# 3 Синтез, строение и морфология наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила

В первой части раздела проводится исследование гидросиликатных наносвитков состава ( $Mg_{1-x}Ni_x$ )<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> методами порошковой рентгеновской дифракции с целью заполнения пробела в части описания кристаллической структуры промежуточных членов ряда замещений, а также характеризации микронапряжений размеров кристаллитов вдоль различных кристаллографических направлений. Далее для промежуточного члена указанного ряда (x = 0,5) приводится серия экспериментальных данных в пользу существования распределения катионов как между наносвитками различного диаметра, так и в пределах отдельного наносвитка в зависимости от расстояния от оси цилиндра. Третья часть раздела посвящена разработке синтеза гидросиликатных наносвитков на основе Co<sup>2+</sup>, обладающих (согласно результатам моделирования) меньшими размерами по сравнению с наносвитками гидросиликатов на основе  $Mg^{2+}$  со структурой хризотила, но склонных к окислению в гидротермальных условиях. В последней части раздела рассмотрены результаты синтеза гидросиликатов с катионными замещениями, приводящими к исчезновению размерного несоответствия между подслоями.

# 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>

### 3.1.1 Синтез исходных композиций и их гидротермальная обработка

Синтез 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> состоял из двух основных этапов: приготовления исходной композиции и её последующей гидротермальной обработки. На первом этапе навеска аморфного SiO<sub>2</sub> (аэросил марки A-300) массой около 4 г растворяли в течение 24 ч при постоянном перемешивании в 200 мл 1 М водного раствора NaOH. Затем к раствору по каплям добавляли 500 мл водного раствора MgCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> с общей концентрацией катионов около 0,2 моль/л. Соотношение концентраций катионов Mg<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, а также общая концентрация подбирались таким образом, чтобы обеспечить серию составов x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1, а также соотношение ( $v_{Mg} + v_{Ni}$ )/ $v_{Si} = 3/2$ . Соответствующую реакцию осаждения можно записать следующим образом

$$3(1-x)\operatorname{MgCl}_{2} + 3x\operatorname{NiCl}_{2} + 2\operatorname{SiO}_{2} + 6\operatorname{NaOH} \rightarrow$$

$$3\operatorname{Mg}_{1-x}\operatorname{Ni}_{x}\operatorname{O} \cdot 2\operatorname{SiO}_{2} \cdot 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \downarrow + 6\operatorname{NaCl} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \qquad (3.1)$$

Полнота осаждения контролировали визуально путём добавления избытка NaOH, а также с помощью pH-метрии. Полученный осадок отмывали от избытка NaOH и от побочного продукта реакции дистиллированной водой центрифугированием, декантацией и фильтрованием под вакуумом вплоть до достижения нейтрального pH раствора, а также отрицательного результата качественной реакции с AgNO<sub>3</sub>. Очищенный таким образом осадок сушили при 90–105 °C на воздухе, а затем измельчали в агатовой ступке.

От 1 до 2 г исходной композиции помещали в автоклав из нержавеющей стали ёмкостью 400 мл. В качестве гидротермальной среды использовали 160 мл 0,1 М водного раствора NaOH. Автоклав выдерживался при температуре 350 °C и давлении 15–20 МПа в течение 10 ч. Полученный осадок отмывали от NaOH и высушивали при 105 °C на воздухе.

### 3.1.2 Характеризация методами электронной микроскопии

Исследование морфологии агрегатов и элементного состава проводилось на СЭМ FEI Quanta 200 с энергодисперсионным детектором марки EDAX для PCMA. Морфология и распределение частиц по размерам исследовались с помощью ПЭМ Carl Zeiss Libra 200 в светлом поле. Было исследовано около 200 наносвитков для каждого *x*. Средние значения внутреннего и внешнего диаметров, а также длины определялись как средние взвешенные по числу частиц и по их объёмному вкладу. Объём наносвитка определялся в приближении полого цилиндра по формуле

$$V = \frac{\pi (D^2 - d^2)}{4} L_2^{@} .$$
(3.2)

Средний взвешенный внешний диаметр  $\overline{D}$  с учётом объёмного вклада определялся как

$$\overline{D} = \sum_{i} V_{i} D_{i} / \sum_{i} V_{i} .$$
(3.3)

Остальные размерные параметры определялись по аналогии.

