиббсита Al(OH)<sub>3</sub> [339]; b) кристаллическая структура кристобалита SiO<sub>2</sub> [145]; c) кристаллическая структура брусита Mg(OH)<sub>2</sub> [141]; d) изображение псевдогексагональной сетки тетраэдров SiO<sub>4</sub> на основе данных [239]. Приведены характерные размеры подслоёв и полости

# 1.2.2 Моделирование методами теории функционала плотности и молекулярной динамики

Начать обзор по моделированию целесообразно с нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита, поскольку для них требуется модельная ячейка наименьших размеров среди трёх рассматриваемых гидросиликатов. Ранние работы, в которых использовались подходы теории функционала плотности и молекулярной динамики, были сосредоточены в основном на поиске предпочтительной геометрии поперечного сечения нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита. Так, в [221] сообщалось об оптимизированном диаметре одностенной имоголитовой нанотрубки 2,26 нм, тогда как согласно экспериментальным данным среднее значение составляет 2,2 нм. В работе [77] рассматривались теоретическая картина рассеяния рентгеновских лучей и ширина запрещенной зоны в наносвитках состава (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)OH со структурой имоголита. Было показано, что замещение Si на Ge в целом уменьшало ширину запрещенной зоны (рисунок 1.5). Моделирование рентгеновской дифракции показало, что картина больше зависит от радиуса модельной нанотрубки, чем от содержания Si. Дальнейшее развитие исследований заключалось в сравнении нанотрубок с различной хиральностью – так называемых zigzag и armchair – по аналогии с классификацией, используемой для углеродных нанотрубок [176]. В координатах элементарной ячейки это соответствует сворачиванию вдоль кристаллографических осей а или b. Авторы исследования [176] выявили существенное энергетическое предпочтение zigzag нанотрубок имоголита, при этом расчётный предпочитаемый радиус кривизны в 1 нм хорошо коррелировал с результатами, опубликованными в [221]. Расчётный модуль Юнга zigzag имоголита различного радиуса варьировался от 175 до 479 ГПа без определённой корреляции с размером. Следует отметить также, что расчёты дали явно завышенное значение ширины запрещенной зоны 10 эВ. В работах [137, 251] прояснялась роль гидроксильных групп в формировании имоголита с определённой хиральностью. В исследованиях было показано, что различие в энергии между двумя типами хиральности можно объяснить энергетическим выигрышем от конфигурации сетки водородных связей на поверхности нанотрубки имоголита (рисунок 1.6). Определённым образом сориентированные водородные связей, по результатам расчётов, обеспечили дополнительный выигрыш около 2,0 кДж/моль в случае zigzag имоголита. Кроме того, предпочтительный диаметр zigzag имоголита, полученный в [251], составил 1,7 нм, что немного меньше по сравнению с данными [137, 221, 176]. Возможно, формирование сетки водородных связей не только способствовало формированию zigzag имоголита, но и искривляло гидросиликатный слой в дополнение к размерному несоответствию.



Рисунок 1.5 – Изменение расчётной ширины запрещённой зоны в различных точках для нанотрубок Al<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой имоголита различного диаметра по данным [77]



Рисунок 1.6 – а) Расчётные упругие энергии как функции внешнего диаметра *zig-zag* (Z) и *armchair* (A) нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита; б) релаксация водородных связей на поверхности слоя со структурой имоголита по данным [251]

a)

б)

Некоторые работы были посвящены моделированию разновидностей имоголита с катионным замещением. Так, в работе [78] исследовались нанотрубки состава OH)<sub>3</sub> $N_2$ O<sub>3</sub>MOH (M = C, Si, Ge, Sn; N = Al, Ga, In) со структурой имоголита. В результате проведённого моделирования была показана смена предпочитаемой геометрии сечения с круглой на эллиптическую и даже квадратную. Помимо этого, было отмечено уменьшение ширины запрещённой зоны от 4,7 до 2,5 эВ с увеличением атомного номера замещающих катионов. В работе [178] рассматривались эффекты замещения Si в структуре имоголита на катионы P и As. Подобные замещения привели к некоторому увеличению предпочитаемого радиуса кривизны нанотрубок, а также к уменьшению энергетического эффекта от изгиба слоя в целом (рисунок 1.7). Широкий круг замещающих AI атомов (Fe, Cr, Ga, Sc, In, Lu, Y, Gd, Nd, Ві, La, Ac) в структуре *zigzag* имоголита различного диаметра был рассмотрен в работе [319]. Было показано, что практически все замещения могут дополнительно уменьшить энергию нанотрубки имоголита с индексами хиральности (12,0), в то время как при меньшем (8,0) или большем (14,0) диаметрах энергетический эффект нивелируется или оказывается положительным (рисунок 1.8)



Рисунок 1.7 – Упругая энергия как функция радиуса (9,0)–(19,0) *zigzag* нанотрубок алюмоарсената, алюмофосфата, алюмосфита, алюмоарсенита и алюмосиликата со структурой имоголита по данным [178]



Рисунок 1.8 – Вклад в изменение энергии смешения при замещении катионов алюминия в нанотрубках имоголита различной хиральности по данным [319]

Метод молекулярной динамики применяется в основном для моделирования процесса сворачивания. С помощью данного метода в работе [170] было выявлено большое разнообразие геометрий сечения свёрнутого гидросиликатного слоя со структурой имоголита (рисунок 1.9), включая сворачивание с двух концов слоя и достаточно разупорядоченные формы. Важно отметить, что в определённых случаях формирование наносвитка имоголита с числом витков 1 < n < 2 оказывалось более энергетически выгодным, чем формирование замкнутой одностенной нанотрубки. Подобный выигрыш может быть интерпретирован как вклад энергии межслоевого взаимодействия, уменьшающий суммарную поверхностную энергию наносвитка по сравнению с нанотрубкой. В работе [172] моделирование сворачивания проводилось для слоёв графена, MoS<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой имоголита. Применительно к имоголиту метод молекулярной динамики показал предпочитаемый радиус кривизны слоя от 0,9 до 1,1 нм (рисунок 1.10), что достаточно близко к результатам моделирования нанотрубок имоголита методом теории функционала плотности. Моделирование изгиба слоя получило дополнительное развитие в работе [385], в которой рассматривался его изгиб сразу в двух направлениях с целью выявить возможности для образования сфероподобного аналога нанотубулярного имоголита – аллофана. Основным результатом моделирования был порог размеров слоя, при котором наблюдалось исчезновение кривизны по одному из направлений, то есть переход к сворачиванию в свиток (рисунок 1.11). Таким образом, была обозначена возможность вариации морфологии гидросиликатного слоя в зависимости от условий ан самом начальном этапе его роста. Вероятным механизмом формирования сфероподобных наночастиц аллофана является ориентированное присоединение нескольких малых по размеру сферических сегментов: согласно [306], диаметр наночастиц аллофана составляет 4-5 нм, для чего необходимо соединение 6-9 сферических сегментов размером 3 нм (до порога перехода в нанотубулярную модификацию, см. рисунок 1.11).



Рисунок 1.9 – Энергии семейств сечений наносвитков гидросиликатов со структурой имоголита различной морфологии, полученные в работе [170] из плоского слоя при а) 150 К; б) 300 К. Здесь *N* обозначает число элементарных ячеек



Рисунок 1.10 – Зависимость энергии слоя со структурой имоголита от его кривизны по данным [172]. Вертикальными линиями отмечены радиусы нанотрубок из *N* ячеек



Рисунок 1.11 – Средние кривизна и упругая энергия при изгибе слоя со структурой имоголита по мере увеличения его размеров по данным [385]

В завершение обзора по моделированию гидросиликатных слоёв со структурой имоголита следует отметить ряд теоретических работ по расчёту механических и оптических свойств [315, 316]. В серии работ [260, 261] методами теории функционала плотности и наномеханики было выявлено уменьшение модуля Юнга при изгибе жёстко заделанной консоли из одностенной нанотрубки гидросиликата со структурой имоголита (рисунок 1.12) при уменьшении её длины. Введение дефектов также понижало расчётное значение модуля Юнга. В работе [171] методом молекулярной динамики был проведён расчёт одноосного сжатия одностенной нанотрубки гидросиликата со структурой имоголита. До наступления порога неупругой деформации расчётный модуль Юнга нанотрубки составил 200 ГПа.



Рисунок 1.12 – Расчётный модуль Юнга нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита различной длины и диаметром, эквивалентным от 11 до 16 ячейкам, в сравнении с модулем Юнга (14,14) углеродной нанотрубки. По данным работы

[260]

Количество теоретических работ, посвящённых гидросиликатам со структурой галлуазита и хризотила сравнительно мало́. Отчасти это объясняется тем, что для данных гидросиликатов на практике характерно образование нанотрубок и наносвиток со стенками из десятков слоёв, что находится за рамками возможностей квантово-химических методов. Для обнаружения энергетического минимума одностенных нанотрубок галлуазита и хризотила различного радиуса кривизны требуется конструирование достаточно больших ячеек. В теоретических работах [177, 266] этого минимума в обоих случаях достичь не удалось (рисунок 1.13). Тем не менее, для аппроксимации расчётных данных в [177, 266] была предложена зависимость энергии  $E_{str}$  от радиуса R, во многом повлиявшая на развитие методов феноменологического моделирования:

$$E_{\rm str} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R}.$$
 (1.1)

Параметры *a* и *b* в формуле (1.1) в дальнейшем получат интерпретацию как заключающие в себе информацию о различии размеров подслоёв, механических свойствах, а также о различии строения противоположных поверхностей слоя. Решение уравнения (1.1) относительно *R* даёт значения 3,3 и 11,2 нм для гидросиликатов со структурой галлуазита и хризотила, соответственно (с учётом данных из работ [177, 266]). В последнем случае значение оказалось завышенным по сравнению с радиусом 8,8 нм [407], полученным при анализе данных рентгеновской дифракции. Только в более поздней работе [138] с помощью расчётов на основе ячейки бо́льших размеров удалось подтвердить значение 8,8 нм (рисунок 1.14). Расчётный модуль Юнга обоих гидросиликатов составил около 300 ГПа [177, 266].



Рисунок 1.13 – а) Упругая энергия одностенных *zigzag* (заштрихованные круги) и *armchair* (пустые круги) нанотрубок гидросиликатов со структурой галлуазита как функция их внешнего радиуса по данным [177]; б) Упругая энергия одностенных *zigzag* (пустые круги) и *armchair* (заштрихованные круги) нанотрубок гидросиликатов со структурой хризотила как функция их внешнего радиуса по данным [266]



Рисунок 1.14 – Изменение энергии (отнесённое к формульной единице) при образовании из плоского слоя одностенной нанотрубки хризотила в зависимости от внешнего радиуса и кривизны по данным [138]

Помимо исследования механических свойств и поиска энергетически предпочитаемого радиуса в некоторых работах исследовались вариации направления сворачивания. Проведённая в работе [154] оптимизация наносвитков (из двух витков) гидросиликатов со структурами 7 Å и 10 Å галлуазита показала, что кристаллографическая ось *b* в качестве оси цилиндра оказалась чуть более энергетически выгодной за счёт конфигурации сетки водородных связей. Моделирование сворачивания слоя со структурой галлуазита посредством молекулярной динамики [323] не выявило существенных энергетических различий между сворачиваниями вдоль осей *a* или *b*, однако, на сворачивание при этом требовалось различное время. Интересно отметить, что конечный радиус сворачивания составил от 5 до 15 нм, что существенно превышает полученное для одностенной нанотрубки гидросиликата со структурой галлуазита значение 3,3 нм [177].

Ещё меньшее число работ посвящено вопросам замещения катионов в структурах хризотила и галлуазита. В работе [79] рассматривалась структура наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Было показано, что параметры элементарной ячейки при замещении Mg на Ni в целом изменяются слабо. В работе [160] рассматривались возможности замещения катионов Al на Cr, Mn, Fe и Co в слое со структурой каолинита безотносительно возможности его сворачивания. Все замещения, за исключением случая с Co, приводили к увеличению объёма элементарной ячейки и к изменению ширины запрещённой зоны.

#### 1.2.3 Феноменологическое моделирование

В отличие от рассмотренных в пункте 1.2.2 моделей, основанных на теории функционала плотности и методе молекулярной динамики, в различных феноменологических моделях гидросиликатные слои рассматривались как, по большей части, непрерывные среды, подчиняющиеся классическим уравнениям, в том числе теории упругости, термодинамики или гидродинамики. В одной из ранних работ [358] проводился сравнительный анализ механизмов компенсации напряжений в гидросиликатном слое путём вращения SiO<sub>4</sub> тетраэдров и изгиба слоя в целом. Было показано, что первый механизм был менее энергетически выгоден по причине возрастания сил кулоновского отталкивания между ближайшими ионами Si<sup>4+</sup>. Следует отметить также, что искажение тетраэдрического подслоя действительно может уменьшить размерное несоответствие вдоль одного из направлений, но в то же время оно же увеличит размерное несоответствие вдоль другого направления. Не исключено, однако, что подобный механизм реализуется уже после сворачивания, уменьшая размерное несоответствие вдоль оси наносвитка.

Работа [311] представляет собой одно из первых исследований, касающихся энергетических аспектов, сопровождающих замещение кремния на германий в

частицах состава Ni<sub>3</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой пекораита (аналога хризотила). Морфологический переход из тубулярной в пластинчатую морфологию при увеличении содержания германия был рассмотрен в рамках теории упругости тонких пластин. В результате были получены оценки предпочитаемого радиуса кривизны 9,13 нм, а также величины разности, в дословном переводе, поверхностных напряжений в 1,068 Дж/м<sup>2</sup>, под которой, судя по величине, можно иметь в виду разность удельных поверхностных энергий на противоположных сторонах слоя. Помимо этого, с помощью моделирования удалось оценить содержание германия, при котором нивелируется размерное несоответствие между подслоями (x = 0,3), согласующееся с экспериментальными наблюдениями (x = 0,25). Следует отметить, что в модели не рассматривались многостенные структуры. В работах [383, 384] энергетическая модель, предсказывающая предпочитаемую кривизну гидросиликатного слоя, получила дальнейшее развитие. В частности, был рассмотрен случай замещения кремния на германий в структуре имоголита, сопровождающийся формированием двустенных нанотрубок вместо одностенных. Опираясь в том числе на результаты моделирования методом теории функционала плотности и на применённое ранее уравнение (1.1), авторы расширили его на случай образования многостенных нанотрубок:

$$E = \frac{Yh^3}{3pR} \sum_{i=1}^{p} \frac{1}{R_i} - \frac{(\sigma_{\rm int} - \sigma_{\rm ext})h}{R} + \Sigma - \frac{p-1}{p}U, \qquad (1.2)$$

здесь Е – энергия нанотрубки;

- *Y* модуль Юнга;
- *h* половина толщины слоя;
- *R* средний радиус многостенной нанотрубки;
- *R<sub>i</sub>* радиус кривизны *i*-го слоя;
- *p* число слоёв в стенке;

*σ*<sub>int</sub> и *σ*<sub>ext</sub> – поверхностные натяжения на внутренней и внешней поверхностях нанотрубки, соответственно;

 $\Sigma = \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{ext}}$  – полное поверхностное натяжение;

*U* – энергия адгезии.

В результате произведённых по формуле (1.2) вычислений удалось выявить энергетическое предпочтение двустенной нанотрубки при значительном содержании германия (75 мол.% и выше, см. рисунок 1.15), в то время как для имоголита состава Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>, в соответствии с ранее полученными результатами, характерно формирование одностенных нанотрубок. Ряд аналитических

преобразований формулы (1.2) позволил построить своего рода фазовую диаграмму для широкого круга материалов со способностью к сворачиванию (рисунок 1.16).



Рисунок 1.15 – Энергии нанотрубок и наносвитков состава  $AI_2Si_xGe_{1-x}O_3(OH)_4$  со структурой имоголита в приближении  $\Sigma = 0$  (см. уравнение 1.2)), по данным [383]



Рисунок 1.16 – Диаграмма стабильности одностенных и многостенных нанотрубок в зависимости от безразмерных параметров по данным [383]

В ряде работ были построены кинетические зависимости с целью описать процесс сворачивания или роста гидросиликатных нанотрубок. Так, в работе [66] процесс эксфолиации и сворачивания слоя со структурой хризотила исследовался

с помощью гибридной модели (комбинации методов молекулярной динамики и уравнений для непрерывных сред). В результате данного подхода оказалось возможным проследить динамику сворачивания наносвитка в процессе эксфолиации, то есть изменения его размерных параметров во времени. В зависимости от того, разрешалось ли проскальзывание слоёв друг относительно друга, внутренний радиус наносвитка в процессе сворачивания либо оставался постоянным, либо уменьшался с целью компенсировать напряжения во внешних витках (рисунок 1.17.а). Согласно результатам моделирования, сворачивание в вязкой жидкости представляет собой сравнительно быстрый процесс, завершающийся за десятки миллисекунд. В более поздней работе [67] модель была расширена на случай формирования ансамбля наносвитков с целью исследования эволюции распределения частиц по радиусам кривизны (рисунок 1.17.6). Было показано, что в результате перекристаллизации наносвитки стремятся к некоторому значению радиуса, отвечающему минимуму упругой энергии. Величина радиуса наносвитков хризотила оказалась близка к ранее полученному значению 8,8 нм.



Рисунок 1.17 – а) Зависимости внутреннего (*R*<sub>1</sub>) и внешнего (*R*<sub>2</sub>) радиусов наносвитка от времени сворачивания по данным [66]; б) Эволюция распределения наносвитков по радиусу при различных временах сворачивания по данным [67]

В то время как для моделирования изменения радиуса при росте гидросиликатных наносвитков требуется принять во внимание накопление упругой энергии, для моделирования роста в длину допустимо использовать более традиционные модели. В работе [273] сравнивалось влияние вкладов в увеличение длины Geсодержащих нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита процессов растворения/кристаллизации и срастания нанотрубок по торцам (ориентированного сращивания). Обе модели – основанные на преобладании процессов рекристаллизации или ориентированного сращивания – достаточно хорошо описывали область размеров длинных нанотрубок (рисунок 1.18). Однако, при доминирующей роли рекристаллизации в модели существенно недооценивалось содержание коротких нанотрубок в системе (по сравнению с данными зондовой микроскопии), в отличие от модели на основе ориентированного сращивания, хорошо описывающей диапазон малых длин. Аналогичный подход был использован в работе [420] для описания изменения средней длины Si- и Ge-содержащих нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита от времени и в зависимости от начальной концентрации прекурсора *P*<sub>0</sub> (рисунок 1.19)



Рисунок 1.18 – Экспериментальное и теоретические распределения нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита по длине при различном наборе кинетических параметров. Штриховыми линиями обозначены модели, учитывающие ориентированное сращивание, сплошными линиями – рекристаллизацию. По данным

## [273]

Работы с термодинамическим подходом к процессу образования нанотрубок гидросиликатов единичны. В частности, известна глава работы [96], рассматривающая равновесие слоёв имоголита пластинчатой и тубулярной морфологии на основе термодинамической теории роста мицелл [204]. В результате авторам удалось описать равновесие между пластинчатыми и тубулярными (одностенными и двустенными) формами в зависимости от величины, пропорциональной химическому потенциалу (рисунок 1.20). В зависимости от параметров модели были выявлены случаи предпочтения каждой из форм, но количественного сравнения с экспериментальными данными при этом проведено не было.



Рисунок 1.19 – Сравнение экспериментальных (точки) и расчётных (линии) данных по изменению длины нанотрубок а) гидросиликата; б) гидрогерманата алюминия со структурой имоголита в зависимости от времени синтеза и концентрации исходного реагента *P*<sub>0</sub>, по данным [420]



Рисунок 1.20 – Относительная концентрация частиц со структурой имоголита различной морфологии в зависимости от величины, пропорциональной химическому потенциалу по данным [96]

В заключение данного пункта хотелось бы отметить основные предпосылки для модификации уравнения (1.2). Согласно уравнению, достижение малых радиусов кривизны возможно только при высоких значениях разности удельных поверхностных энергий на противоположных сторонах слоя, в то время как разность размеров между полостью в гиббситоподобном подслое и выстраивающимся в неё SiO<sub>4</sub> (GeO<sub>4</sub>) тетраэдром в явном виде не учитывалась. Отчасти это объясняется тем, что пропорциональность упругой энергии  $E \sim 1/R^2$  проистекает из исторически более ранних моделей углеродных и халькогенидных слоёв, не напряжённых в плоском состоянии. В результате оценка удельной поверхностной энергии, сделанная авторами [383], оказалась существенно завышенной (3,1–4,5 Дж/м<sup>2</sup>), особенно с учётом размерной зависимости данной величины [61, 387]. Второй предпосылкой являлось желание перехода от моделирования нанотрубок к наносвиткам, поскольку при этом сумма в уравнении (1.2) может быть заменена интегралом, что значительно более удобно при анализе размерных параметров слоёв со структурой хризотила и галлуазита, сворачивающихся, как правило, более чем на 10 витков.

Исходя из этих предпосылок, в работе [29] было предложено модифицированное уравнение для упругой энергии (*E*<sub>d</sub>):

$$E_{\rm d} = \frac{Yh^3}{24(1-\mu^2)} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)^2,$$
 (1.3)

здесь У – модуль Юнга;

*h* – толщина гидросиликатного слоя;

*µ* – коэффициент Пуассона;

*r* – текущий радиус кривизны;

*r*<sub>0</sub> – радиус кривизны механически ненапряжённого слоя.

В дальнейшем [30] уравнение (1.3) было распространено на случай формирования многостенного свитка с произвольным числом витков *n*:

$$E_{\rm d}^{@} = \frac{Yh^3}{24(1-\mu^2)} \int_0^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi \left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0}\right)^2 \sqrt{r^2(\varphi) + f^2} \,, \tag{1.4}$$

здесь  $r(\varphi)$  – текущий радиус кривизны спирали Архимеда;

*f* – константа спирали Архимеда (величины будут рассмотрены подробнее в следующих разделах).

Поверхностная энергия и энергия межслоевого взаимодействия (адгезии) определялись в [29, 30] как сумма произведений удельного значения на соответствующую площадь поверхности. Таким образом, энергетическая модель приобрела свой текущий вид, в связи с чем её более подробное рассмотрение и дальнейшее развитие производится в разделе 2. Здесь же следует отметить, в изменении энергии при сворачивании удалось выделить три отдельных вклада. Помимо этого, с помощью предложенной модели плоского слоя получила своё конечное значение (при  $r \to \infty$ ), пропорциональное  $1/r_0$ . Основными результатами моделирования на данном этапе стали зависимость предпочитаемого радиуса кривизны от физико-химических параметров гидросиликатного слоя (рисунок 1.21), другими словами, от соотношения между упругой и поверхностной энергиями [29], а также расчёт изменения энергии [30] при сворачивании гидросиликатного слоя в свиток с большим числом витков (рисунок 1.22).



Рисунок 1.21 – а) Зависимость радиуса нанотрубки гидросиликата со структурой хризотила от величины модуля Юнга слоя при Δσ = 0,6 (кривая 1), 0,3 (кривая 2), 0 (кривая 3), –0,3 (кривая 4) и –0,6 (кривая 5); б) модель изгиба гидросиликатного слоя [29]



Рисунок 1.22 – Зависимость энергетического эффекта сворачивания от числа витков наносвитка гидросиликата со структурой хризотила по данных [30]

# 1.3 Влияние физико-химических параметров синтеза на морфологию гидросиликатных соединений со структурой хризотила

Прежде чем перейти к рассмотрению характера влияния физико-химических параметров синтеза гидросиликатов со структурой хризотила на морфологию и размеры частиц, следует отметить основные подходы к синтезу гидросиликатов со структурой имоголита и галлуазита.

При синтезе нанотубулярных гидросиликатов со структурой имоголита в качестве исходных компонентов используются растворы солей алюминия (хлоридов, фторидов, перхлоратов, нитратов, карбонатов и др.) и элемент-органических соединений кремния (наиболее распространён Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), взятые в нужной пропорции [152, 253, 273, 348, 383, 412, 420]. Температура процесса гидролиза обычно не превышала 100 °C; гидролиз протекал в течение нескольких дней. Воздействие на реакцию гидролиза оказывалась с помощью варьирования значения pH среды. Также проводились работы по изоморфному замещению, например, с помощью GeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и по замене гидроксильных групп на F<sup>-</sup> ионы. При этом нанотрубки переставали быть одностенными и формировали двух- и трёхстенные структуры.

Сворачивание слоя со структурой галлуазита в процессе гидротермальной обработки, судя по количеству опубликованных на эту тему работ, представляет собой значительную трудность. Тем не менее, наносвитки галлуазита в большом количестве обнаруживаются в природных условиях, часто именно эти образцы используются для большинства исследований [250, 269, 290, 418]. Существуют два подхода по превращению пластинчатых частиц со структурой каолинита (аналога галлуазита) в наносвитки. Первый подход заключается в эксфолиации слоёв путём введения между ними различных органических соединений. Этот процесс может быть одностадийным или проходить в несколько стадий с последовательным увеличением размера молекул [240, 257, 357, 432]. Для ускорения процесса проникновения молекул в межслоевое пространство применяют резистивный или микроволновой нагрев дисперсии до температуры не более 100 °C, интенсивное перемешивание и ультразвуковое воздействие. После ослабления связи между слоями существующее внутреннее размерное несоответствие совершает работу по сворачиванию. В дальнейшем, органические соединения, оказывающиеся в межслоевом пространстве, могут быть заменены на молекулы воды, с сохранением нанотубулярной формы. Второй подход предполагает изменение химического состава самого слоя, например, добавлением GeO<sub>2</sub>, для изменения (в данном случае – повышения) величины размерного несоответствия [405].

Основным подходом к синтезу гидросиликатов со структурой хризотила также является гидротермальный метод. Согласно данным работы [113], температурная область формирования гидросиликатов со структурой хризотила ограничена сверху 500 °C в связи с началом процессов дегидратации. Ограничения по давлению при этом не обозначалось. На рисунках 1.23–1.25 приведены результаты анализа влияния некоторых параметров процесса гидротермальной обработки: исходного pH раствора, температуры, давления и времени изотермической выдержки - на внешний и внутренний диаметры, а также длину нанотубулярных гидросиликатов со структурой хризотила на основе опубликованных за 10-летний период работ [20, 21–23, 25, 26, 38, 44, 45, 48, 50, 105–107, 121–123, 151, 157, 205, 243, 244, 281, 298, 325, 406, 410, 416]. Конечно, графики не учитывают другие не менее важные факторы, такие как строение исходной композиции, концентрацию замещающего Mg<sup>2+</sup> катиона, наличия дополнительных минерализаторов, затравок. Кроме того, разброс величин размерных параметров иногда мог быть связан с тем, максимальное или среднее значение было приведено в той или иной статье. Отличие в длине может достигать нескольких порядков – большое число частиц, имеющих длину несколько сотен нанометров, соседствует с частицами длиной более десяти микрон. Дополнительным затруднением выступает то, что широкое распределение по длинам может сформироваться как в результате процессов перекристаллизации и роста в гидротермальных условиях, так и в результате последующего, не связанного с данными процессами, механического воздействия. По этим причинам часто бывает сложно составить адекватную картину распределения частиц по длине.


Рисунок 1.23 – Зависимости внешнего диаметра наносвитков гидросиликатов различного состава со структурой хризотила от параметров гидротермальной обработки. Символами отмечены либо состав Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, либо (Mg,*Me*)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (*Me* = Fe, Ni, Co) при условии присутствия данных катионов и вне зависимости от их концентраций. pH водной среды предполагалось равным 6





работки. Символами отмечены либо состав Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, либо (Mg,*Me*)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (*Me* = Fe, Ni, Co) при условии присутствия данных катионов и вне зависимости от их концентраций. pH водной среды предполагалось равным 6



Рисунок 1.25 – Зависимости длины наносвитков гидросиликатов различного состава со структурой хризотила от параметров гидротермальной обработки. Символами отмечены либо состав Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, либо (Mg,*Me*)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (*Me* = Fe, Ni, Co) при условии присутствия данных катионов и вне зависимости от их концентраций. pH водной среды предполагалось равным 6

Следует отметить тенденцию к уменьшению толщины стенки (половины разности между внешним и внутренним диаметрами), а также тенденцию (слабо различимую) к росту длины с увеличением pH раствора, предназначенного для заполнения автоклава. Увеличение температуры приводит к разнонаправленным тенденциям изменения диаметров в зависимости от состава. Например, при синтезе наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с увеличением температуры внешний и внутренний диаметры несколько возрастают, в то время как для Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Niсодержащих наносвитков они уменьшаются. Длина нанотубулярных частиц с ростом температуры гидротермальной обработки практически всегда увеличивается. Влияние роста давления в автоклаве наиболее явно проявляется в тенденции к уменьшению внутреннего диаметра, хотя она же менее отчётливо прослеживается и для внешнего диаметра, и для длины. Увеличение времени изотермической выдержки, предположительно, приводит к уменьшению разброса значений внешнего и внутреннего диаметров нанотубулярных гидросиликатов. Следует обратить внимание на то, что внешний диаметр наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> на малых временах выдержки может быть в среднем меньше, чем внешний диаметр Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. При более длительных выдержках ситуация изменяется на противоположную. Длина наносвитков имеет неявную (по причинам, описанным выше) тенденцию к увеличению с ростом времени выдержки.

## 1.4 Замещения в катионных подрешётках как способ управления морфологией

Согласно множеству литературных источников, попытки изменения катионного состава гидросиликатных слоёв со структурами имоголита, галлуазита и хризотила приводили к ряду морфологических и фазовых трансформаций. К ним относятся изменения среднего диаметра и длины, образование наносвитков с переменным диаметром (конических или частиц типа муфты), смена тубулярной морфологии на пластинчатую, а также образование примесных фаз, чаще всего, оксидных или гидроксидных. Подобный тип замещения интересен также с точки зрения придания наносвиткам новых свойств, например магнитных [226].

Для всех трёх гидросиликатов был рассмотрен случай замещения Si<sup>4+</sup> на Ge<sup>4+</sup>. В случае гидросиликата со структурой имоголита такая замена приводила к формированию преимущественно двустенных нанотрубок вместо одностенных [383]. При частичном замещении для нанотрубок состава Al<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> было отмечено появление трёхслойных наносвитков [383]. Аналогичное замещение в гидросиликатах состава (Mg,Ni)<sub>3</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила приводило к стабилизации пластинчатой морфологии [35, 311]. Наконец, замещение в гидросиликате со структурой галлуазита состава Al<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [405] способствовало сворачиванию в наносвитки (рисунок 1.26) или образованию нанотрубок гидросиликата со структурой имоголита (при высоких содержаниях Ge<sup>4+</sup>).

Замещение Si<sup>4+</sup> на Ti<sup>4+</sup> характеризуются высокой расчётной энтальпией смешения [234], в связи с чем лишь небольшой процент катионов титана способен войти в состав гидросиликатов. В работе [105] было показано, что содержание титана (в пересчёте на TiO<sub>2</sub>) в синтетических гидросиликатах со структурой хризотила варьировалось от 0,3 до 1 мас.%, по данным аналитической просвечивающей электронной микроскопии. Средний диаметр наносвитков при замещении Si<sup>4+</sup> на Ti<sup>4+</sup> возрос до 70 нм. Максимальная длина наносвитков сократилась с 30 до 3 мкм при увеличении давления с 1 до 2 кбар. Для синтеза использовался Ti-содержащий форстерит, присутствовавший в продуктах даже после максимальной использованной 384-часовой гидротермальной обработки. В работе [49] при использовании в качестве исходных Ni(OH)<sub>2</sub>, NiSiO<sub>3</sub> и TiF<sub>4</sub> также были получены гидросиликатные наносвитки (рисунок 1.27), однако при минимальном взятом содержании TiF<sub>4</sub> в 10 мас.% в системе уже содержались фазы монтмориллонита и титаната никеля.



Рисунок 1.26 – Электронные микрофотографии продуктов гидротермальной обработки (7 дней, 220 °C, pH 2) смеси Al(OH)<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> при мольном содержании последнего а) 0; b) 0,05; c) 0,1; d) 0,5. На вставке в части b) показана сфероподобная частица со структурой каолинита. По данным работы [405]

(d)

20 nm

100 nm

(c)

Замещение катионов на Fe<sup>2+/3+</sup> может происходить как в октаэдрической, так и в тетраэдрической позициях. Для Fe<sup>2+</sup> главной проблемой является процесс его окисления, интенсивность которого возрастает в гидротермальных условиях. В работе [23] было проведено исследование формирования наносвитков состава (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при использовании в качестве исходных компонентов (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> и (Mg,Fe)O. Согласно полученным данным, содержание Fe<sup>3+</sup> закономерно возрастало с ростом общего содержания железа в системе; получить однофазные продукты (наносвитки или пластины) удавалось только при содержании

FeO менее 15-20 мас.%. Средний диаметр наносвитков с ростом содержания железа увеличивался с 30 до 60 нм, что, возможно, также было следствием окисления части Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. Ещё одна попытка стабилизации Fe<sup>2+</sup> была предпринята в работе [106]. Для этого использовалось несколько типов исходных композиций, содержащих FeO и FeCl<sub>2</sub>, а сам синтез проводился в запаянных ампулах с инертной атмосферой. В результате в некоторых случаях удалось получить гидросиликаты состава  $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$  в виде нанотрубок с диаметром от 8 до 70 нм. В работах [111, 348] предпринимались спектроскопические исследования Fe<sup>3+</sup>-содержащих хризотила и имоголита, соответственно. Было показано, что в обоих случаях ион Fe<sup>3+</sup> предпочитал высокоспиновую конфигурацию. В частности, это позволило объяснить появление фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после достижения содержания железа около 3 мол.% [348] при синтезе имоголита, поскольку иначе (в случае предпочтения низкоспиновой конфигурации) компоненты должны были бы хорошо смешиваться [234]. В работе [349] было показано, что средний диаметр 450-ти Fe-содержащих нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита составил 4,4 нм, что в два раза превышает средний диаметр чистых имоголитовых нанотрубок.



Рисунок 1.27 – Электронные микрофотографии Ті-содержащих гидросиликатов со структурой хризотила по данным [49] Замещению на Co<sup>2+/3+</sup> в гидросиликатных нанотрубках посвящено достаточно небольшое количество исследований [22, 307]. В работе [22] отмечалось постепенное уменьшение средних внешнего (от 25 до 10 нм) и внутреннего (от 5 до 2 нм) диаметров при увеличении содержания кобальта в системе. Вместе с этим в большинстве продуктов гидротермальной обработки обнаруживались также силикаты и оксиды кобальта, а также гидросиликатные частицы с пластинчатой морфологией, образование которых было связано, скорее всего, с частичным окислением катионов кобальта.

Катионы Ni<sup>2+</sup> являются одними из наиболее часто использующихся заместителей катионов Mg<sup>2+</sup> при синтезе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила благодаря близости эффективных ионных радиусов. Сведения о размерах наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> оказываются достаточно противоречивыми. Так, в работе [21] было выявлено постепенное уменьшение внешнего диаметра от 30 до 15 нм, а внутреннего – от 5 до 3 нм при увеличении содержания никеля в наносвитках (Mg<sub>1-x</sub>,Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила. В то же время в работе [281] были получены наносвитки Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с внешним диаметром 25–30 нм и внутренним диаметром 10 нм, а в работе [406] – 20–35 нм и 7–25 нм, соответственно. Наиболее вероятно, противоположные тенденции изменения размеров вызваны различием строения исходных композиций. В случае использования исходных композиций в виде механических смесей кристаллических веществ диаметры наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> оказывались меньше, чем Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, что говорит о возможном осложнении перекристаллизационных процессов. Напротив, при использовании исходных композиций, полученных по методике, подобной соосаждению, размеры наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> оказывались бо́льшими.

Общей примечательной чертой рассмотренных замещений являлось возрастание количества наносвитков нецилидрической морфологии (рисунок 1.28) при наличии нескольких замещающих друг друга катионов. Количественная оценка этому эффекту была дана в работе [32] на примере наносвитков состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано, что содержание конических наносвитков возрастало от 5 до 40% по сравнению с Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при гидротермальной обработке в воде и от 3 до 9% при использовании в качестве среды 0,5 М водного раствора NaOH.

43



a)



б)

Рисунок 1.28 – Электронные микрофотографии а) Fe-содержащих [106] и б) Tiсодержащих гидросиликатных наносвитков [105] с морфологиями, отличными от цилиндрической

#### 1.5 Области применения нанотубулярных гидросиликатов

Круг применений нанотубулярных гидросиликатов будет рассмотрен ниже в основном с позиций придания наночастицам новых функциональных свойств посредством катионных замещений. Следует выделить четыре части: а) адсорбция, капсулирование и контролируемое высвобождение различных веществ; б) упрочняющая функция в составе композиционных материалов; в) приобретаемый магнитный отклик; г) приобретаемая каталитическая активность.

Представленные в подразделе 1.4 сведения позволяют заключить, что катионные замещения могут быть использованы для настройки распределения пор по размерам в нанотубулярных гидросиликатах и, как следствие, величины удельной площади поверхности. Например, в случае замещения Si<sup>4+</sup> на Ge<sup>4+</sup> диаметр нанотрубки может быть практически удвоен [80, 272, 301, 383]. В работе [348] было выявлено увеличение диаметра Fe<sup>3+</sup>-содержащих нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита, коррелирующее с изменением распределения пор по размерам (рисунок 1.29) по данным адсорбционно-структурного анализа. Одновременное увеличение (вместо уменьшения) удельной площади поверхности с 383 до 455 м<sup>2</sup>/г было вызвано изменением характера распределения в пользу преобладания микропор. Замещение на Fe<sup>3+</sup> в наносвитках гидросиликатов со структурой хризотила приводило к закономерному уменьшению удельной площади поверхности (с 64 до 54 м<sup>2</sup>/г) при увеличении диаметра. Следует отметить, что из-за многостенной природы наносвитки гидросиликатов со структурой хризотила и галлуазита существенно проигрывают по указанной величине нанотрубкам гидросиликатов со структурой имоголита. Увеличению удельной площади поверхности до уровня 200-300 м<sup>2</sup>/г могут способствовать селективное травление кислотами [139, 354, 426], а также вариация условий синтеза (исходных композиций и самих наносвитков), направленная на уменьшение (см. рисунок 1.25) размеров частиц [48, 228, 406, 419].



Рисунок 1.29 – а) Изотермы адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К на нанотрубках гидросиликатов со структурой имоголита, содержащих 0 (квадраты), 0,7 (звёзды) и 1,4 мас.% (круги) Fe<sup>3+</sup>; b) распределение пор по размерам, полученное с помощью теории функционала плотности, по данным [348]

Пористая структура гидросиликатных нанотрубок и наносвитков перспективна для заполнения различными веществами, в том числе функционального назначения. Нанотрубки гидросиликатов со структурой имоголита использовались для адсорбции CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> [71, 297]. В частности, сообщалось о достигнутой ёмкости 50,6 мг/мл по метану при давлении 4,05 МПа. Адсорбционная ёмкость могла быть впоследствии увеличена за счёт модификации (например, метилирования) поверхности нанотрубок [112, 301]. Наносвитки гидросиликатов со структурой хризотила также могут быть использованы для улавливания CO<sub>2</sub> [396].

Дополнительной структурной особенностью гидросиликатных нанотрубок и наносвитков является различие зарядов внешней и внутренней поверхностей. Свёрнутые SiO<sub>2</sub> подслоем наружу, галлуазитоподобные наносвитки обладают отрицательной величиной *ζ*-потенциала, в то время как хризотилоподобные наносвитки – положительной величиной *ζ*-потенциала при значениях pH, близких к нейтральному [231]. Это различие способствует приоритетной адсорбции заряженных частиц из раствора: поверхностно-активных веществ [110, 116, 264, 392], катионов металлов [10, 121–123, 417], анионов [341] или красителей [231, 310, 355] – в связи с чем нанотрубки и наносвитки могут быть использованы для очистки воды. Внутренний канал нанотрубок и наносвитков может заполняться также различными функциональными веществами, от ингибиторов коррозии и других нежелательных процессов [117, 118, 150, 271], до антибактериальных веществ [212, 304, 370] и медикаментов [94, 155, 262, 342]. Следует отметить ряд публикаций о снижении токсичности синтетических гидросиликатных наносвитков по сравнению с их природными и Fe-содержащими аналогами [163, 362].