#### 3.1.3 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Порошковая рентгеновская дифрактометрия проводилась с помощью дифрактометра D2 PHASER (Bruker AXS, Германия), исполненного в вертикальной  $\theta - \theta$  геометрии Брэгга-Брентано. Излучение генерировалось медным анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15418$  нм), *К* $\beta$  линия поглощалась Ni фильтром. Рентгеновские дифрактограммы были получены в режиме симметричного  $\theta - 2\theta$  сканирования с помощью полупроводникового линейного детектора LYNXEYE (Bruker AXS, Германия) с углом охвата 5°. С целью минимизации текстуры во время исследования образцы вращались вокруг оси держателя.

Для корректировки возможной ошибки определения угла детектором и ошибки, связанной с возможным сдвигом поверхности образца относительно плоскости фокусировки, были проведены измерения образцов, смешанных со стандартом кремния Si640d (NIST, CША). Дифракционные максимумы Si были использованы в качестве внутреннего стандарта для определения указанных ошибок путём определения ПЭЯ стандарта и образцов с помощью программы CelSiz [280]. Затем измерения повторялись для образцов без примеси стандарта Si с учётом данных корректировок.

### 3.1.4 Методики уточнения кристаллической структуры

Полнопрофильный анализ полученных и скорректированные с помощью стандарта рентгеновских дифрактограмм осуществлялся в программе TOPAS по методу Ле Бейля [249] и Ритвельда [333]. Спектр *Кα* излучения медного анода описывался пятью линиями по модели Бергера [98]. Фоновая линия описывалась полиномом Чебышева 7-го порядка с наложенной гиперболической функцией для описания увеличения фоновой линии в области малых углов дифракции. В обоих методах анализа использовалась весовая схема оценки наблюдаемой интенсивности *у*<sub>obs,*i*</sub> в *i*-ой точке дифрактограммы

$$w_i = y_{\text{obs},i}^{-1} \,. \tag{3.4}$$

Степень приближения теоретических дифрактограмм к экспериментальным контролировалось с помощью серии факторов сходимости (*R*-факторов). Так, фактор профиля [255]

$$R_{\rm p} = \sum_{i} \left| y_{\rm obs,i} - y_{\rm calc,i} \right| / \sum_{i} y_{\rm obs,i} , \qquad (3.5)$$

где *y*<sub>calc,*i*</sub> – расчётная интенсивность в *i*-ой точке рентгеновской дифрактограммы.

Взвешенный *R*-фактор профиля:

$$R_{\rm wp} = \sqrt{\sum_{i} w_i (y_{\rm obs,i} - y_{\rm calc,i})^2 / \sum_{i} w_i y_{\rm obs,i}^2} .$$
(3.6)

*R*-фактор профиля с учётом фоновой линии:

$$cR_{\rm p} = \sum_{i} |y_{{\rm obs},i} - y_{{\rm calc},i}| / \sum_{i} |y_{{\rm obs},i} - y_{{\rm bkg},i}|$$
, (3.7)

где  $y_{\mathrm{bkg},i}$  – интенсивность фоновой линии в *i*-ой точке рентгеновской ди-

фрактограммы.

Взвешенный *R*-фактор профиля с учётом фоновой линии:

$$cR_{\rm wp} = \sqrt{\sum_{i} w_i (y_{\rm obs,i} - y_{\rm calc,i})^2 / \sum_{i} w_i (y_{\rm obs,i} - y_{\rm bkg,i})^2} \,.$$
(3.8)

Наконец, *R*-фактор Брэгга, характеризующий адекватность выбранной элементарной ячейки:

$$R_{\rm B} = \sum_{hkl} \left| I_{\rm obs, hkl} - I_{\rm calc, hkl} \right| / \sum_{hkl} I_{\rm obs, hkl} , \qquad (3.9)$$

где *I*<sub>obs,*hkl*</sub> – наблюдаемая интегральная интенсивность дифракционного максимума с индексами *hkl*;

*I*<sub>calc,*hkl*</sub> – расчётная интегральная интенсивность дифракционного максимума с индексами *hkl*.

ПЭЯ, полученные в программе CelSiz, использовались в качестве исходного приближения в методе Ле Бейля. Уточнённые по методу Ле Бейля значения ПЭЯ, а также профильная функция были затем использованы в качестве исходного приближения в методе Ритвельда. Уточнение методом Ритвельда велось в диапазоне углов  $2\theta$  от 5,5 до 110° для 454 независимых рефлексов. В качестве исходного приближения координат атомов (помимо атомов водорода) и изотропных температурных факторов в Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (x = 0) использовались данные работы [151]; для остальных образцов уточнение производилось последовательно по мере роста содержание никеля.