Механические свойства нанотрубок и наносвитков гидросиликатов со структурами имоголита, хризотила и галлуазита, хотя и исследовались расчётными методами [176, 177, 266], экспериментально исследовались достаточно редко в связи с малыми размерами объектов. В работе [313] методом атомно-силовой микроскопии были определены модули Юнга чистых и Fe-содержащих наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, составившие 159±125 ГПа и 279±260 ГПа, соответственно. Кажущаяся зависимость от присутствия катионов железа, к сожалению, была полностью нивелирована большим стандартным отклонением – одной из основных особенностей результатов экспериментов для данных соединений. В качестве другой особенности следует отметить существование размерной зависимости модуля Юнга от внешнего диаметра, выходящей за пределы часто использующегося приближения изгиба балки и наблюдающейся для гидросиликатных

46

наносвитков различной структуры и состава (рисунок 1.30), а также других частиц с тубулярной морфологией (ZnO, углеродные нанотрубки) [248, 369]. Например, такая зависимость была получена для наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита [250]; уменьшение модуля Юнга с ростом внешнего диаметра было связано в данной работе с возрастанием роли сдвиговых деформаций в стенке наносвитка. На величину модуля Юнга также будут влиять условия закрепления концов наносвитка на подложке, характер взаимодействия зонда с поверхностью наносвитка [82] и другие факторы.



Рисунок 1.30 – Модуль Юнга наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита в зависимости от внешнего диаметра по данным [250]. Пунктирными линиями отмечены области значений модуля Юнга, рассчитанные для случая одностенной нанотрубки гидросиликата со структурой галлуазита [177]

Несмотря на указанный ряд неопределённостей механического поведения, гидросиликатные нанотрубки и наносвитки активно используются в качестве упрочняющих (как механически, так и термически) элементов полимерных композиционных материалов [11, 143, 161, 209, 409, 411, 421, 422]. В частности, введение 1 мас.% нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита в матрицу полиметилметакрилата увеличило модуль Юнга композита на 37% и предел прочности на 39%. Наносвитки гидросиликатов со структурой галлуазита, введённые в полимерную матрицу, также значительно изменяют механические свойства [161]. Наибольший эффект был отмечен для случая этилен-пропиленового каучука, для композита на основе которого увеличение предела прочности составило 874%. В случае полиметилметакрилата введение от 0,5 до 1 мас.% наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита увеличения модуля Юнга и предела прочности составили 20% [209]. Что касается синтетических наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, их введение в матрицу хитозана показало [143] существенное увеличение предела прочности (67%) по сравнению с аналогичным композитом на основе наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита (5%). Помимо увеличения прочности, за счёт наличие внутреннего канала в наносвитках возможно увеличение первапорационных характеристик мембран на их основе [14, 18, 19, 143].

Замещение p-элементов в структуре гидросиликатов атомами переходных металлов создаёт возможности для возникновения магнитного упорядочения в нанотрубках и наносвитках. Для наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> было показано [226] возникновение ферромагнитного упорядочения при температурах ниже 23,7 К (рисунок 1.31). Тип упорядочения на качественном уровне был подобен магнитному упорядочению в структуре *α*-Ni(OH)<sub>2</sub> – модификации гидроксида никеля с большим межслоевым расстоянием [328].



Рисунок 1.31 – а) Зависимость намагниченности наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила от величины поля при различных температурах. Верхняя вставка: увеличенная часть петли гистерезиса при 5 К. Нижняя вставка: графики Аррота; б) зависимости намагниченности от температуры при охлаждении в поле (fc) и при охлаждении в нулевом поле (zfc). Верхняя вставка:

зависимость обратной восприимчивости от температуры. Нижняя вставка: зависимость производной намагниченности от температуры. По данным работы [226]

В работе [111] исследовался магнетизм синтетических Fe<sup>3+</sup>-содержащих наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила. Скорее всего из-за возможности расположения катионов Fe<sup>3+</sup> как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях кристаллической структуры было отмечено присутствие ферро- и антиферромагнитного типа упорядочения.

Интересной возможностью дальнейшей модификации свойств, в том числе магнитных, является восстановление переходных металлов в структуре гидросиликата. Полученные нанокомпозиты, например, после обработки раствором NaBH<sub>4</sub> наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, обладают магнитным откликом при комнатной температуре [416] за счёт наночастиц металлического никеля (рисунок 1.32).



Рисунок 1.32 – Зависимость намагниченности и магнитный отклик продуктов гидротермальной обработки наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в растворе NaBH<sub>4</sub> [416]

Восстановление металлических наночастиц в наносвитках открывает путь для каталитических приложений данных нанокомпозитов. Основным путём для восстановления в настоящее время является термическая обработка гидросиликатов в водороде. Ранние исследования в этом направлении определили температуры начала восстановления переходных металлов из наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила: 400 °C для Ni [294] или Co [295] и 350 °C для Fe [344] – в то время как бо́льшая часть катионов восстанавливалась в температурном интервале 550–700 °C. Максимум восстановления может быть смещён в область более высоких температур при разбавлении переходного металла, например, катионами магния [101]. Средний размер наночастиц металла, который может быть получен подобным способом, составил около 5 нм [307, 428]. Полученные нанокомпозиты использовались в качестве катализаторов в реакциях гидрирования [294, 295, 103], процессе Фишера–Тропша [307], паровой конверсии [86, 101] и риформинга [102, 361, 427]. Работы по восстановлению металла из нанотрубок и наносвитков гидросиликатов со структурой имоголита и галлуазита практически не известны; существует только ряд работ, в которых указанные гидросиликаты использовались в качестве носителей наночастиц металлов [312, 340, 371, 395] и оксидов [70, 375, 431].

Гидросиликатные нанотрубки и наносвитки могут быть использованы в качестве катализаторов и без восстановления в них металла или привнесения новых фаз извне, хотя для этого и требуется кислотная или термическая обработки. Например, термически обработанный хризотил успешно использовался в процессах риформинга бензола [343], этерификации [289] и альдольной конденсации [265]. В работе [109] была показана каталитическая активность нанотрубок гидросиликатов со структурой имоголита в реакции метилирования бензола, а в работе [299] – в реакции окисления циклогексана H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Заключение раздела 1

Анализ литературных данных на тему синтеза, свойств и возможных приложений гидросиликатных наносвитков позволил выявить следующий ряд обстоятельств, требующих подробного изучения.

В большинстве указанных работ гидросиликаты со структурой имоголита, галлуазита и хризотила (а также их аналоги с точки зрения возможности изгиба и сворачивания) не рассматривались как единая группа: имоголит может быть отнесён к островным силикатам, галлуазит – к глинистым минералам подкласса слоистых силикатов, хризотил – к серпентиновым минералам подкласса слоистых силикатов. Более того, расширенное название гидросиликата магния – хризотил-асбест – ещё больше отдаляет его от других, помещая в ряд волокнистых минералов, подчас даже не обладающих внутренним каналом и не имеющих ничего общего с процессом изгиба и сворачивания. Указанное разделение разобщило проводимые исследования до такой степени, что в работах по гидросиликатам со структурой имоголита другие структуры со схожим механизмом образования часто не упоминались (и наоборот). В связи с этим требуется развитие единого подхода для описания указанных соединений. Выявление общих черт строения кристаллических структур, различающихся с точки зрения прежних классификаций, послужит основой для дальнейшего расширения круга соединений со способностью к сворачиванию.

Термин «наносвиток» употребляется в проанализированной литературе крайне редко. В то же время термин «нанотрубка», являясь подходящим для описания морфологии, не отражает в полной мере механизм приобретения слоем ненулевой кривизны в результате изгиба (например, нанотрубки могут образовываться темплатным методом или путём селективного вытравливания частицы или плёнки).

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. Были отмечены случаи, когда результаты определения размеров катион-замещённых гидросиликатов вступали в противоречие друг другу. В связи с этим требуется развитие единого подхода, прогнозирующего морфологические изменения при замещении катионов в гидросиликатных слоях с различной структурой. Такой подход может быть развит на основе, с одной стороны, энергетической модели и теории изоморфной смесимости, а с другой – понимания влияния химической предыстории и физико-химических параметров процесса гидротермальной обработки на морфологию гидросиликатов.

В должной мере не были изучены механические, термические, магнитные свойства наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, а также наличие взаимосвязи между ними. Особый интерес представляет выявление свойств и эффектов, обязанных своему происхождению ненулевой кривизне гидросиликатного слоя или морфологии наносвитка.

# 2 Энергетическая теория сворачивания плоских слоёв гидросиликатов с размерным несоответствием

Данный раздел посвящён построению энергетической теории сворачивания гидросиликатных слоёв, а также особенностям их химического состава в зависимости от кривизны. После формулировки основных уравнений энергетической теории производится расчёт величины размерного несоответствия, выраженного в виде радиуса кривизны механически ненапряжённого слоя, для широкого круга соединений со структурами имоголита, галлуазита и хризотила с целью количественной (и единообразной для различных кристаллических структур) оценки возможности и направления сворачивания. Рассмотрев характер влияния других ключевых структурных параметров гидросиликатных слоёв (модуля Юнга, удельных поверхностных энергий и т.д.), исследование переходит к ряду частных случаев: замещению с уменьшением размерного несоответствия, с увеличением размерного несоответствия и с его исчезновением – с целью прогнозирования морфологии гидросиликатных слоёв переменного состава со структурой хризотила. Отдельный интерес при этом представляет сравнительный анализ проблемы синтеза наносвитков гидросиликатов со структурой, подобной структуре галлуазита, с позиций энергетической теории. Следующая часть раздела посвящена обоснованию возможности возникновения распределения катионов в гидросиликатных слоях переменного состава с изменяющейся кривизной (в виде конической одностенной нанотрубки и многостенного цилиндрического наносвитка). Далее с помощью энергетического моделирования рассматривается возможность сворачивания под углом к основным кристаллографическим направлениям, имеющая значение при интерпретации экспериментальных данных о размере кристаллитов, а также о механических характеристиках (модулях Юнга и сдвига) индивидуальных наносвитков. В завершающей части раздела рассматриваются дополнения и некоторые следствия энергетической теории, связанные с формированием полигонального серпентина, возможностью управления морфологией гидросиликатных наносвитков на основе катионов с переменной степенью окисления, а также с термодинамическим моделированием возникновения распределения катионов по слою переменной кривизны.

#### 2.1 Модели для описания морфологии гидросиликатных частиц

Слои рассматриваемых гидросиликатов разделялись в зависимости от наличия изгиба на плоские и изогнутые. Базовым случаем плоского состояния считался прямоугольный слой с длинами рёбер  $L_1$  и  $L_2$  и толщиной h, соответствующей сумме толщин металл-кислородного и кремний-кислородного подслоёв кристаллической структуры. Многослойная пластина составлялась путём расположения p слоёв одинаковых размеров на расстоянии t друг от друга.

Изогнутые состояния слоёв разделялись по количеству направлений изгиба на изогнутые в одном или в двух направлениях. Слои, имевшие кривизну в двух направлениях, образовывали группу сфероподобных и квазисферических частиц. Изогнутые в одном направлении состояния слоёв разделялись по форме образуемого сечения на собственно изогнутые менее чем на один виток (частично свёрнутые), свёрнутые на один виток (или в один слой) и свёрнутые более чем на один виток (или более чем в один слой). Первая группа представляла собой изогнутые пластины, как правило, многослойные, с формой сечения в виде сектора многостенной нанотрубки из *p* слоёв. Вторую и третью группы составляли одностенные и многостенные нанотрубки и наносвитки, различаемые, соответственно, по типу замкнутости сечения.

Свёрнутые в одном направлении состояния разделялись в зависимости от наличия или отсутствия некоторого угла с рёбрами плоского слоя. В простейшем случае предполагалось, что сворачивание плоского слоя происходит по направлению, параллельному ребру с длиной  $L_1$ , в то время как ребро с длиной  $L_2$  располагается параллельно оси нанотрубки или наносвитка. Расстояние между слоями многостенной нанотрубки было принято равным *t*. Форма сечения наносвитка описывалась спиралью Архимеда с уравнением

$$r(\varphi) = r_{\rm in} + f\varphi = r_{\rm in} + \frac{h+t}{2\pi}\varphi, \qquad (2.1)$$

где *\phi* – угловая координата;

 $r_{
m in}$  – начальный радиус кривизны спирали на половине толщины слоя;

*f* – константа Архимеда.

По равномерности сворачивания слои подразделялись на имеющие одинаковую или переменную кривизну вдоль своей оси. Частицы с одинаковой кривизной представляли собой цилиндрические нанотрубки и наносвитки, в то время как частицы с переменной кривизной составляли группу конических нанотрубок и наносвитков (частиц типа конус-в-конусе). В некоторых случаях толщина стенки цилиндрических нанотрубок и наносвитков могла скачкообразно изменяться. Такие частицы относились к группе так называемых частиц типа цилиндр-в-цилиндре (муфты).

Представленные модели морфологических типов плоских и изогнутых состояний являются достаточно полным, но не исчерпывающим описанием существующего морфологического разнообразия гидросиликатных слоёв. Среди прочего следует отметить возможность сворачивания не одного, а нескольких слоёв в свиток с образованием двойных, тройных и т. д. спиралей в сечении [144]. Формулировка энергетических эффектов была проведена для наиболее часто встречающихся морфологий: многостенной пластины, цилиндрических одностенной и многостенной нанотрубок, конической одностенной нанотрубки (как сегмента частиц типа конус-в-конусе), цилиндрического наносвитка. Плоский прямоугольный слой использовался в качестве начального состояния.

#### 2.2 Основные допущения энергетической теории

Представленная в данном разделе 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 [37] зависимость упругих модулей от толщины слоя, а также зависимость модуля Юнга нанотрубки от диаметра [200], 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 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 частицы при размере менее 3–5 нм становится функцией кривизны [61, 387]. В данной работе эта зависимость опускается.

Предполагалось, что кривизна, необходимая для компенсации размерного несоответствия, принимается слоем только в одном направлении, в то время как напряжения в остальных направлениях используют какие-либо другие возможности для релаксации. Несущественным считался также и сам механизм сворачивания, который может меняться в зависимости от условий формирования и исходного состояния реакционной системы.

#### 2.3 Основные уравнения энергетической теории

#### 2.3.1 Для слоёв постоянного состава

Энергетический эффект сворачивания определялся как сумма трёх энергетических компонент

$$\Delta E_{/}^{@} = \frac{1}{\nu} \left( \Delta E_{s/}^{@} + \Delta \Sigma_{/}^{@} + \Delta U_{a/}^{@} \right) = \frac{1}{\nu} \left[ \left( E_{s}^{@} - E_{s}^{/} \right) + \left( \Sigma^{@} - \Sigma^{/} \right) - U_{a}^{@} \right], \qquad (2.2)$$

где *v* – количество вещества;

 $E_s^{@}$ ,  $E_s^{/}$  – упругие энергии изогнутого и плоского состояний, соответственно;

 $\Sigma^{@}, \Sigma^{/}$  – поверхностные энергии изогнутого и плоского состояний, соответственно;

*U*<sup>@</sup><sub>a</sub> – энергия межслоевого взаимодействия (при сворачивании более чем на один виток).

Частным случаем данной формулы является энергетический эффект образования многослойной пластины

$$\Delta E_{/}^{=} = \frac{1}{\nu} \left[ \left( \Sigma^{=} - \Sigma^{/} \right) - U_{a}^{=} \right], \qquad (2.3)$$

где  $\Sigma^{=}$  – поверхностная энергия многослойной пластины;

*U*<sup>=</sup> – энергия межслоевого взаимодействия многослойной пластины.

В качестве исходного состояния рассматривалась плоская пластина прямоугольной формы и конечной толщины *h*. Количество вещества при сравнении плоского и изогнутого состояний оставалось постоянным:

$$\nu = \frac{L_1 L_2 h \rho}{M} = \text{const}, \qquad (2.4)$$

где  $\rho$  – плотность вещества слоя;

М – молярная масса.

Пластина составлялась из двух подслоёв изначально различных размеров (имеющих размерное несоответствие), приведённых к общим длинам *L*<sub>1</sub> и *L*<sub>2</sub>. Упругая энергия считалась пропорциональной квадрату разности текущей кривизны и кривизны, при которой размерное несоответствие оказалось бы полностью скомпенсированным [40]. Таким образом, для изогнутого по траектории спирали Архимеда состояния слоя проводилось интегрирование в полярных координатах

$$E_{\rm s}^{@} = \frac{k_{\rm s}}{2} L_2^{@} \int_0^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi \left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0}\right)^2 \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)} , \qquad (2.5)$$

где k<sub>s</sub> – изгибная жёсткость;

*L*<sup>@</sup><sub>2</sub> – длина наносвитка;

*n* – число витков (может принимать любые положительные значения);

*ф* – угловая координата;

r<sub>0</sub> – радиус кривизны механически ненапряжённого слоя.

Определению радиуса кривизны *r*<sub>0</sub> посвящён отдельный подраздел 2.4, поскольку данный параметр является одним из ключевых в энергетической модели. На данном этапе важно отметить, что он зависит в том числе от ионных радиусов составляющих подслои катионов.

Из-за наличия радиуса кривизны механически ненапряжённого слоя упругая энергия плоского состояния могла быть отлична от нуля

$$E_{\rm s}^{\prime} = \frac{k_{\rm s}}{2r_0^2} L_1 L_2 \,. \tag{2.6}$$

В наличии у плоского слоя упругой энергии заключается существенное отличие развиваемой энергетической теории от предыдущих версий.

Изгибная жёсткость при изгибе пластинки, согласно [40]

$$k_{\rm s} = \frac{Yh^3}{12(1-\mu^2)},\tag{2.7}$$

где *Y* – модуль Юнга;

*µ* – коэффициент Пуассона.

В случае образования многослойной пластины путём разбиения плоского слоя на *p* одинаковых слоёв и расположения их друг под другом предполагалось, что совокупная упругая энергия не изменялась.

Для расчёта упругой энергия цилиндрической нанотрубки интегрирование в уравнении (2.5) заменялось суммой по числу витков (что значительно осложняло его решения для большого числа витков):

$$E_{s}^{o} = \pi k_{s} L_{2}^{o} \sum_{i=1}^{p} \left(\frac{1}{r_{i}} - \frac{1}{r_{0}}\right)^{2} r_{i} ,$$

$$r_{i} = r_{in} + (i-1)(h+t) ,$$
(2.8)

где *L*<sup>o</sup><sub>2</sub> – длина нанотрубки;

*r<sub>i</sub>* – радиус кривизны *i*-го слоя.

Упругая энергия конической нанотрубки определялась путём интегрирования вдоль боковой поверхности конуса [229]:

$$E_{\rm s}^{<} = \pi k_{\rm s} \int_{0}^{L^{<}} \mathrm{d}l \left( \frac{\cot\left(2\alpha/2\right)}{l + \frac{r^{<}}{\sin\left(2\alpha/2\right)}} - \frac{1}{r_{\rm o}} \right)^{2} \left(r^{<} + l\sin\left(2\alpha/2\right)\right), \tag{2.9}$$

где *L*<sup><</sup> – длина боковой поверхности конуса;

*l* – координата длины;

2α – угол раствора конуса;

 $r^{<}$  – радиус кривизны меньшего из концов усечённого конуса на сере-

дине толщины слоя.

Подход к определению поверхностной энергии заключался в суммировании произведений площадей *S<sub>i</sub>* всех поверхностей и соответствующих им значений удельных поверхностных энергий *σ<sub>i</sub>*. Поверхностная энергия плоского прямоугольного слоя, таким образом, выражалась как

$$\Sigma' = \sigma_{\text{out}} L_1 L_2 + \sigma_{\text{in}} L_1 L_2 + 2\sigma_1 L_1 h + 2\sigma_2 L_2 h , \qquad (2.10)$$

где  $\sigma_{out}$ ,  $\sigma_{in}$  – удельные поверхностные энергии, условно (в случае плоского слоя), внешней и внутренней сторон слоя;

*σ*<sub>1</sub>, *σ*<sub>2</sub> – удельные поверхностные энергии торцевых поверхностей слоя.

Поверхностная энергия многослойной пластины увеличивалась за счёт роста площади торцевых поверхностей пропорционально количеству слоёв

$$\Sigma^{=} = \sigma_{\text{out}} L_1 L_2 + \sigma_{\text{in}} L_1 L_2 + 2\sigma_1 L_1 h + 2p\sigma_2 L_2^{=} h.$$
 (2.11)

где  $pL_2^= = L_2$ .

Поверхностная энергия изогнутого по спирали Архимеда слоя определялась с помощью интегрирования в полярных координатах

$$\Sigma^{@} = \sigma_{\text{out}} L_{1,\text{out}}^{@} L_{2} + \sigma_{\text{in}} L_{1,\text{in}}^{@} L_{2} + 2\sigma_{1} L_{1}^{@} h + 2\sigma_{2} L_{2}^{@} h ,$$

$$L_{1,\text{out}}^{@} = \int_{0}^{2\pi n} \sqrt{f^{2} + (r_{\text{in}} + h/2 + f\varphi)^{2}} \, \mathrm{d}\varphi , \qquad (2.12)$$

$$\begin{split} L^{@}_{1,\mathrm{in}} &= \int_{0}^{2\pi n} \sqrt{f^2 + (r_{\mathrm{in}} - h/2 + f\varphi)^2} \,\mathrm{d}\varphi \,, \\ L^{@}_{1} &= \int_{0}^{2\pi n} \sqrt{f^2 + (r_{\mathrm{in}} + f\varphi)^2} \,\mathrm{d}\varphi \,. \end{split}$$

Поверхностная энергия цилиндрической нанотрубки определялась с помощью набора сумм по числу слоёв в нанотрубке

$$\Sigma^{o} = 2\pi\sigma_{\rm in}L_2^o \sum_{i=1}^p \left(r_i - \frac{h}{2}\right) + 2\pi\sigma_{\rm out}L_2^o \sum_{i=1}^p \left(r_i + \frac{h}{2}\right) + 4\pi h\sigma_1 \sum_{i=1}^p r_i \,, \qquad (2.13)$$

Поверхностная энергия одностенной конической нанотрубки определялась как сумма произведений боковых (внешней и внутренней) и двух торцевых поверхностей [229]:

$$\Sigma^{<} = \sigma_{\text{out}} S_{\text{out}}^{<} + \sigma_{\text{in}} S_{\text{in}}^{<} + \sigma_{1} (S_{1}^{<} + S_{1}^{>}),$$

$$S_{\text{out}}^{<} = \pi L^{<} \left( 2r^{<} + L^{<} \sin\left(\frac{2\alpha}{2}\right) + \frac{h}{\cos(2\alpha/2)}\right),$$

$$S_{\text{in}}^{<} = \pi L^{<} \left( 2r^{<} + L^{<} \sin\left(\frac{2\alpha}{2}\right) - \frac{h}{\cos(2\alpha/2)}\right),$$

$$S_{1}^{<} = 2\pi r^{<} h, \qquad S_{1}^{>} = 2\pi \left(r^{<} + L^{<} \sin\left(\frac{2\alpha}{2}\right)\right) h.$$
(2.14)

Энергия межслоевого взаимодействия считалась отличной от нуля при образовании межслоевого пространства (в том числе, при сворачивании более чем на один виток). Её величина рассчитывалась аналогичным расчёту поверхностной энергии способом – путём умножения площади поверхности контакта на удельную энергию межслоевого взаимодействия  $u_a$ . В случае многослойной пластины

$$U_{\rm a}^{=} = u_{\rm a} L_1 L_2 \frac{p-1}{p}.$$
 (2.15)

Для многостенного наносвитка (*n* > 1) гипотетическая поверхность контакта соседних слоёв считалась проходящей на середине межслоевого расстояния *t*. Таким образом, энергия межслоевого взаимодействия получалась интегрированием в полярных координатах по спирали с соответствующим уравнением

$$U_{\rm a}^{@} = u_{\rm a} L_2^{@} \int_{0}^{2\pi(n-1)} \sqrt{f^2 + \left[r_{\rm in} + \frac{h+t}{2} + f\varphi\right]^2} \,\mathrm{d}\varphi \,.$$
(2.16)

В случае многостенной нанотрубки ( $p \ge 2$ )

$$U_{\rm a}^{\rm o} = 2\pi u_{\rm a} L_2^{\rm o} \sum_{i=1}^{p-1} \left[ r_{\rm in} + \frac{2i-1}{2} (h+t) \right].$$
 (2.17)

Поскольку соседние гидросиликатные слои соединены между собой водородными связями, удельная энергия межслоевого взаимодействия могла быть рассчитана как сумма энергий водородных связей [401] на единицу площади поверхности

$$u_{\rm a} = \frac{C_{\rm K}}{N_{\rm A}} \frac{N_{\rm H}}{a \cdot b} \frac{C_{\rm W}}{t^{3,78}}, \qquad (2.18)$$

где *С*<sub>К</sub> – константа пропорциональности;

*N*<sub>A</sub> – число Авогадро;

*N*<sub>H</sub> – количество водородных связей между соседними слоями в пределах элементарной ячейки;

*а*, *b* – параметры элементарной ячейки (ПЭЯ);

 $C_{\rm W}$  = 1,2·10<sup>10</sup> – константа (при величине *t*, выраженной в пм).

#### 2.3.2 Для слоёв переменного состава

Под слоями переменного состава в работе понимаются слои, включающие несколько катионов, способных к замещению, например,  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  или Al<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с возможностью возникновения неравномерного распределения катионов по гидросиликатному слою. Пропорциональность упругой энергии разности квадратов кривизн (формулы (2.5), (2.8)) содержит в себе предпосылку для возникновения распределения катионов 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). Так, упругую энергию многостенного свитка с неравномерным распределением катионов по спирали следует записать как

$$E_{\rm s}^{@g} = \frac{L_2^{@}}{2} \int_{0}^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi \left(\frac{1}{r_{\rm in} + f\varphi} - \frac{1}{r_0(\varphi)}\right)^2 k_{\rm s}(\varphi) \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)} \,. \tag{2.19}$$

Упругая энергия одностенной конической нанотрубки с неравномерным распределением катионов по длине определялась по формуле

$$E_{\rm s}^{<\rm g} = \pi \int_{0}^{L^{<}} \mathrm{d}l \left( \frac{\cot\left(\frac{2\alpha}{2}\right)}{l + \frac{r^{<}}{\sin\left(\frac{2\alpha}{2}\right)}} - \frac{1}{r_0(l)} \right)^2 k_{\rm s}(l) \left(r^{<} + l\sin\left(\frac{2\alpha}{2}\right)\right).$$
(2.20)

В качестве первого приближения в работе рассматривались, в первую очередь, линейные формы зависимостей *r*<sub>0</sub>(*l*).

#### 2.4 Радиус механически ненапряжённого слоя (<u>r</u><sub>0</sub>)

Под радиусом механически ненапряжённого слоя ( $r_0$ ) понимается такой радиус кривизны системы из двух связанных подслоёв конечной толщины, при котором достигается полная компенсация размерного несоответствия между ними вдоль направления изгиба. Связь  $r_0$  с размерными параметрами подслоёв может быть получена из геометрических соображений (рисунок 2.1)



Рисунок 2.1 – К расчёту величины r<sub>0</sub>

Исходя из условия равенства угла сектора для внешнего и внутреннего подслоёв

$$r_{0} = \frac{1}{2} \frac{h_{\text{out}} l_{\text{out}} + h_{\text{in}} l_{\text{in}}}{l_{\text{out}} - l_{\text{in}}},$$
(2.21)

где *h*<sub>out</sub> – толщина внешнего подслоя;

 $l_{\rm out}$  – длина внешнего подслоя;

*h*<sub>in</sub> – толщина внутреннего подслоя;

*l*<sub>in</sub> – длина внутреннего подслоя.

Часто для гидросиликатных соединений выполняется условие  $h_{\rm out} \approx h_{\rm in} = h/2$ , в связи с чем можно записать

$$r_{0} = \frac{h}{4} \frac{l_{\text{out}} + l_{\text{in}}}{l_{\text{out}} - l_{\text{in}}}.$$
 (2.22)

Одним из вариантов определения  $r_0$  являлся расчёт величин  $l_{out}$  и  $l_{in}$ , который сводился к определению характерных размеров групп полиэдров, составляющих кристаллические структуры различных гидросиликатных слоёв (рисунок 2.2). В

свою очередь, размеры полиэдров выражались через длины химических связей и валентные углы. Состав группы полиэдров определялся исходя из необходимости химического связывания подслоёв строго определённым образом для достижения нужных кристаллической структуры и стехиометрии.



Рисунок 2.2 – Схематические изображения а) структуры октаэдрического подслоя хризотила; б) структуры октаэдрического подслоя галлуазита; в) псевдогексагонального тетраэдрического подслоя; г) отдельного тетраэдра SiO<sub>4</sub>. Стрелками указаны некоторые из размеров, вычисляемых по формулам (2.23)–(2.28)

В качестве базовых гидросиликатов рассматривались хризотил, галлуазит и имоголит. Исходя из данных о кристаллической структуре [151], размеры подслоёв структуры хризотила вдоль направления *b* определялись как

$$b_{\text{oct}}^{\text{chr}} = 3d_{Me-0}\sqrt{2(1-\cos\alpha_{\text{oct}})},$$
  

$$b_{\text{tet}}^{\text{chr}} = 6d_{Ct-0}\sin\alpha_{\text{tet}},$$
(2.23)

где *d*<sub>*Me*-0</sub> – длина связи *Me*–О;

*а*<sub>ост</sub> – валентный угол связей О–*Ме*–О;

*d*<sub>*Ct*-O</sub> – длина связи *Ct*–O;

*α*<sub>tet</sub> – валентный угол связей О–*Сt*–О.

Под обозначениями *Me* и *Ct* понимаются катионы в октаэдрической и тетраэдрической позициях, соответственно. Размеры вдоль направления *a* определялись, соответственно, как

$$a_{\text{oct}}^{\text{chr}} = d_{Me-0}\sqrt{6(1 - \cos \alpha_{\text{oct}})},$$

$$a_{\text{tet}}^{\text{chr}} = 2\sqrt{3}d_{Ct-0}\sin \alpha_{\text{tet}}.$$
(2.24)

Для структуры галлуазита размер полости принимался равным размеру октаэдра, в связи с чем формулы не изменялись, а отличие заключалось в величинах длин связей и углов

$$b_{oct}^{hls} = b_{oct}^{chr}$$
,  
 $b_{tet}^{hls} = b_{tet}^{chr}$ , (2.25)

$$a_{\text{oct}}^{\text{hls}} = a_{\text{oct}}^{\text{chr}}$$
, (2.26)  
 $a_{\text{tet}}^{\text{hls}} = a_{\text{tet}}^{\text{chr}}$ .

В случае имоголита сравнивались размеры не групп полиэдров, а отдельных полиэдров (полостей). Вдоль направления *b* сравнивались длины рёбер

$$b_{\text{oct}}^{\text{img}} = d_{Me-0}\sqrt{2(1-\cos\alpha_{\text{oct}})},$$

$$b_{\text{tet}}^{\text{img}} = \sqrt{3}d_{Ct-0}\sin\alpha_{\text{tet}}.$$
(2.27)

Вдоль направления *a* сравнивались длины высот граней октаэдра и тетраэдра

$$a_{\text{oct}}^{\text{img}} = 0.5 d_{Me-O} \sqrt{6(1 - \cos \alpha_{\text{oct}})},$$

$$a_{\text{tet}}^{\text{img}} = 1.5 d_{Ct-O} \sin \alpha_{\text{tet}}.$$
(2.28)

Вторым вариантом определения  $r_0$  являлся относительный метод расчёта новой величины  $r_0^*$  для слоёв, являющихся структурными аналогом одного из трёх базовых гидросиликатов (имоголита, галлуазита, хризотила). Данный метод применялся в связи с тем, что для указанных гидросиликатов равновесные радиусы кривизны определялись с помощью квантово-химических расчётов [138, 176, 177]. В то же время, для их слоёв другого состава с аналогичной структурой подобных расчётов не проводилось.

Рассматривая замещения катионов только в одном из подслоёв и предполагая, что размеры второго подслоя при этом не изменялись, получался следующий набор уравнений. Если замещение происходило во внешнем подслое, остававшимся при этом внешним (направление сворачивания сохранялось), то

$$r_0^* = \frac{h \, l_{\text{out}}^*(r_0 + h/4) + l_{\text{out}}(r_0 - h/4)}{4 \, l_{\text{out}}^*(r_0 + h/4) - l_{\text{out}}(r_0 - h/4)},$$
(2.29)

где  $l_{out}^*$  – размер эквивалентного числа полиэдров внешнего подслоя нового состава.

Если замещение происходило во внутреннем подслое, остававшимся при этом внутренним, то

$$r_0^* = \frac{h}{4} \frac{l_{\rm in}(r_0 + h/4) + l_{\rm in}^*(r_0 - h/4)}{l_{\rm in}(r_0 + h/4) - l_{\rm in}^*(r_0 - h/4)},$$
(2.30)

где  $l_{in}^*$  – размер эквивалентного числа полиэдров внутреннего подслоя нового состава.

Если замещение происходило во внешнем подслое, становящимся при этом внутренним (направление сворачивания изменялось), то

$$r_0^* = \frac{h}{4} \frac{l_{\text{out}}(r_0 - h/4) + l_{\text{in}}^*(r_0 + h/4)}{l_{\text{out}}(r_0 - h/4) - l_{\text{in}}^*(r_0 + h/4)}.$$
(2.31)

Наконец, если замещение происходило во внутреннем подслое, становящимся при этом внешним, то

$$r_0^* = \frac{h \, l_{\rm out}^*(r_0 - h/4) + l_{\rm in}(r_0 + h/4)}{l_{\rm out}^*(r_0 - h/4) - l_{\rm in}(r_0 + h/4)}.$$
(2.32)

Применение подобного подхода обуславливалось тем, что для ряда случаев в качестве размеров *l<sub>i</sub>* использовались параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) соответствующих слоистых гидроксидов как ближайших структурных аналогов октаэдрического подслоя гидросиликатов.

# 2.5 Применение энергетической теории для анализа морфологических особенностей слоёв с различным значением *r*<sub>0</sub>

### 2.5.1 Значения *г*₀ слоёв со структурой имоголита, галлуазита и хризотила различного состава

Расчёт величины  $r_0$  для слоёв со структурой хризотила был произведён при следующих условиях. В качестве аналога октаэдрического подслоя рассматривался частично дегидроксилированный гидроксид магния. Согласно сведениям открытой кристаллографической базы данных (crystallography open database [174], COD) и данным работы [126], процесс дегидроксилирования сопровождается изменением размера металл-кислородных полиэдров. Стехиометрической формуле хризотила Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> среди ряда рассмотренных соединений наиболее близко соответствует оксигидроксид Mg<sub>3</sub>O(OH)<sub>4</sub> (COD ID 1531171), образованный из Mg(OH)<sub>2</sub> при потере части гидроксильных групп по реакции

$$6Mg(OH)_2 \rightarrow 2Mg_3O(OH)_4 + 2H_2O$$
. (2.33)

Данный оксигидроксид характеризуется ПЭЯ a = b = 3,112 Å, межатомным расстоянием  $d_{Mg-0} = 2,10969$  Å и углом  $\alpha_{oct} = 95,0464^{\circ}$ . Для определения размеров тетраэдрического подслоя использовались данные о кристаллической структуре  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (COD ID 1526860), полученные в работе [390]. Среднее значение  $d_{Si-0}$  в данной структуре составило 1,61167 Å, а средний угол  $\alpha_{tet}$  составил 109,473°. При подстановке данных величин в формулы (2.23), (2.24) и (2.22) были получены следующие размеры подслоёв:  $b_{oct}^{chr} = 0,93360$  нм,  $b_{tet}^{chr} = 0,91168$  нм,  $a_{oct}^{chr} = 0,53902$  нм,  $a_{tet}^{chr} = 0,52636$  нм, – и  $r_0^{chr} = 8,4$  нм вне зависимости от выбора направления (при h = 0,4 нм, по данным работы [151]). Согласно работам [138, 407], радиус механически ненапряжённого слоя хризотила, определённый независимо по данным рентгеновской дифракции и с помощью теории функционала плотности (density functional theory [162, 300], DFT) составил  $r_0^{chr} = 8,8$  нм, что удовлетворительно согласуется с полученным выше результатом. Величина 8,8 нм была принята для дальнейших расчётов в связи с её более высокой надёжностью.

Радиус механически ненапряжённого слоя галлуазита  $r_0^{hls}$  был получен относительно величины  $r_0^{chr}$  с помощью уравнения (2.31). В качестве размера  $l_{out} = 0,9444$  нм использовалась длина рёбер 3-х октаэдров фазы Mg(OH)<sub>2</sub> (COD ID 2101438 [141]), а в качестве размера  $l_{in}^* = 0,8679$  нм – сумма длин рёбер 2-х октаэдров и размера полости фазы гиббсита Al(OH)<sub>3</sub> (COD ID 1200016 [339]). В связи с отсутствием данных о влиянии дегидроксилирования на ПЭЯ Al(OH)<sub>3</sub> было решено пренебречь этим фактором. Действительно, дегидроксилирование влияет на ПЭЯ всех сравниваемых гидроксидов в приблизительно одинаковой степени, из-за чего итоговая ошибка может быть невелика. Подстановка выбранных величин в уравнение дала  $r_0^{hls} = 3,2$  нм, что хорошо коррелирует с результатами аппроксимации DFT расчётов одностенных нанотрубок галлуазита –  $r_0^{hls} = 3,3$  нм [177].

Радиус механически ненапряжённого слоя имоголита  $r_0^{img}$ , полученный по уравнениям (2.22) и (2.27) с использованием данных о кристаллической структуре гиббсита Al(OH)<sub>3</sub> (COD ID 1200016 [339]) и α-SiO<sub>2</sub> (COD ID 1526860 [390]), составил 0,99 нм, что отлично коррелирует с результатами работ [137, 176, 215, 221].

Радиусы кривизны механически ненапряжённых слоёв соединений другого химического состава затем определялись аналогичным образом с применением относительного метода. Размеры полиэдров определялись на основе размерных параметров кристаллов следующих фаз: β-Ni(OH)<sub>2</sub> [329], β-Co(OH)<sub>2</sub> [225], β-Fe(OH)<sub>2</sub> (COD ID 9009104), GeO<sub>2</sub> со структурой кварца [363], TiO<sub>2</sub> со структурой рутила [242], СоООН со структурой гетерогенита [136], FeOOH со структурой гётита [286].

Уравнение (2.22) может быть представлено в виде

$$|r_0| = \frac{h}{4} \left| \frac{g+1}{g-1} \right|, \tag{2.34}$$

где *g* – отношение размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв.

На рисунке 2.3 сплошными линиями представлены две ветви зависимости модуля величины  $r_0$  от 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 2.3 – Две ветви  $r_0$  в зависимости от отношения размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв [234]. Представлены катионные части с отношениями 1:1 (структура галлуазита), 3:2 (структура хризотила), 2:1 (структура имоголита), анионная часть подразумевается в квадратных скобках ([O<sub>5</sub>(OH<sub>4</sub>)] или [O<sub>3</sub>(OH<sub>4</sub>)])

Точками на зависимости представлены значения  $r_0$  структурных аналогов различного состава, полученные с помощью предложенного подхода. Согласно имеющимся литературным данным, некоторые из представленных на рисунке 2.3

структурных аналогов были успешно синтезированы, в связи с чем на данном этапе имеется возможность произвести качественное сравнение изменения величин  $r_0$  и морфологии полученных частиц. В первую очередь следует отметить, что формирование одностенных нанотрубок с радиусом кривизны, близким к  $r_0$ , наблюдалось только в случае крайне малой (1–2 нм) величины последнего. Так, наиболее часто отмечалось формирование одностенных нанотрубок имоголита Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> [253]. Согласно результатам оценки, замещение кремния на германий в данной структуре должно приводить к увеличению  $r_0$ , в соответствии с чем в ряде работ отмечалось как увеличение диаметра одностенных нанотрубок [222], так и образование двустенных нанотрубок (272, 383]. Аналогичным образом к увеличению  $r_0$  и росту наблюдаемого диаметра нанотрубок (что подтверждалось данными работ [348, 349]) должно приводить замещение алюминия на железо (III) в структуре имоголита.

По мере дальнейшего увеличения  $r_0$  одностенные нанотрубки перестают наблюдаться вовсе, что говорит о важности учёта не только размерного несоответствия, но и других параметров слоёв в случае необходимости осуществления количественного прогноза толщины стенки (числа витков) наносвитков. Относительно структуры хризотила в литературе опубликованы результаты по замещению магния и кремния на ряд катионов, которые можно условно разделить на три группы в зависимости от влияния на  $r_0$ :

а) замещения с уменьшением r<sub>0</sub> (кобальт (II), железо (II));

б) замещения с увеличением r<sub>0</sub> (никель);

в) замещения с увеличением  $r_0$  и инверсией направления сворачивания (алюминий, кобальт (III), железо (III), титан, германий).

В работах [24, 65] было отмечено согласующееся с теоретическими представлениями уменьшение среднего диаметра нанотрубок и наносвитков при замещении магния на кобальт (II). Замещение на железо (II) затруднено его быстрым окислением до железа (III) на воздухе и в гидротермальных условиях [22, 24, 223]. В работе [105] сообщалось о получении Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, но без систематического исследования диаметров частиц и подтверждения зарядового состояния катионов железа. В случае замещения магния на никель в литературе приведены сведения как об увеличении среднего диаметра наносвитков [107, 219, 228, 281] в соответствии с энергетической теорией, так и об уменьшении их среднего диаметра [21]. Причины данного расхождения заключаются, по всей видимости, в том числе в химической предыстории используемых реагентов, как это было показано, например,

в работе [27] для случая формирования наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила. Более подробно проблема расхождения имеющихся в литературе результатов анализа размеров наносвитков (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> будет рассмотрена в пункте 2.5.3. Наконец, ряд катионов, образующих третью группу, способен при замещении даже в небольших количествах нивелировать размерное несоответствие между подслоями, что должно приводить сначала к росту внешнего диаметра, а затем к стабилизации пластинчатой морфологии частиц. Действительно, данные эффекты были продемонстрированы для случаев замещения магния и кремния на алюминий [31], железо (III) [33], а также на титан [49] и германий [311] (см. также пункт 3.4.4). Согласно теории, при высоких концентрациях данных катионов возможна инверсия направления сворачивания (относительно структуры хризотила) таким образом, что октаэдрический подслой оказался бы внутренним, а тетраэдрический – внешним. Однако, на практике наблюдалось либо нарушение однофазности продуктов гидротермальной обработки, вероятно, в связи с ограниченной смесимостью компонентов, либо образование структурных аналогов с пластинчатой морфологией (например, (Mg,Ni)<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>). Последний факт особенно интересен в связи с проблематичностью синтеза слоёв, сворачивающихся аналогично слоям галлуазита, – в том числе, и самого галлуазита с тубулярной морфологией. Результаты энергетического моделирования, раскрывающие суть возникающих затруднений, приведены в пункте 2.5.6.

Рассмотренные выше качественные тенденции изменения морфологии затрагивали, в основном, нанотрубки и наносвитки цилиндрической формы. Наряду с рассмотренными морфологиями в образцах свёрнутых слоёв наблюдались наночастицы с морфологиями типа цилиндра-в-цилиндре (муфты) и конуса (конуса-вконусе), при этом образование наночастиц данной морфологии было особенно характерно для наносвитков на основе нескольких замещающих друг друга катионов [24, 32, 105, 106]. Зависимость среднего диаметра наносвитков от содержания примесного катиона могла при этом демонстрировать экстремум, как было отмечено для случаев (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [219] и Al<sub>2</sub>(Si,Ge)O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> [383]. В основе указанных эффектов может лежать возникновение распределения замещающих друг друга катионов, энергетический эффект от которого рассмотрен в подразделе 2.6 и пункте 2.8.4; экспериментальные свидетельства существования распределения приведены в подразделе 3.2.

Наконец, одними из наиболее редко встречающихся типов морфологий, отличных от цилиндрической, являются сфероподобные частицы. Свидетельства, указывающие на формирование данных частиц только в случае наличия большого размерного несоответствия между подслоями (малого  $r_0$ ), обсуждаются в пункте 2.5.4.

### 2.5.2 Влияние параметров модели на размерные параметры сечения многостенного наносвитка

Уравнения пункта 2.3.1 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  $\Delta E_l^{@}$  и размерные параметры сечения в виде внутреннего (*d*) и внешнего (*D*) диаметров.

Для примера был определён минимум энергетического эффекта сворачивания относительно случая наносвитка хризотила с использованием следующего набора параметров. Молярная масса М хризотила, согласно формуле  $Mq_3Si_2O_5(OH)_4$ , составляет 277,1 г/моль. Толщина слоя h, определённая по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [151], составила 0,4 нм, а межслоевого расстояния t - 0.3 нм. Средняя плотность хризотила  $\rho$  была принята равной 2500 кг/м<sup>3</sup>. Модуль Юнга У хризотила был выбран равным 300 ГПа в соответствии с данными работ [52, 266, 313]. Коэффициент Пуассона  $\mu$  был принят равным 0,2 (значение характерное для многих неорганических кристаллов). Радиус механически ненапряжённого слоя хризотила r<sub>0</sub> составил 8,8 нм (см. подраздел 2.4, а также работы [138, 407]). Удельные поверхностные энергии были представлены в виде разности  $\Delta \sigma$  значений для внешней и внутренней поверхностей

$$\Delta \sigma = \sigma_{\rm out} - \sigma_{\rm in} \,. \tag{2.35}$$

В исходном приближении величина  $\Delta \sigma$  составляла 0,3 Дж/м<sup>2</sup>. Удельная энергия межслоевого взаимодействия  $u_a$  0,01 Дж/м<sup>2</sup> была выбрана на основании данных [383]. Свиток наращивался по длине  $L_1$  от 0,1 до 10 мкм с шагом 0,1 мкм при постоянной длине  $L_2$ , равной 1 мкм.



Рисунок 2.4 – Корреляция между внутренним и внешним диаметрами гидросиликатного наносвитка при различных значениях модельных параметров: а) модуля Юнга, ГПа; b) величины *r*<sub>0</sub>, нм; c) разности удельных поверхностных энергий, Дж/м<sup>2</sup>; d) удельной энергии межслоевого взаимодействия, Дж/м<sup>2</sup> [34]

Результаты энергетического моделирования приведены на рисунках 2.4 и 2.5. Каждой точке расчётных кривых соответствовала определённая геометрия сечения наносвитка на данном шаге увеличения длины спирали L<sub>1</sub>, 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  $u_a$ . Вариации указанных параметров обусловлены следующими физическими причинами. В работе [250] отмечалась зависимость наблюдаемого модуля Юнга нанотубулярных гидросиликатов от величины внешнего диаметра. Разность  $\Delta \sigma$ , а также  $u_a$  могут изменяться при изменении химического состава окружающей среды, влияющей на состав и строение поверхности наносвитков (сорбция/десорбция, дегидроксилирование, дефектообразование). Параметр  $r_0$ , как было показано в подразделе 2.4 и пункте 2.5.1, зависит от типа рассматриваемой кристаллической структуры сопряжённых подслоёв и может изменяться при изменении химического состава слоя. При вариации одного из указанных параметров остальные оставались на своих начальных значениях.

69



Рисунок 2.5 – Зависимость энергетического эффекта сворачивания плоского слоя в свиток от его внешнего диаметра при различных значениях модельных параметров: а) модуля Юнга, ГПа; b) величины  $r_0$ , нм; c) разности удельных поверхностных энергий, Дж/м<sup>2</sup>; d) удельной энергии межслоевого взаимодействия, Дж/м<sup>2</sup> [34]

На *d*(*D*) зависимостях (рисунок 2.4) 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) определяется отношением между упругой и поверхностной энергиями. В случае  $\Delta \sigma > 0$  поверхностная энергия конкурирует с упругой энергией за направление изгиба слоя, препятствуя сворачиванию в сторону, необходимую для компенсации размерного несоответствия. Зависимость d(D) при этом сначала имеет положительный наклон. Однако, с увеличением  $L_1$ компоненты  $\Delta E_{s/}^{@}$  и  $\Delta \Sigma_{f}^{@}$  растут с разной скоростью, и в итоге упругая энергия приобретает доминирующее влияние на характер зависимости d(D). При этом на d(D)зависимости появляется экстремум при переходе из режима б) в а). В случае  $\Delta \sigma < 0$ направления действия сил, вызванных размерным несоответствием и различием строения противоположных поверхностей, совпадают, что сразу приводит к уменьшению внутреннего диаметра с увеличением внешнего диаметра. Соответствующим образом изменяется и положение энергетического минимума (рисунок 2.5). С ростом модуля Юнга положение минимума энергии углубляется и стабилизируется около значения, в максимальной степени близкого к  $r_0$ . С увеличением  $\Delta \sigma$  положение минимума смещается в большие по величине *D* области. Высокая удельная энергия межслоевого взаимодействия  $u_a$  приводит к значительному увеличению энергетического эффекта сворачивания в свиток. Увеличение значений  $r_0$  смещает экстремум d(D) и  $\Delta E_I^{(0)}(D)$  зависимостей в область больших значений *D*.

Следует подчеркнуть, что наиболее важным в представленных в данном пункте результатах является впервые обнаруженный энергетический минимум  $\Delta E_{I}^{(m)}(D)$  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 бо́льшие значения  $L_1$ , а следовательно, и D, чем отвечающие минимуму  $\Delta E_{I}^{(m)}(D)$ , будут стремиться прийти к минимуму энергии путём уменьшения  $L_1$  с одновременным увеличением  $L_2$  (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.

В связи с данным выводом возникает дискуссионный вопрос, могут ли наносвитки большего диаметра уменьшаться в пользу роста наносвитков меньшего диаметра вопреки общепринятым представлениям о росте кристаллов. Следует отметить, что рост крупных частиц и перекристаллизация малых обусловлены стремлением к уменьшению площади свободной поверхности. Поэтому в условиях образования параллельноволокнистых агрегатов, способствующих такому уменьшению, выравнивание диаметров представляется вполне вероятным. В пункте 2.8.1 будет также рассмотрен вариант дальнейшего роста диаметра за счёт образования пластинчатых секторов вокруг наносвитка (в результате так называемой полигонизации, см. рисунок 2.27). Диаметр тубулярной сердцевины при этом остаётся в рамках, предсказанных энергетической теорией.

### 2.5.3 Сравнительный анализ формирования наносвитков состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и Ni₃Si₂O₅(OH)₄

Было проведено энергетическое моделирование наносвитков различной массы с модельными параметрами, соответствующими гидросиликатам состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила. По уравнениям пункта 2.3.1 определялся энергетический минимум в координатах (*n*, *L*<sub>2</sub>) для наносвитков массой от 10<sup>-17</sup> до 10<sup>-13</sup> г. Значения параметров, использованных при моделировании, приведены в таблице 2.1. Полученные результаты сравнивались с результатами статистической обработки ПЭМ микрофотографий гидросиликатов заданного состава, полученных с помощью гидротермальной обработки исходных композиций [228].

Таблица 2.1 – Параметры энергетической модели при исследовании формирования наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>

| Параметр                   | Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | Источник        |
|----------------------------|--|--|-----------------|
| М, г/моль                  | 277  | 380  | _               |
| $ ho$ , г/см $^3$          | 2,55   | 3,55   | формула (2.36)  |
| <i>r</i> <sub>0</sub> , нм | 8,8  | 15   | пункт 2.5.1     |
| <i>h</i> , нм              | 0,4  | 0,4  | [151]           |
| t, HM                      | 0,3  | 0,3  | [151]           |
| <i>Ү</i> , ГПа             | 300  | 300  | [52, 266, 313]  |
| μ                          | 0,2  | 0,2  | [132]           |
| $\Delta\sigma$ , Дж/м $^2$ | 0,1  | 0,1  | [149, 352, 376] |
| $u_{ m a}$ , Дж/м²         | 0,01   | 0,01   | -               |

Исходные композиции готовились путём добавления по каплям при интенсивном перемешивании 1 М водных растворов MgCl<sub>2</sub> или NiCl<sub>2</sub> к суспензии аморфного SiO<sub>2</sub> (аэросила A-300) в 2 М водном растворе NaOH. Соотношения реагентов рассчитывались таким образом, чтобы обеспечить мольное соотношение Mg(Ni)/Si = 1,5. Полученный осадок отмывался от побочных продуктов реакции осаждения декантацией и фильтрованием под вакуумом с помощью дистиллированной воды, а затем высушивался на воздухе при температуре 90 °C и измельчался в агатовой ступке. На следующем этапе синтеза навески массой около 0,2 г исходных композиций помещались в 16 мл тефлоновые тигли стальных автоклавов. В качестве гидротермальной среды использовались дистиллированная вода или 0,5 М водный
раствор NaOH. Гидротермальная обработка проводилась при 240 °C в течение 168 ч (таким образом, было получено 4 различных продукта). Продукты гидротермальной обработки отмывались от избытка OH<sup>-</sup> ионов дистиллированной водой и затем высушивались на воздухе при температуре 90 °C.

Образование фаз гидросиликатов заданного состава подтверждалось рентгенофазовым анализом (РФА), проведённым на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с медным анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15418$  нм) с помощью базы данных Международного центра дифракционных данных (international centre for diffraction data, ICDD) PDF-2, а также сканирующей электронной микроскопией (CЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) на микроскопе FEI Quanta 200 со спектрометром марки EDAX с дисперсией по энергии. Размерные параметры около 200 наносвитков (внешний и внутренний диаметры, длину, угол раствора конуса) в каждом из продуктов гидротермальной обработки определялись по ПЭМ микрофотографиям, полученным на микроскопе JEOL JEM-2100F.

Согласно результатам РСМА, в исходных композициях отсутствовали побочные продукты реакции осаждения, а мольные соотношения Mg/Si = 1,4±0,2 и Ni/Si = 1,5±0,1 в пределах погрешности соответствовали стехиометрии искомых гидросиликатов. Результаты РФА приведены на рисунке 2.6. В результате гидротермальной обработки образовались однофазные продукты, в случае случае  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ имеющие структуру хризотила (#10-381) или, в Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, – пекораита (# 49-1859), изоструктурного хризотилу. Параметры элементарной ячейки и её объём *V*, определённые в предположении моноклинной сингонии для продуктов гидротермальной обработки в щелочной среде, приведены в таблице 2.2

| Образец  | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | β, °    | <i>V</i> , Å <sup>3</sup> |
|--|--------------|--------------|--------------|---------|---------------------------|
| Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | 5,30(2)      | 9,22(2)      | 14,76(8)     | 91,9(8) | 722(5)                    |
| Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | 5,302(5)     | 9,182(5)     | 14,62(2)     | 93,0(2) | 711(1)                    |

Таблица 2.2 – ПЭЯ наносвитков Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>



Рисунок 2.6 – Рентгеновские дифрактограммы гидросиликатов состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученных при ГТО в водной и щелочной средах [228]

При замещении магния на никель наблюдалось небольшое уменьшение ПЭЯ вследствие меньшего [350] эффективного ионного радиуса Ni<sup>2+</sup> (69 пм) по сравнению с Mg<sup>2+</sup> (72 пм). Более точному определению ПЭЯ, а также кристаллической структуры и размера кристаллитов гидросиликатных наносвитков (Mg<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> посвящён подраздел 3.1. Здесь определение ПЭЯ предназначалось, в основном, для расчёта рентгеновских плотностей гидросиликатов по формуле

$$\rho_{\rm XRD} = \frac{1}{N_{\rm A}V} \sum_{i} N_i M_i , \qquad (2.36)$$

где *N*<sub>A</sub> – число Авогадро;

V – объём (элементарной ячейки);

 $N_i$  – число атомов сорта *i*;

 $M_i$  – масса атома сорта *i*.



Рисунок 2.7 – ПЭМ микрофотографии наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученных в а) воде; b) водном растворе NaOH. ПЭМ микрофотографии наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученных в с) воде; d) водном растворе NaOH [228]

На рисунке 2.7 приведены ПЭМ микрофотографии продуктов гидротермальной обработки, подтверждающие образование наносвитков при всех использованных режимах синтеза. Каждая из (суммарно) около 900 измеренных нанотубулярных частиц представляла собой многостенную (как минимум – двустенную) нанотрубку или наносвиток с наименьшей длиной 50 нм. С другой стороны, внешний диаметр некоторых частиц достигал 100 нм при длине до 7 мкм. Помимо нанотубулярных частиц цилиндрической морфологии, в образах содержалось около 14% (от измеренного количества) конических частиц. Помимо нанотрубок и наносвитков различной морфологии в продуктах гидротермальной обработки присутствовали изогнутые пластины из 2-4 гидросиликатных слоёв размером 20-30 нм. Принимая большое во внимание время изотермической выдержки, длительное

сосуществование относительно больших наносвитков и пластин может быть также обусловлено наличием размерного несоответствия. Более подробно возможная роль упругой энергии в стабилизации изогнутых пластин малых размеров рассмотрена в пункте 2.8.2. С целью соотнесения с результатами энергетического моделирования оценивалась масса каждой частицы в приближении полого цилиндра

$$m = \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) L_2 \rho_{\rm XRD} \,. \tag{2.37}$$

Число витков в нанотубулярной частице определялось как отношение толщины стенки к межслоевому периоду:

$$n = \frac{D - d}{2(h + t)}.$$
 (2.38)

На рисунке 2.8 сведены энергетический эффект сворачивания (для массы 10<sup>-15</sup> г) и данные обработки ПЭМ микрофотографий наносвитков, полученных в щелочной среде, с расчётной массой от 1.10<sup>-15</sup> до 2.10<sup>-15</sup> г. Энергетический минимум для наносвитков Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> получился несколько более глубоким и узким, чем для наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Положение минимума для первых также оказалось смещено в область более тонких и длинных наносвитков: предпочитаемое число витков в наносвитках  $Mq_3Si_2O_5(OH)_4$  составило 12,4, в то время как в наносвитках Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> оно составило 25,5. Обращает на себя внимание нецелочисленное количество витков в обоих случаях. В недавнем исследовании [393] гидросиликатов состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с помощью метода колебательной спектроскопии с суммированием частоты была сделана попытка определения формы сечения тубулярных частиц гидросиликатов: являются ли они многостенными нанотрубками или наносвитками? Данный метод является чувствительным к взаимному расположению функциональных групп и направления распространения возбуждающего излучения, что позволило авторам исследования определить вклад колебаний ОН-групп на противоположных сторонах тубулярных частиц, а также оценить некомпенсированную часть колебаний, происходящих на поверхности слоя величиной примерно 0,5 витка. Данная величина говорит в пользу того, что форма сечения гидросиликатов может представлять собой именно спираль с нецелочисленным числом витков, предсказанным с помощью энергетического моделирования. Размерные параметры частиц обоих составов в данном диапазоне масс находятся в непосредственной близости от расчётного энергетического минимума.

На рисунке 2.9 приведены данные для сравнения результатов энергетического моделирования с результатами обработки ПЭМ микрофотографий для всего рассмотренного диапазона масс. 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, см. рисунок 2.8), расширяя возможности для образования частиц с различными размерными параметрами, но близкими по энергии. Например, модельный наносвиток состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> массой 10<sup>-15</sup> 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 2.9) 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.

Обращает на себя существенное различие экспериментально наблюдаемых размерных параметров наносвитков Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в зависимости от условий синтеза (рисунок 2.9). Так, размеры наносвитков Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> сравнительно слабо изменялись при переходе к гидротермальной обработке в щелочной среде (для ускорения процесса перекристаллизационного роста), в то время как размеры наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> изменялись существенно. В связи с отмеченным ранее (см. пункт 2.5.1) расхождением литературных данных об изменении диаметров наносвитков при замещении Mg<sup>2+</sup> на Ni<sup>2+</sup> 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 Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> необходимо было пройти гораздо меньший путь до энергетического минимума, чем Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Размеры последних, таким образом, могли стать гораздо более чувствительными к условиям проведения гидротермальной обработки.



Рисунок 2.8 – Расчётные поверхности энергетического эффекта сворачивания гидросиликатного наносвитка массой 10<sup>-15</sup> г в сравнении с экспериментально определёнными размерами наносвитков Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [228]



Рисунок 2.9 – Сравнение результатов моделирования и ПЭМ анализа размерных параметров гидросиликатных наносвитков различной массы [228]

Сравнение размерных параметров наносвитков, полученных при гидротермальной обработке в воде (при относительно низкой скорости перекристаллизации) показало, что средние диаметр и длина Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> действительно меньше, что находится в согласии с результатами работы [21]. В данной работе в качестве исходных композиций использовались механические смеси NiSiO<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> и MgO, что, даже при высоких температурах гидротермальной обработки и концентрации NaOH не позволяло достичь высоких скоростей перекристаллизации. Напротив, использованная в текущем исследовании [228] исходная композиции, полученная осаждением гидроксидов в присутствии аморфного SiO<sub>2</sub>, обладала сравнительно высокой способностью к перекристаллизации за счёт близости своей структуры к структуре искомого слоистого гидросиликата [27]. В условиях высокой скорости перекристаллизации частицы Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> вполне способны к образованию равных и бо́льших по размеру наносвитков, чем Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, в соответствии с результатами энергетического моделирования.

### 2.5.4 Образование сфероподобных частиц гидросиликатов

Поскольку энергетическая теория была разработана для случая изгиба и сворачивания в одном направлении, в данном пункте будет проведён лишь качественный анализ наблюдаемого в ряде случае образования сфероподобных и квазисферических наночастиц гидросиликатов с целью выявить общие закономерности и условия их формирования. При расчёте величины  $r_0$  для хризотила было показано (см. пункт 2.5.1), что она принимает конечное значение вне зависимости от выбора направления сворачивания (вдоль кристаллографических осей *a* или *b*). Это означает, что напряжения, связанные с размерным несоответствием между подслоями, действуют в нескольких направлениях, и естественным было бы предположить приобретение такими слоями кривизны в двух направлениях для максимальной компенсации этого несоответствия. На практике, однако, этого обычно не происходит из-за существенного различия между формами плоского (прямоугольного, гексагонального и др.) слоя и развёрткой сферы.

На рисунке 2.10 приведены ПЭМ микрофотографии наночастиц гидросиликатов различного химического состава, подтверждающие возможность образования ими частиц со сферической морфологией. Наиболее приближённой к сфере формой обладает минерал аллофан (рисунок 2.10.а [193]), структурный аналог имоголита. По данным ПЭМ исследований, образует полые частицы сферической формы средним диаметром 4-5,5 нм [306]. Полости при этом, по данным адсорбционно-структурного анализа, являются доступными для заполнения, что говорит в пользу образования сфероподобных частиц путём сращивания нескольких слоёв меньшего размера с наличием дефектов в местах присоединения. Результаты моделирования методом молекулярной динамики (МД) показали [385], что ключевым для сохранения кривизны слоя в двух направлениях является его размер в обоих направлениях. По достижении моделью слоя определённого значения размера (3-5 нм) кривизна в обоих направлениях более не может поддерживаться, в связи с чем слой переходит в режим роста по типу трубки/свитка. Образование сферических частиц вместо тубулярных, таким образом, может происходить при условиях достаточно малых размеров исходных частиц и преобладания процесса ориентированного сращивания над процессом перекристаллизации и роста.

80



a)

б)



100 nm

в)
 Г)
 Рисунок 2.10 – Электронные микрофотографии сфероподобных частиц на основе
 гидросиликатов со структурами а) имоголита, по данным [193]; б–г) галлуазита, по данным [100, 131, 405]

На рисунках 2.10.6–г представлены СЭМ и ПЭМ микрофотографии сфероподобных частиц на основе слоёв галлуазита [100, 131, 405]. По аналогии с наночастицами имоголита и аллофана, размеры сфероподобных частиц на основе слоёв галлуазита (в среднем 100–200 нм) сравнимы с диаметрами наносвитков галлуазита, что подтверждает общий для частиц данной морфологии принцип формирования кривизны. Также по аналогии с наносвитками сфероподобные частицы формируются исключительно многослойными. Сложно заключить, как высока вероятность образования сфероподобных частиц. Судя по ассортименту коммерчески доступных реактивов минерального происхождения, сфероподобная разновидность галлуазита встречается значительно реже нанотубулярной. Такая отсылка связана с тем, что создание синтетических аналогов галлуазита до сих пор представляет собой существенные трудности. Анализу данной проблемы посвящён пункт 2.5.6. На рисунке 2.10.г приведён пример такого синтетического аналога, полученного путём частичного замещения Si<sup>4+</sup> на Ge<sup>4+</sup> [405]. В данном случае образование сфероподобных частиц скорее представляло собой исключение, чем правило.

Образование многослойных сфероподобных частиц также наблюдалось для гидросиликатов состава (Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (см. подраздел 3.3), как в виде сфероподобных и полусферических многослойных образований на торцах наносвитков, так и в виде отдельных частиц [65]. Суммарная доля частиц подобной морфологии увеличивалась до 30–40% при увеличении содержания Co<sup>2+</sup> (другие особенности синтеза и строения Co-содержащих гидросиликатов рассмотрены в подразделе 3.3). Размеры частиц, как и в других случаях, в среднем были близки к внешнему диаметру наносвитков (около 30 нм).

Рассмотренные выше случаи позволяют отметить ряд общих для гидросиликатов условий для образования сфероподобных частиц:

- Сфероподобные частицы могут образовывать из гидросиликатных слоёв с различной структурой и различным направлением сворачивания (октаэдрическим подслоем наружу или вовнутрь);

- Величина размерного несоответствия между подслоями должна быть большой (чему отвечает малая величина *r*<sub>0</sub>) для обеспечения больших внутренних напряжений с необходимостью их компенсации изгибом одновременно в двух направлениях;

- Существенную роль в формировании сфероподобных частиц играют процессы ориентированного присоединения. Размеры исходных частиц при этом должны быть достаточно малы для возможности образования ими сегмента сферы.

### 2.5.5 Стабилизация пластинчатой морфологии при увеличении r<sub>0</sub>

Данный пункт посвящён нескольким частным случаям замещения катионов Mg<sup>2+</sup> (Ni<sup>2+</sup>) и Si<sup>4+</sup> в структуре хризотила на катионы Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и Ge<sup>4+</sup>, поскольку данные замещения в основном ответственны на практике за стабилизацию

пластинчатой морфологии гидросиликатных слоёв. Исходя из правила зарядовой компенсации, рассматривались три основные схемы замещения, первая из которых связана с образованием вакансии v в октаэдрическом подслое

$$3Mg^{2+} \rightarrow 2Me^{3+} + v$$
. (2.39)

Вторая схема заключалась в замещении катионов с равной вероятностью в октаэдрическом и тетраэдрическом подслоях (без учёта энергии предпочтения позиции)

$$Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow Me^{3+} + Ct^{3+}$$
, (2.40)

где *Me* – катион в октаэдрическом подслое;

Ct – катион в тетраэдрическом подслое (символами Me и Ct может обо-

значаться один химический элемент, находящийся в разных позициях).

Третья схема представляла изовалентное замещение в тетраэдрическом подслое

$$\mathrm{Si}^{4+} \to Ct^{4+} \,. \tag{2.41}$$

Соответствующие приведённым схемам химические формулы записывались следующим образом

$$Mg_{3-3x_1}Me_{2x_1}Si_2O_5(OH)_4,$$

$$Mg_{3-2x_2}Me_{2x_2}Si_{2-2x_2}Ct_{2x_2}O_5(OH)_4,$$

$$Mg_3Si_{2-2x_3}Ct_{2x_3}O_5(OH)_4,$$
(2.42)

где  $x_1, x_2, x_3$  – мольные содержания, принимающие значения от 0 до 1.

Соответствующие радиусы кривизны, в приближении правила Вегарда, определялись по формулам, полученным модификацией уравнения (2.22)

$$r_{0,1} = \frac{h}{4} \cdot \frac{\frac{2x_1}{3 - x_1} l_{out}^* + \frac{3 - 3x_1}{3 - x_1} l_{out} + l_{in}}{\frac{2x_1}{3 - x_1} l_{out}^* + \frac{3 - 3x_1}{3 - x_1} l_{out} - l_{in}},$$

$$r_{0,2} = \frac{h}{4} \cdot \frac{\frac{2x_2}{3} l_{out}^* + \left(1 - \frac{2x_2}{3}\right) l_{out} + x_2 l_{in}^* + (1 - x_2) l_{in}}{\frac{2x_2}{3} l_{out}^* + \left(1 - \frac{2x_2}{3}\right) l_{out} - x_2 l_{in}^* - (1 - x_2) l_{in}},$$

$$r_{0,3} = \frac{h}{4} \cdot \frac{l_{out} + x_2 l_{in}^* + (1 - x_2) l_{in}}{l_{out} - x_2 l_{in}^* - (1 - x_2) l_{in}}.$$
(2.43)

Условием стабилизации пластинчатой морфологии считалось равенство

$$c_{0,i} = \frac{1}{r_{0,i}} = 0.$$
 (2.44)

Из данного условия были получены следующие содержания катионов для рассматриваемых схем замещения, при которых размерное несоответствие нивелируется

$$x_{1}^{\infty} = \frac{3(l_{\rm in} - l_{\rm out})}{l_{\rm in} + 2l_{\rm out}^{*} - 3l_{\rm out}},$$

$$x_{2}^{\infty} = \frac{3(l_{\rm in} - l_{\rm out})}{3(l_{\rm in} - l_{\rm in}^{*}) + 2(l_{\rm out}^{*} - l_{\rm out})},$$

$$x_{3}^{\infty} = \frac{l_{\rm out} - l_{\rm in}}{l_{\rm in}^{*} - l_{\rm in}}.$$
(2.45)

В таблице 2.3 приведены расчётные размеры октаэдрического и тетраэдрического подслоёв на основе указанных катионов, полученные при учёте данных о кристаллической структуре. С их помощью были получены следующие расчётные составы с выполненным условием (2.44):

- для схемы (2.39): Mg<sub>1,92</sub>Fe<sub>0,72</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Mg<sub>1,86</sub>Al<sub>0,76</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>;

- для схемы (2.40): Mg<sub>2,71</sub>Fe<sub>0,29</sub>Si<sub>1,71</sub>Fe<sub>0,29</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Mg<sub>2,69</sub>Al<sub>0,31</sub>Si<sub>1,69</sub>Al<sub>0,31</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>;

- для схемы (2.41): Mg<sub>3</sub>Si<sub>1,39</sub>Ge<sub>0,61</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Si<sub>1,58</sub>Ge<sub>0,42</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.

Таблица 2.3 – Расчётные размеры октаэдрического и тетраэдрического подслоёв в гидросиликатах со структурой хризотила

|   | Mg <sup>2+</sup> | Si <sup>4+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> ∨ı | Fe <sup>3+</sup> IV | Al <sup>3+</sup> VI | Al <sup>3+</sup> IV | Ge <sup>4+</sup> |
|---|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| <i>l<sub>i</sub></i> , нм   | 0,93360          | 0,91168          | 0,92670          | 0,85344             | 1,00787             | 0,85806             | 1,0046              | 0,98360          |
| COD ID  | 1531171          | 1526860          | 9011314          | 9003076             | 2300616             | 1200016             | 2300616             | 9007477          |
| ссылка  | [126]            | [390]            | [329]            | [286]               | [366]               | [339]               | [187]               | [363]            |
| Примечание – Символами VI и IV отмечены октаэдрические и тетраэдрические позиции, |                  |                  |                  |                     |                     |                     |                     |                  |
| соответственно  |                  |                  |                  |                     |                     |                     |                     |                  |

С целью сравнения всех составов содержание замещающего катиона нормировалось на сумму количеств вещества  $v_i$  катионов в зависимости от схемы замещения

$$x_{\rm c} = \frac{\nu_{Me} + \nu_{Ct}}{\nu_{Mg} + \nu_{Si} + \nu_{Me} + \nu_{Ct}} = \begin{bmatrix} \frac{2x_1}{5 - x_1} \\ 0.8x_2 \\ 0.4x_3 \end{bmatrix}.$$
 (2.46)

На рисунке 2.11 представлены расчётные зависимости  $r_{0,1}$  и  $r_{0,2}$  от  $x_c$ , а вертикальными линиями – имеющиеся экспериментальные данные по замещению катионов магния на катионы железа (данные работы [23] приведены для суммарного содержания Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>).



Рисунок 2.11 – Сравнение расчётных зависимостей (кривые) изменения величины *r*<sub>0</sub> и экспериментальных данных (вертикальные прямые) о морфологии гидросиликатов со структурой хризотила при замещении на Fe<sup>3+</sup>. Серый – данные [157], зелёный – данные [23], красный – пункт 3.4.2, синий – пункт 3.4.3. Обозначения: тр. – нанотрубки и наносвитки, пл. – пластины

Следует отметить в целом удовлетворительное согласие экспериментальных данных, полученных различными исследователями, с расчётными зависимостями. Появление пластин всегда отмечалось несколько раньше достижения условия равенства размеров подслоёв (2.44), что может быть связано как с погрешностями при вычислениях, в том числе, пренебрежением изменением удельной поверхностной энергии при изменении состава, так и с зависимостью фазового и морфологического состава продуктов от параметров гидротермальной обработки и химической предыстории исходной композиции. В случае замещения на Al<sup>3+</sup> (рисунок 2.12) стабилизация пластинчатой морфологии также была отмечена раньше наступления расчётного предела.



Рисунок 2.12 – Сравнение расчётных зависимостей (кривые) изменения величины *r*<sub>0</sub> и экспериментальных данных (вертикальные прямые) о морфологии гидросиликатов со структурой хризотила при замещении на Al<sup>3+</sup>. Серый – пункт 3.4.1. Обозначения: пл. – пластины

При замещении на Ge<sup>4+</sup> (рисунок 2.13), согласно данным работы [311] и пункту 3.4.4, отмечалось наличие смеси тубулярной и пластинчатой фаз (морфологий) даже при сравнительно малых содержаниях Ge<sup>4+</sup>. Следует отметить, что в случае замещения в Ni<sub>3</sub>(Si,Ge)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> предельное содержание германия в нанотубулярных частицах, по данным PCMA [311], оказалось выше расчётного (рисунок 2.13), но, в то же время, ниже теоретической оценки той же работы [311]. Поскольку соотношение катионов определяет кривизну слоя, образование наносвитков и пластин в рамках одного валового состава является свидетельством в пользу перераспределения катионов между частицами различной морфологии. Более подробно этому эффекту посвящены подразделы 2.6 и 3.2.



Рисунок 2.13 – Сравнение расчётных зависимостей (кривые) изменения величины *r*<sub>0</sub> и экспериментальных данных (вертикальные прямые) о морфологии гидросиликатов со структурой хризотила при замещении на Ge<sup>4+</sup>. Синий – пункт 3.4.4, оранжевый – данные [311]. Обозначения: тр. – нанотрубки и наносвитки, пл. – пластины, ∞ – предел нахождения морфологии, мод. – результат моделирования [311]

# 2.5.6 Стабилизация пластинчатой морфологии синтетического галлуазита и его структурных аналогов

В пункте 2.5.5 был рассмотрен случай стабилизации пластинчатой морфологии гидросиликатных слоёв со структурой хризотила при нивелировании размерного несоответствия. Дальнейшее увеличение концентрации замещающих катионов, в теории, должно было бы привести к инверсии направления сворачивания (рисунок 2.3 и пункт 2.5.1). На практике, однако, этого не происходит, по крайней мере, при попытке синтеза в лабораторных условиях, а вместо этого наблюдается также формирование пластинчатых частиц – структурных аналогов галлуазита и хризотила. В данном пункте энергетическая теория была использована для определения энергетически предпочтительной морфологии слоёв со структурой хризотила и галлуазита различных размеров [233].

Согласно рассмотренной ранее схемы (см. рисунок 1.21.б), возможные варианты направления действия различных компонент энергии. Силы, возникающие из-

87

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 до сих пор второстепенное значение, например, удельная поверхностная энергия торцов.

В таблице 2.4 приведены основные значения параметров энергетической модели. В качестве  $\sigma_{out}$  и  $\sigma_{in}$  для октаэдрических подслоёв были выбраны значения для (0001) поверхности Mg(OH)<sub>2</sub> [128] и (002) поверхности Al(OH)<sub>3</sub> [156], в то время как для определения  $\sigma$  тетраэдрического подслоя использовалась (111) поверхность  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> [352]. Энергетический эффект сворачивания и образования многослойной пластины определялись в диапазоне  $\sigma_e$  от 0,5 до 3 Дж/м<sup>2</sup>, при этом предполагалось равенство  $\sigma_e = \sigma_1 = \sigma_2$ . Длина  $L_1$  варьировалась в диапазоне от 0,01 до 2 мкм, а  $L_2$  фиксировалась на 1 мкм.

| Параметр                      | Хризотил | Галлуазит | Источник              |
|-------------------------------|----------|-----------|-----------------------|
| <i>r</i> <sub>0</sub> , нм    | 8,8      | 3,3       | пункт 2.5.1           |
| <i>h</i> , нм                 | C        | ),4       | [231, 232, 269, 335]  |
| <i>t</i> , нм                 | C        | ),3       |                       |
| <i>Ү</i> , ГПа                | 3        | 00        | [177, 250, 266]       |
| μ                             | C        | ),2       | [132]                 |
| $\sigma_{ m out}$ , Дж/м $^2$ | 0,05     | 1,51      |                       |
| $\sigma_{ m in}$ , Дж/м $^2$  | 1,51     | 0,22      | [128, 156, 352]       |
| $\sigma_{ m e}$ , Дж/м $^2$   | 0,5–3,0  |           |                       |
| <i>u</i> <sub>a</sub> , Дж/м² | 0,11     |           | [401], формула (2.18) |
| $ ho$ , г/см $^3$             | 2,5      |           | [425]                 |
| М, г/моль                     | 277      | 258       | -                     |

Таблица 2.4 – Параметры энергетической модели для слоёв со структурами хризотила и галлуазита

На рисунке 2.14 приведены зависимости предпочитаемых параметров сечения (внутреннего и внешнего радиусов), а также положения энергетического минимума от длины  $L_1$ . В результате конкуренции между  $E_s$  и  $\Sigma$  за направление сворачивания (поскольку слой стремится уменьшить площадь поверхности с бо́льшим

значением *σ*) энергетический минимум галлуазита оказывается гораздо более широким. Размерные параметры наносвитка галлуазита (внутренний радиус 3,2 нм, внешний радиус 17,5 нм) также оказались более чем в 2 раза больше, чем для наносвитка хризотила (1,9 и 6,6 нм, соответственно).



Рисунок 2.14 – Зависимости предпочитаемых параметров сечения (внутреннего и внешнего радиусов), а также положения энергетического минимума от длины спирали *L*<sub>1</sub> для слоёв со структурами а) хризотила; б) галлуазита [233]

Энергетические эффекты сворачивания  $\Delta E_{/}^{@}$  (формула (2.2)) и образования многослойной пластины  $\Delta E_{/}^{=}$  (формула (2.3)) сравниваются на рисунке 2.15. Анализ расчётных зависимостей показал, что величина  $\sigma_{e}$  (в данном приближении) не влияла на  $\Delta E_{/}^{@}$ , но существенно изменяла величину  $\Delta E_{/}^{=}$ . Уменьшение  $\sigma_{e}$  фактически способствовало увеличению толщины пластины, в результате чего эффект  $\Delta E_{/}^{=}$  увеличивался за счёт вклада энергии межслоевого взаимодействия. Из-за отсутствия в формуле (2.3) изменения упругой энергии на зависимости  $\Delta E_{/}^{=}(L_{1})$  отсутствовал энергетический минимум, и пластинчатая морфология оказывалась менее предпочтительной по сравнению с морфологией наносвитка практически во всём диапазоне размеров. Однако, в случае галлуазита разница энергий между плоским и свёрнутым состоянием слоя оказалась сравнительно небольшой. Кроме того, для данного слоя была обнаружена область размеров, в которой при определённом условии, а именно, низкой  $\sigma_{e}$  (рисунок 2.15), пластинчатая морфология  $E_{s}$  и  $\Sigma$  в слое хризотила такого эффекта не наблюдалось во всём исследуемом диапазоне  $\sigma_{e}$ .



Рисунок 2.15 – Энергетические эффекты сворачивания и образования многослойной пластины (зелёным цветом обозначены разностные кривые) гидросиликатными слоями со структурами хризотила и галлуазита при различных значениях  $\sigma_{\rm e}$ 

### [233]

На рисунке 2.16 представлены зависимости энергетических эффектов для случая слоя галлуазита при  $\sigma_e = 0,5 \text{ Дж/м}^2$  и  $L_1$  от 20 до 100 нм. Энергетический выигрыш на ранних этапах роста возникает за счёт энергии межслоевого взаимодействия, которая для изогнутого состояния ещё равна нулю. При увеличении размеров слоя свёрнутая морфология становится энергетически выгоднее, однако, для перехода в неё частице потребовалась бы либо перекристаллизация на уже сформировавшуюся тубулярную частицу, либо эксфолиация внешнего слоя [66]. В последнем случае потребовалось бы преодолеть межслоевое взаимодействие, превосходящее, по всей видимости, упругую энергию по величине. Например, при  $L_1 = 100$  нм свёрнутое состояние слоя является более энергетически выгодным (рисунок 2.16). Однако, отслаиваться должен был бы слой длиной  $L_1/p = 20$  нм, для которого было бы более энергетически выгодно уже существование в виде пластины. Таким образом, если пластинчатые частицы были сформированы, то для них, вероятно, уже не остаётся каких-либо вариантов для перекристаллизации в тубулярные, несмотря на наличие упругой энергии.

90



Рисунок 2.16 – Энергетические эффекты сворачивания и образования многослойной пластины гидросиликатными слоями со структурой галлуазита при различных значениях *L*<sub>1</sub> и *σ*<sub>e</sub> = 0,5 Дж/м<sup>2</sup> [233]

Рассматривая полученные расчётные закономерности в свете отмеченных затруднений с синтезом нанотубулярного галлуазита и других слоёв с галлуазитоподобным направлением сворачивания следует отметить, что гидроксилирование поверхности на этапе приготовления исходной композиции и при её гидротермальной обработке может являться причиной уменьшения  $\sigma_e$  до критических значений. Для преодоления обозначенной проблемы и получения свёрнутых слоёв галлуазита могут быть предложены следующие физико-химические подходы:

- Увеличение размерного несоответствия путём замещения алюминия и кремния на соответствующие катионы. Отчасти такой подход был реализован в работе [405];

- Увеличение σ<sub>i</sub> путём дегидроксилирования поверхностей путём термической обработки исходной композиции. В частности, это должно также нивелировать различие σ на противоположных сторонах слоя, что снизило бы вклад поверхностной энергии в конкуренцию за направление сворачивания. Подход с термической обработкой показал определённую эффективность в работе [47];

91

- Влияние на *σ<sub>i</sub>* в процессе гидротермальной обработки путём варьирования состава гидротермальной среды, в том числе, проведение обработки в таких сольвотермальных условиях, которые ограничивали бы возможность формирования OH-групп;

- Использование в процессе гидротермальной обработки «затравок» наносвитков для облегчения перекристаллизации образующихся пластинчатых частиц;

- Варьирование химической предыстории исходной композиции (создание специального распределения частиц по размерам).

# 2.6 Пространственное распределение катионов по наносвитку переменного состава

## 2.6.1 Изменение концентрации замещающих друг друга катионов в коническом сегменте

Данный пункт посвящён оценке возможности возникновения распределения замещающих друг друга катионов Mg<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> в нанотрубках конической морфологии [229]. Основной предпосылкой данного исследования послужил факт резкого (от 3 до 10 раз) увеличения содержания наносвитков состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> конической морфологии в продуктах гидротермальной обработки по сравнению с Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [32]. На рисунке 2.17 представлены 4 рассматриваемые морфологии: плоский гидросиликатный слой, цилиндрическая нанотрубка и коническая нанотрубка с равномерным распределением катионов Mg<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> по длине, а также коническая нанотрубка того же размера с некоторым заданным распределением вдоль длины боковой поверхности конуса *L*<sup><</sup>. Вид распределения был ограничен условием постоянства состава

$$\frac{\int_0^{L^{<}} \mathrm{d}l(x(l) - \bar{x}) \left(\frac{r^{<}}{\sin(2\alpha/2)} + l\right) \tan(2\alpha/2)}{\int_0^{L^{<}} \mathrm{d}l \left(\frac{r^{<}}{\sin(2\alpha/2)} + l\right) \tan(2\alpha/2)} = 0, \qquad (2.47)$$

где *x* – среднее мольное содержание замещающего катиона (никеля) при отсутствии распределения (отнесённое к сумме количеств магния и ни-келя).

Предполагалось линейное изменение содержания вдоль длины боковой поверхности конуса

$$x(l) = a_0 + a_1 l \,. \tag{2.48}$$

Следует отметить, что параметры  $a_0$  и  $a_1$  являются взаимозависимыми вследствие существования условия (2.47). Общий алгоритм расчёта заключался в определении энергетического эффекта образования одностенной нанотрубки конечной массы по уравнениям (2.8) и (2.13) и его сравнение с эффектом образования конической нанотрубки той же массы без распределения (формулы (2.9) и (2.14)) или с распределением катионов (формула (2.20)). В первом приближении можно считать, что возникновение распределения сказывается, в основном, только на упругой энергии, а изменение поверхностной энергии пренебрежимо мало́. Помимо этого, предполагалось, что структурные параметры, помимо  $r_0$ , не зависят от вида распределения, в связи с чем они могут быть вынесены за знак интеграла в формуле (2.20). В таблице 2.5 приведены основные значения параметров энергетической модели, использованных при расчёте конического сегмента.



Рисунок 2.17 – Рассматриваемые модели морфологии [229]

На рисунке 2.18.а приведён энергетический эффект образования одностенной нанотрубки состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. На кривой присутствует энергетический минимум с параметрами  $\Delta E_{0}^{\circ} = -2,5$  кДж/моль, r = 14,6 нм и  $L_{2} = 909$  нм. Расчёт энергетического эффекта  $\Delta E_{0}^{\circ}$  образования конической нанотрубки из цилиндрической с данными параметрами показал (рисунок 2.18.b), что такая морфология при любых значениях параметров  $r^{<}$  и  $2\alpha$  является менее энергетически предпочтительной. Этот результат коррелирует с данными ряда работ [20, 22, 23, 27, 106, 205, 245, 313], в которых при увеличении времени гидротермальной обработки в продуктах наблюдались в основном цилиндрические, а не конические, нанотрубки и наносвитки. В то же время, энергетические различия между цилиндрическими нанотрубками и коническими с малым углом раствора конуса ( $2\alpha < 5^{\circ}$ ) оказались достаточно малы, то есть, по отношению к плоскому слою, энергетический эффект образования конической нанотрубки  $\Delta E_{1}^{<}$  близок по величине к  $\Delta E_{1}^{\circ}$ .

| Параметр  | $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ | Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | Источник        |  |  |
|---|---------------------|--|-----------------|--|--|
| <i>т</i> , г  | 10-                 | 16   | _               |  |  |
| <i>r</i> <sub>0</sub> , нм  | 8,8                 | 15   | пункт 2.5.1     |  |  |
| <i>h</i> , нм   | 0,4                 | Ļ  | [231 232 335]   |  |  |
| t, нм   | 0,3                 | 3  | [231, 232, 333] |  |  |
| <i>Ү</i> , ГПа  | 300                 | )  | [266]           |  |  |
| μ   | 0,2                 |  | [132]           |  |  |
| $\sigma_{ m out}$ , Дж/м $^2$   | 0,6                 | 6  |                 |  |  |
| σ <sub>in</sub> , Дж/м²   | 0,4                 | ļ  | [149, 352, 376] |  |  |
| $\sigma_{ m e}$ , Дж/м $^2$   | 1,2                 | 2  |                 |  |  |
| $ ho$ , г/см $^3$   | 2,5                 | 3,5  | [228]           |  |  |
| М, г/моль   | 277,1               | 380,3  | -               |  |  |
| Примечание – расчёт производился для состава $Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si_2O_5(OH)_4$ ( $\bar{x}$ = 0,5) в |                     |  |                 |  |  |
| приближении правила Вегарда.  |                     |  |                 |  |  |

Таблица 2.5 – Параметры энергетической модели, использованные в расчётах



Рисунок 2.18 – а) Энергетический эффект образования одностенной нанотрубки состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила; b) энергетический эффект образования конической нанотрубки из цилиндрической в зависимости от величины  $r^{<}$  и угла конуса [229]

На рисунке 2.19 показаны результаты расчёта энергетического эффекта от образования распределения катионов ( $\Delta E_{<}^{<g}$ ) в конической нанотрубке по образующей конуса с углом  $2\alpha = 5^{\circ}$ . На вставке приведены формы профиля концентрации при различном значении параметра  $a_0$  в зависимости от нормированной длины. В случае  $a_0 < 0.5$  катион с бо́льшим ионным радиусом (Mg<sup>2+</sup>) концентрировался в области трубки с меньшим радиусом кривизны. При  $a_0 = 0.5$  распределение катионов отсутствовало, а при  $a_0 > 0.5$  моделировалась обратная ситуация. Условие (2.47) сохранения постоянства состава в данном случае можно интерпретировать как равенство площадей треугольников над и под прямой  $\bar{x}$  ( $a_0 = 0.5$ ).

Проведённый расчёт подтвердил, что возникновение распределения катионов по длине слоя понижает общую энергию конической нанотрубки. По величине это понижение практически уравнивает эффекты Δ*E*<sup>o</sup><sub>/</sub> и Δ*E*<sup><g</sup>, что является залогом долговременной морфологической устойчивости частиц с конической морфологией в гидротермальных условиях [32]. Наоборот, возникновение «обратного» распределения делает частицу с конической морфологией менее энергетически предпочтительной.



Рисунок 2.19 – Энергетический эффект от образования распределения катионов в конической нанотрубке общего состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по образующей конуса с углом 2*α* = 5°. На вставке приведено изменение мольного содержания катионов никеля по образующей [229]



Рисунок 2.20 – Зависимости энергетического эффекта образования распределения от а,б) угла конуса; в) содержания никеля на меньшем из концов конуса [229]

На рисунке 2.20 приведены зависимости энергетического эффекта  $\Delta E_{<}^{<g}$  образования распределения при различных соотношениях параметров  $2\alpha$  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  $r^{<}$ ). В заключение к данному расчёту следует отметить, что он применим и для других вариантов замещения после внесения соответствующих корректировок в

96

структурные параметры, в первую очередь, в величину *r*<sub>0</sub> (см. рисунок 2.3 в пункте 2.5.1). Далее, хотя в данном расчёте были рассмотрены одностенные конические нанотрубки, но их 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.

### 2.6.2 Изменение концентрации замещающих друг друга катионов по спирали цилиндрического свитка

Аналогичным образом может быть осуществлена дополнительная минимизация упругой энергии в многостенном наносвитке за счёт распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны. Условие постоянства состава при этом записывалось в полярных координатах как

$$\frac{\int_0^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi(x(\varphi) - \bar{x})\sqrt{f^2 + r^2(\varphi)}}{\int_0^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi\sqrt{f^2 + r^2(\varphi)}} = 0.$$
(2.49)

Предполагалось линейное изменение содержания катиона по длине спирали. В полярных координатах, в связи этим, можно записать

$$x(\varphi) = x_{\rm in} + \frac{\bar{x} - x_{\rm in}}{L_1^{@}} \int_0^{\varphi} \mathrm{d}\varphi \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)} , \qquad (2.50)$$

где *x*<sub>in</sub> – мольное содержание катиона в начале спирали.

Сложность использования уравнения (2.50) заключалась в необходимости дальнейшего интегрирования по формуле (2.19). Предполагая  $k_s$  не зависящей от состава формулу (2.19) можно представить в виде

$$E_{\rm s}^{@g} = \frac{k_{\rm s} L_2^{@}}{2} \int_0^{2\pi n} \mathrm{d}\varphi \left(\frac{1}{r_{\rm in} + f\varphi} - \frac{1}{x(\varphi)r_0^* + (1 - x(\varphi))r_0}\right)^2 \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)}, \quad (2.51)$$

Для упрощения интегрирования зависимость (2.50), построенная для каждой длины спирали  $L_1^{@}$ , аппроксимировалась полиномом второй степени

$$x'(\varphi) = x_{\rm in} + a_1 \varphi + a_2 \varphi^2$$
. (2.52)

На рисунке 2.21 в качестве примера приведено соответствие между расчётным профилем  $x(\varphi)$  и его аппроксимацией по уравнению (2.52) для спирали длиной 1 мкм. Расчёт проводился для наносвитков состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ( $\bar{x} = 0,5$ ) с использованием параметров из таблицы 2.6 в диапазоне размеров  $L_1$  от 0,01 до 1 мкм и  $L_2 = 1$  мкм.



Рисунок 2.21 – Аппроксимация результатов расчёта  $x(\varphi)$  (точки, см. уравнение (2.50)) полиномом  $x'(\varphi)$  (сплошная линия, см. уравнение (2.52))

| Параметр  | $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ | Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | Источник                  |  |  |
|---|---------------------|--|---------------------------|--|--|
| <i>r</i> <sub>0</sub> , нм  | 8,8                 | 15   | пункт 2.5.1               |  |  |
| <i>h</i> , нм   | 0                   | ,4   | [231 232 335]             |  |  |
| t, нм   | 0                   | ,3   | [231, 232, 333]           |  |  |
| <i>Ү</i> , ГПа  | 30                  | 00   | [266]                     |  |  |
| μ   | 0                   | ,2   | [132]                     |  |  |
| $\sigma_{ m out}$ , Дж/м²   | 0,                  | 05   |                           |  |  |
| $\sigma_{ m in}$ , Дж/м $^2$  | 1,                  | 51   | [128, 352], подраздел 2.7 |  |  |
| $\sigma_{ m e}$ , Дж/м $^2$   | ŧ                   | 5  |                           |  |  |
| и <sub>а</sub> , Дж/м²  | 0,                  | 11   | [401], формула (2.18)     |  |  |
| $ ho$ , г/см $^3$   | 2,5                 | 3,5  | [228]                     |  |  |
| М, г/моль   | 277,1               | 380,3  | -                         |  |  |
| Примечание – расчёт производился для состава $Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si_2O_5(OH)_4$ ( $\bar{x}$ = 0,5) в |                     |  |                           |  |  |
| приближении аддитивности параметров   |                     |  |                           |  |  |

| <b>T C O O</b>           | -         |                |        |
|--------------------------|-----------|----------------|--------|
| $1 ab \pi u \mu a 2 6 -$ | Параметры | энергетическои | молепи |
| гаоллада 2.0             | Паратотры |                | шодоли |

На рисунке 2.22.а представлены зависимости энергетического эффекта сворачивания и образования распределения катионов по спирали  $\Delta E_{/}^{@g}(L_1)$  при различном значении параметра  $x_{in}$ . Образование распределения привело к дополнительному энергетическому выигрышу, достигающему 500 Дж/моль при  $x_{in} = 0$  и при данных условиях расчёта (таблица 2.6). При этом размерные параметры (положение энергетического минимума) наносвитка с распределением остались практически без изменений. Максимальный эффект от перераспределения ( $\Delta E_{@}^{@g}$ , рисунок 2.22.6), достигался несколько раньше достижения энергетического минимума по форме сечения.

Обращает на себя внимание появление энергетического выигрыша при возникновении обратного распределения ( $x_{in} > 0,5$ ) в области малых  $L_1$ . Данный эффект вызван, по-видимому, в сумме бо́льшим выигрышем от образования внешних областей слоя с  $x \to 0$  по сравнению с проигрышем от образования внутренних областей слоя с  $x \to 1$ .

Экспериментальным подтверждениям существования распределения катионов посвящены подраздел 3.2. Следует отметить, что предпочтение различными катионами различной кривизны открывает возможность для использования наносвитков, обогащённых по одному из компонентов, в качестве «затравок» для наращивания поверх них слоёв, обогащённых по другому компоненту. В итоге такая ситуация должна приводить к возникновению экстремума внешнего диаметра наносвитков переменного состава (см., например, рисунок 4.40 в подразделе 4.7).



Рисунок 2.22 – а) Зависимости энергетического эффекта сворачивания и образования распределения катионов по спирали Δ*E*<sup>@g</sup><sub>/</sub> от её длины. Пунктиром отмечена величина Δ*E*<sup>@</sup><sub>/</sub> при *x*<sub>in</sub> = 0,5 (равномерное распределение); б) Энергетический эффект от образования распределения Δ*E*<sup>@g</sup><sub>@</sub>

## 2.7 Влияние удельных поверхностных энергий на торцах слоя на направление сворачивания

В данном подразделе предполагалось, что внутренние напряжения в слое одинаковы по всем направлениям [hk0] (это предположение может быть оправдано равенством значений  $r_0$ , полученных при расчёте с использованием параметров a и b, см. пункт 2.5.1), а сворачивание в цилиндрический наносвиток происходит таким образом, чтобы минимальными были удельные поверхностные энергии на его торцах [235].

Расчёт величин удельных поверхностных энергий был основан на работе [352] Величина *σ* была принята пропорциональной числу разорванных химических связей, отнесённой к площади поверхности, образованной плоскостью (*hkl*)

$$\sigma_{hkl} = \frac{0.5}{N_A S_{hkl}} \sum_i E_i n_i^{\rm br} , \qquad (2.53)$$

где *S*<sub>*hkl*</sub> – площадь поверхности плоскости (*hkl*), ограниченная периодическими условиями;

*Е*<sub>*i*</sub> – энергия связи *i*-го типа;

*n*<sup>br</sup>- число связей *i*-го типа, пересечённых плоскостью (*hkl*).

Было предположено, что торцевые поверхности формируются только гранями (*hkl*), параллельными оси с. На рисунке 2.23 приведён пример определения площади поверхности  $S_{hk0}$ . В то время как относительное расположение химических связей и плоскостей (010), (100) и (110) воспроизводилось от ячейки к ячейке, плоскость (130) пересекала ячейку тремя уникальными способами, в связи с чем ПЭЯ трёх ячеек должны быть приняты во внимание при расчёте площади  $S_{130}$ . Таким образом, выражение для определения  $S_{hk0}$  может быть записано следующим образом

$$S_{hk0} = \sqrt{(hb)^2 + (ka)^2} \cdot c \cdot \sin\beta$$
, (2.54)

где  $a, b, c, u \beta - \Pi \Im Я$ , при этом  $\sin \beta \approx 1$ .

При расчёте принимались во внимание только Mg–O (*E*<sub>Mg-O</sub> = 401(13) кДж/моль [129]) и Si–O (*E*<sub>Si-O</sub> = 444(18) кДж/моль [352]) связи. Некоторые из (*hk*0) плоскостей могли пересекать также и водородные связи, однако, их расчётная энергия (5,2 кДж/моль [233]) была почти на два порядка меньше, в связи с чем данные связи не учитывались. Предполагалось, что торцы

В качестве обобщённой координаты для сравнения величин  $\sigma_{hk0}$  использовался угол между плоскостями (100) и (*hk*0)

$$\varphi_{100\wedge hk0} = \begin{bmatrix} \frac{180}{\pi} \arccos\left(\frac{b}{\sqrt{(hb)^2 + (ka)^2}}\right) & h = \pm 1, k \ge 1\\ 90 - \frac{180}{\pi} \arccos\left(\frac{b}{\sqrt{(hb)^2 + (ka)^2}}\right) & h > 1, k = \pm 1 \end{bmatrix}$$
(2.55)

Для моделирования энергетического эффекта сворачивания выбирались пары плоскостей с величинами  $\sigma_{hk0}/\sigma_{h'k'0}$ , удовлетворяющими условию квазиорто-гональности

$$\varphi_{100\wedge hk0} + \varphi_{100\wedge h'k'0} = 90 \pm 3^{\circ}, \qquad (2.56)$$

где индексы Миллера *h*′ либо *k*′ должны быть отрицательными.



Рисунок 2.23 – Определение площади поверхности плоскости S<sub>hk0</sub> [235]

Полученные значения подставлялись в уравнение (2.10) (см. пункт 2.3.1) для расчёта поверхностной энергии в виде  $\sigma_{hk0} = \sigma_1$  и  $\sigma_{h'k'0} = \sigma_2$ . Для плоского слоя была принята величина удельной поверхностной энергии на торцах, равная 5,5 Дж/м<sup>2</sup>. Остальные необходимые параметры были взяты из таблицы 2.6. На рисунке 2.24 приведены результаты вычисления  $\sigma_{hk0}$  в зависимости от  $\varphi_{100\wedge hk0}$ . На обоих ветвях (с положительными и отрицательными *hk0*) можно выделить несколько энергетических минимумов, относительно глубоких для положительных *hk*0. Минимальные значения  $\sigma_{hk0}$  были получены для индексов 510, 110, 130, 1100 и для 410, 120, 1100. Поведение обоих ветвей было схоже друг с другом при углах

 $\varphi_{100\wedge hk0}$  близких к 0 и 90°, в то время как в других областях они вели себя противоположным образом. Следует отметить, что величины  $\sigma_{100}$  и  $\sigma_{010}$  оказались одними из самых больших. В связи с необходимостью выбора пары  $\sigma_{hk0}/\sigma_{h'k'0}$  эта особенность делает менее энергетически выгодным торцевые поверхности на основе плоскостей (100) и (010).



Рисунок 2.24 – Величины удельных поверхностных энергий плоскостей *hk*0 в зависимости от угла с плоскостью 100 [235]

На рисунке 2.25.а показаны форма и положение энергетических минимумов слоёв с торцевыми поверхностями, сформированными различными парами плоскостей *hk0/h'k'*0. В зависимости от значений *h* и *k* энергетический эффект может отличаться примерно на 400 Дж/моль. Форма сечения, соответствующая минимуму энергии, при этом практически не изменяется (рисунок 2.25.b), а наибольшее изменение (до 200 нм) происходило с длиной наносвитка. Данный результат говорит о том, что наносвитки с различным направлением сворачивания могут быть морфологически неотличимы друг от друга, например, при проведении ПЭМ-исследования. На рисунке 2.26 приведены максимальные энергетические эффекты сворачивания прямоугольных слоёв с различными торцевыми поверхностями. Расчёт позволил выявить несколько энергетических минимумов с наиболее глубоким из них, соответствующим паре 230/120. Слева и справа относительно этого минимума

зависимость  $\Delta E_{/}^{@}(\varphi_{100\wedge hk0})$  практически симметрична. Интересно, что направления [100] и [010], обсуждаемые в литературе как наиболее вероятные направления сворачивания, не являются таковыми (в приближении прямоугольного слоя). Вместо этого слою существенно энергетически выгоднее свернуться под некоторым углом (например,  $\varphi_{100\wedge hk0} = 10^{\circ}$ ) к этим направлениям, в приближении цилиндрического свитка.







Рисунок 2.26 – Зависимость величины энергетического эффекта сворачивания от *hk*0/*h*′*k*′0 индексов торцевых поверхностей [235]

В заключение следует отметить, что если цилиндрическое приближение не выполняется, а сворачивание происходит только вдоль направления [100] или [010], то это должно сказаться на морфологии наносвитка в виде формирования нисходящей спирали на его боковой поверхности (см. рисунок 4.41 в подразделе 4.7). С точки зрения механических свойств (подраздел 4.7), сворачивание под углом может привести к нарушению формирования регулярной сетки водородных связей между подслоями, что скажется на возможности их смещения друг относительно друга в процессе деформации. По результатам проведённого порошкового рентгеновского эксперимента (подраздел 3.1), сворачивание под углом может привести к увеличению размеров области когерентного рассеяния (ОКР) в направлениях, отличных от [100] или [010].

### 2.8 Дополнительные следствия энергетической теории

#### 2.8.1 Полигональный серпентин

Полигональный серпентин получил своё название благодаря форме сечения, состоящего из 15–30 пластинчатых секторов, часто – с нанотубулярным ядром (рисунок 2.27). С помощью энергетического моделирования в пункте 2.5.2 было показано существование энергетического минимума для многостенного наносвитка, дальнейшее увеличение диаметра которого было бы энергетически невыгодным. Преодоление этого минимума возможно как за счёт кинетического фактора благодаря большей доступности боковой поверхности для осаждения из гидротермального флюида по сравнению с торцевой поверхностью, так и за счёт рассмотренного в пункте 2.6.2 перераспределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны. В указанном пункте рассматривался случай замещения Mg<sup>2+</sup> на Ni<sup>2+</sup>; аналогичные варианты замещений на Fe<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>, как было показано в пункте 2.5.5, при относительно малых содержаниях приводят к стабилизации пластинчатой морфологии. Таким образом, частицы пластинчатой морфологии могут формироваться при концентрации примеси во внешней области наносвитка, но не как отдельные пластины, а как неотъемлемые части наносвитка с сохранением его в качестве ядра.

Устойчивость полигонального серпентина может достигаться и за счёт особенности строения. В схеме из работы [144], приведённой на рисунке 2.27, показано вращение элементарной ячейки при переходе от сектора к сектору полигонального серпентина. Направление изгиба при этом также претерпевает вращение, компенсируя, таким образом, изгиб соседнего сектора. В непрерывном варианте подобная схема компенсации реализована в минерале антигорите [144], слои которого приобретают волнистую морфологию. Следует отметить, однако, что представление о таком строении секторов (рисунок 2.27) не получило распространения в других работах, посвящённых полигональному серпентину.



Рисунок 2.27 – Электронные микрофотографии и схематическое представление структуры сечения полигонального серпентина по данным [144]

#### 2.8.2 Сосуществование наносвитков и изогнутых пластин

На рисунке 2.28.а приведены ПЭМ микрофотографии наносвитков и изогнутых пластин состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, хотя данная особенность характерна и для других гидросиликатов. В рамках работы проводилась гидротермальная обработка данного состава вплоть до 1 месяца при 350 °C, при этом изогнутые пластины полностью не исчезали, что говорит об их высокой устойчивости к перекристаллизации. Частично такая устойчивость может быть объяснена в рамках зависимости энергетического эффекта сворачивания от числа витков  $\Delta E_{/}^{@}(n)$  (рисунок 2.28.б). По мере увеличения длины спирали на зависимости проявлялись два энергетических минимума, один из которых соответствует изогнутой пластине (n < 1), а другой – наносвитку. Увеличивающийся энергетический эффект второго минимума достигается в основном за счёт увеличения энергии межслоевого взаимодействия. Образование многослойной пластины также привело бы к существенному углублению минимума за счёт межслоевого взаимодействия.



Рисунок 2.28 – а) ПЭМ микрофотография наносвитков Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила вместе с изогнутыми пластинами; б) зависимость энергетического эффекта сворачивания от числа витков при малых длинах гидросиликатного слоя

#### 107

## 2.8.3 Возможность управления морфологией гидросиликатных наносвитков на основе элементов с переменной степенью окисления

На рисунке 2.29 приведены полученные ранее (см. пункт 2.5.1) значения  $r_0$  гидросиликатов на основе элементов с переменной степенью окисления: Co<sup>2+/3+</sup> и Fe<sup>2+/3+</sup>. Изменение степени окисления должно приводить к изменению эффективного ионного радиуса и, как следствие, размерного несоответствия между подслоями. Есть основания полагать, что таким образом можно было бы повлиять на морфологию наносвитков, например, развернуть их в окислительных условиях. Однако, этому процессу будут препятствовать как силы межслоевого взаимодействия, так и стремление образовать новую оксидную фазу на основе катиона с изменившейся степенью окисления.



Рисунок 2.29 – Различные значения *r*<sub>0</sub> гидросиликатов со структурами хризотила и галлуазита на основе катионов с переменной степенью окисления
## 2.8.4 Термодинамическое моделирование распределения катионов в наносвитках по спиральной оси

В разделе 2 были рассмотрены два основных процесса – изменения морфологии под действием внутренних напряжений и распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны. Для каждого из них, в соответствии с [43], можно записать уравнения изменения энергии Гиббса

$$\Delta G^{@} = \Delta H^{@} - T \Delta S^{@} ,$$
  

$$\Delta G^{M} = \Delta H^{M} - T \Delta S^{M} ,$$
(2.57)

где Δ*H*<sup>@</sup>и Δ*H*<sup>M</sup> – изменение энтальпии сворачивания и смешения, соответственно;

 $\Delta S^{@}$  и  $\Delta S^{M}$  – изменение энтропии при сворачивании и смешении, соответственно;

*Т* – температура.

Можно показать, что изменение энтальпии при сворачивании примерно равно рассчитанному выше энергетическому эффекту сворачивания  $\Delta H^@ \approx \Delta E_/^@$  (см. уравнение (2.2)). В силу предположения о постоянстве количества вещества (уравнение (2.4) изменение объёма можно принять стремящимся к нулю. Расчётный энергетический эффект сворачивания слоя состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила составляет около 40 кДж/моль или 150 Дж/г (см., например, рисунок 2.14). В работах [68, 69] тепловой эффект трансформации исходных композиций в нанотубулярный Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> исследовался с помощью калориметра Кальве. Интегрирование кривой тепловыделения в интервале температур от 190 до 260 °C – в области интенсивного, по данным работы [68] образования нанотрубок – дало оценку теплового эффекта 170 Дж/г, что хорошо коррелирует с величиной эффекта, рассчитанной в рамках энергетической теории.

Затруднительно дать оценку величины изменения энтропии при сворачивании. На качественном уровне можно предположить, что сворачивание должно приводить к увеличению энтропии за счёт возникновения большого количества неэквивалентных состояний слоя переменной кривизны. Основными вопросами, однако, остаются степень различимости соседних состояний (поскольку кривизна может быть мала для существенных изменений в структурном состоянии ионов) и то, каким образом будет осуществлена возможность их перестановки.

Распределение катионов по слою переменной кривизны можно рассматривать как процесс смешения. Для случая изовалентного замещения, например, Mg<sup>2+</sup> на Ni<sup>2+</sup>, в соответствии с теорией Урусова [63] можно записать для энтальпии смешения

$$\Delta H^{\rm M} = x(1-x)c_{\rm U}\zeta_{\rm p}w_{\rm n} \left[\frac{d_{\rm Mg-O} - d_{\rm Ni-O}}{xd_{\rm Ni-O} + (1-x)d_{\rm Mg-O}}\right]^2, \qquad (2.58)$$

где *х* – мольная доля никеля;

*c*<sub>U</sub> = 104,6 кДж/моль – константа, зависящая от класса соединения;

ζ<sub>p</sub> – параметр, зависящий от числа атомов и зарядов ионов компонентов;

*w*<sub>n</sub> – координационное число;

 $d_{\rm Mg-O}$  и  $d_{\rm Ni-O}$  – длины связей Mg–O и Ni–O, соответственно.

Длины связей ( $d_{Mg-O} = 0,207$  нм,  $d_{Ni-O} = 0,210$  нм) определялись как сумма эффективных ионных радиусов катиона металла и аниона кислорода, определённых в работе [350]. Параметр  $\zeta_p$  сложного соединения оценивался как сумма параметров простых оксидов, составляющих это соединение

$$\zeta_{\rm p} = \sum_{i} n_{{\rm a},i} z_i^+ z_i^- \,, \tag{2.59}$$

где  $n_{a,i}$  – число атомов в *i*-м простом оксиде;

 $z_i^+$  – заряд катиона в *i*-м простом оксиде;

 $z_i^-$  – заряд аниона в *i*-м простом оксиде.

Соединение Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> может быть разложено на 3MgO, 2SiO<sub>2</sub> и 2H<sub>2</sub>O, с параметром  $\zeta_p$  = 84, сравнительно высоким ввиду сложности химической формулы. Поскольку теория изоморфной смесимости разрабатывалась для более простых соединений, а также поскольку пределы изоморфной смесимости при понижении мерности (от каркасных структур к слоистым и далее) возрастают [76], используемая величина  $\zeta_p$  может быть завышена. В связи с этим расчёт  $\zeta_p$  проводился также для случая изоморфизма в октаэдрическом подслое вида Mg(OH)<sub>2</sub> и параметром  $\zeta_p$  = 14. В качестве промежуточного варианта рассматривался также силикатный каркас (3MgO и 2SiO<sub>2</sub>) с  $\zeta_p$  = 72.

Энтропия смешения оценивалась в приближении идеального раствора

$$\Delta S^{\rm M} = -R(x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x)), \qquad (2.60)$$

где *R* – универсальная газовая постоянная.

Предполагая существование некоторого распределения катионов по спирали *x*(*φ*) (см. формулу (2.50)), энтальпию смешения можно определить интегрированием по угловой координате

$$\Delta H_{\rm g}^{\rm M} = \frac{1}{2\pi n} \int_{0}^{2\pi n} x(\varphi) (1 - x(\varphi)) c_{\rm U} \zeta_{\rm p} w_{\rm n} \left[ \frac{d_{\rm Mg-0} - d_{\rm Ni-0}}{x(\varphi) d_{\rm Ni-0} + (1 - x(\varphi)) d_{\rm Mg-0}} \right]^2 \mathrm{d}\varphi \,. \tag{2.61}$$

Соответственно, энтропия смешения при наличии распределения

$$\Delta S_{\rm g}^{\rm M} = -\frac{R}{2\pi n} \int_{0}^{2\pi n} \left( x(\varphi) \cdot \ln(x(\varphi)) + (1 - x(\varphi)) \cdot \ln(1 - x(\varphi)) \right) \mathrm{d}\varphi \,. \tag{2.62}$$

Подход к определению вида зависимости  $x(\varphi)$  был аналогичен использованному в пункте 2.6.2. Изменение энергии Гиббса смешения при образовании распределения катионов  $\Delta G_{g}^{M}$  определялось аналогично уравнениям (2.57).

На рисунке 2.30 приведены результаты расчёта функций смешения по уравнениям (2.57)–(2.60) и значении параметра  $\zeta_p$  = 84. При данном значении параметра, согласно расчётам, для системы Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> – Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в температурном интервале от 100 до около 400 °C характерна ограниченная смесимость (несмотря на близость эффективных ионных радиусов катионов Mg<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>). В этом случае образование распределения катионов по спирали наносвитка состава Mg<sub>1.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ( $\bar{x}$  = 0,5) способствовало понижению энергии Гиббса смешения (рисунок 2.31), а величина  $x_{in}$  (мольное содержание катиона в начале спирали) была близка к величине одного из минимумов кривых на рисунке 2.30.в. После исчезновения пределов смесимости при возникновении распределения энергия Гиббса смешения, наоборот, увеличивалась. Сопоставление величины  $\Delta G_g^M$  при 400 °C с результатами расчёта энергетического эффекта образования распределения  $\Delta E_{@}^{@g}$  (около 400 Дж/моль при  $x_{in}$  = 0 и около 200 Дж/моль при  $x_{in}$  = 0,25, см. пункт 2.6.2 и рисунок 2.22) показало, что и при данной температуре образование распределения возможно за счёт выигрыша в упругой энергии.

Понижение параметра  $\zeta_{\rm p}$  до 14 привело к значительному уменьшению расчётной энтальпии смешения и исчезновению пределов смесимости (рисунок 2.32) в рассматриваемом температурном интервале. Возникновение распределения приводило к росту энергии Гиббса смешения (рисунок 2.33) на величину, превосходящую максимальный энергетический эффект  $\Delta E_{@}^{@g}$ . Тем не менее, некоторая возможность для его образования сохранялась: например,  $\Delta G_{g}^{\rm M} \cong \Delta E_{@}^{@g}$  при T = 300 °C,  $\bar{x} = 0.5$  и  $x_{\rm in} = 0.25$ .



Рисунок 2.30 – Результаты расчёта а) энтальпии смешения; б) энтропии смешения; в) энергии Гиббса смешения в соединении (Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ( $\zeta_p$  = 84) при равномерном распределении катионов



Рисунок 2.31 – Результаты расчёта а) энтальпии смешения; б) энтропии смешения; в) энергии Гиббса смешения в соединении (Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ( $\zeta_p$  = 84) при возникновении распределения катионов с долей никеля в начале спирали  $x_{in}$ 



Рисунок 2.32 – Результаты расчёта а) энтальпии смешения; б) энтропии смешения; в) энергии Гиббса смешения в подслое состава Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (ζ<sub>p</sub> = 14) при равномерном распределении катионов



Рисунок 2.33 – Результаты расчёта а) энтальпии смешения; б) энтропии смешения; в) энергии Гиббса смешения в подслое состава Mg<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>(OH)<sub>2</sub> (ζ<sub>p</sub> = 14) при возникновении распределения катионов с долей никеля в начале спирали *x*<sub>in</sub>

113

Таким образом, согласно результатам моделирования, процессы смешения (как и процессы образования твёрдых растворов) ограничивают возможность образования распределения катионов по спирали гидросиликатного наносвитка. В целом, энергетические эффекты  $\Delta G_g^M$  и  $\Delta E_{@}^{@g}$  при T = 200 - 300 °C оказались сопоставимы между собой при величине  $x_{in}$  от 0,1 до 0,2, что коррелирует с данными эксперимента, приведёнными в подразделе 3.2 (в частности на рисунке 3.39).

## 2.8.5 Перенос энергетической теории на другие случаи сворачивания

Уравнения энергетической теории (пункт 2.3.1) могут быть приложены для анализа возможности сворачивания и морфологии получающихся свитков на основе соединений с другими, по сравнению с гидросиликатами, строением и составом. Для этого необходимо, прежде всего, оценить степень применимости основных приближений (см. подраздел 2.2), затем определить причины сворачивания и, наконец, ряд параметров модели (см., например, таблицу 2.4), необходимых для получения численного значения величины энергетического эффекта. Так, в составных слоях, созданных по Принц-технологии [320–322], сворачивание происходит в основном за счёт рассогласования параметров решёток подслоёв. Толщины подслоёв при этом (в отличие от гидросиликатных подслоёв) варьируются от единиц до десятков нм. Приложение данной энергетической теории потребует проведения усреднения величины модуля Юнга для составного слоя, хотя, учитывая частую близость составов подслоёв, разницей в модулях Юнга можно будет пренебречь. Также из-за близости состава и строения величины удельных поверхностных энергий на противоположных сторонах составного слоя могут не играть существенной роли в процессе сворачивания.

Другой разновидностью частиц на основе сворачивающихся слоёв являются микросвитки LaF<sub>3</sub>, полученные на границе водного раствора LaCl<sub>3</sub> и паров HF [179, 180]. Согласно данным СЭМ, слой составлен из большого числа тонких пластин с различной ориентацией: на границе LaF<sub>3</sub>/HF пластины обращены лицевой стороной к парам, в то время на границе LaF<sub>3</sub>/HF пластины торцами. Известно [43], что пластинчатая форма обязана своему существованию значительному различию удельных поверхностных энергий на лицевой и торцевой поверхностях. Таким образом, хотя слой LaF<sub>3</sub>, скорее всего, свободен от размерного несоответствия, его сложное строение предполагает наличие большой  $\Delta \sigma$ , обуславливающей сворачивание.

Наконец, поскольку энергетический эффект может быть получен за счёт межслоевого взаимодействия, теория может быть использована для оценки

114

энергетического барьера сворачивания слоёв, не обладающих размерным несоответствием или различием строения. В качестве примера такого объекта можно привести графеновые наноленты [345, 346], сворачивающиеся вокруг частиц (нанотрубок, шарообразных наночастиц) или под действием внешнего усилия (например, с помощью зонда ACM).

## Заключение раздела 2

Создана энергетическая теория зависимости размерных параметров гидросиликатного наносвитка от его химического состава и кристаллической структуры. Были рассчитаны радиусы кривизны механически ненапряжённых слоёв со структурой имоголита, хризотила и галлуазита в широком диапазоне составов. В результате проведённых расчётов показано, что для некоторых составов с ростом концентрации замещающего катиона реализуется морфологический фазовый переход из наносвитка в пластину.

Была создана модель процесса сворачивания, позволяющая прогнозировать морфологию (свиток, пластина), а также предпочтительные линейные размеры частиц гидросиликатов со структурой хризотила и их аналогов конечной массы в зависимости от состава.

Были определены критические содержания ряда катионов (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>) в гидросиликатных слоях со структурой хризотила, нивелирующие размерное несоответствие между подслоями. Показано, что конкуренция за направление сворачивания способна приводить к стабилизации пластинчатой морфологии гидросиликатов с ненулевой величиной размерного несоответствия между подслоями.

Теоретически предсказан эффект распределения катионов по растущему слою переменной кривизны (спирали многостенного свитка или по длине конического сегмента-нанотрубки) в гидросиликатных наносвитках переменного состава. В рамках теории изоморфной смесимости показано понижение мольной энергии Гиббса смешения (на примере замещения Mg<sup>2+</sup> на Ni<sup>2+</sup>) от существования распределения при характерных для гидротермального синтеза гидросиликатов со структурой хризотила температурах.

Показано влияние удельной поверхностной энергии торцов на формирование наносвитков, свёрнутых под углом к основным кристаллографическим направлениям [100] или [010].