Принимая по внимание возможность существования сильной анизотропии кристаллитов, рентгеновские дифрактограммы исследовались на предмет наличия вклада текстуры (предпочитаемой ориентации кристаллитов). Эффект текстуры, описанный с помощью модели сферических гармоник 8-го порядка [206], позволил снизить  $R_{wp}$  фактор на 3,5 – 4% в зависимости от содержания никеля. Для каждого типа атомов уточнялись изотропные температурные факторы  $B_{iso}^{over}$ . Координаты атомов уточнялись в рамках слабых ограничений, наложенных на межатомные расстояния Si–O (от 1,59 до 1,71 Å) и Me–O (от 1,89 до 2,11 Å). На последнем цикле итерации уточнялись коэффициенты  $p_{Me}$  занятости октаэдрической позиции Mg и Ni. Профили дифракционных максимумов описывались моделью псевдо-Фойгта (pV), модифицированной Томпсоном-Коксом-Гастингсом [386].

#### 3.1.5 Методика анализа микронапряжений

Графики Вильямсона-Холла (WHP) строились для образцов 00NMS (x = 0) и 67NMS (x = 0,67) для оценки вклада микронапряжений независимо от метода Ритвельда. Для определения параметров дифракционных максимумов: положения, интенсивности, полной ширины на половине высоты (ПШПВ), а также типа профиля (pV, лоренцевский (Lor) или гауссов (Gau)), – необходимых для построения WHP, с помощью программы EVA учитывался вклад *К*а2 излучения меди в профиль рентгеновской дифрактограммы. Параметры неперекрывающихся дифракционных максимумов данные были получены непосредственно с помощью программы EVA, однако, большинство из них, напротив, перекрывали друг друга (рисунок 3.1), что затрудняло определение указанных параметров. Для разделения дифракционных максимумов сначала с помощью программы TOPAS экспериментальная дифрактограмма моделировалась С учётом только Kα1 излучения меди ( $\lambda_{K\alpha1}$  = 0,1540598 нм). Полученные в данном приближении ПЭЯ были использованы для расчёта брэгговских углов 20 и теоретических интенсивностей дифракционных максимумов с помощью в программе TOPAS. Далее в расчётных позициях 20 перекрывающиеся и при этом достаточно интенсивные (с относительной интенсивностью более 1%) рефлексы устанавливались вручную и описывались pV профилями. Уточнённые в программе TOPAS параметры дифракционных максимумов (за исключением их положения 2*θ*) затем переносились в программу EVA для дальнейшего уточнения.



Рисунок 3.1 – Части рентгеновских дифрактограмм гидросиликатных 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>, где *x* = 0 (00NMS); 0,33 (33NMS); 0,5 (50NMS); 0,67 (67NMS); 1 (100NMS). Индексами Миллера *hkl* обозначены наиболее интенсивные дифракционные максимумы [254]

Полученные таким образом данные служили исходными для обработки в программе SizeCr [256]. Исходя из среднего для всех дифракционных максимумов соотношения [246], был определён рV тип профиля

$$0,637 < \frac{W}{B} = 0,78(12) < 0,939, \qquad (3.10)$$

где *W* – экспериментальная ПШПВ;

*В* – отношение интегральной интенсивности к интенсивности в максимуме.

В качестве образца для определения инструментального уширения использовалась монокристаллическая подложка (001) SrTiO<sub>3</sub> толщиной 0,5 мм. Для pV профиля, в соответствии с [331], коррекция на инструментальное уширение  $W_{inst}$ записывалась в виде

$$W_{\rm cor} = \sqrt{(W - W_{\rm inst})} \sqrt{W^2 - W_{\rm inst}^2},$$
 (3.11)

где *W*<sub>cor</sub> – скорректированная ПШПВ.

В случае описания дифракционного максимума pV профилем вклад в уширение эффектов, связанных с размерами кристаллита и с микронапряжениями, выражался как [188]

$$W_{\rm cor} = W_{\rm size} + \frac{W_{\rm s}^2}{W_{\rm cor}},\tag{3.12}$$

где *W*<sub>s</sub> – уширение, связанное с микронапряжениями;

*W*<sub>size</sub> – уширение, связанное с размерами кристаллитов.

Уширение, связанное с микронапряжениями, описывалось уравнением Стокса-Вилсона [380]

$$W_{\rm s} = k_{\rm SW}\varepsilon \tan\frac{2\theta}{2} = k_{\rm SW}\frac{|\Delta d_{hkl}|}{d_{hkl}}\tan\frac{2\theta}{2},\qquad(3.13)$$

где k<sub>SW</sub> – коэффициент, равный 4 [372];

*є* – величина микронапряжений;

 $\Delta d_{hkl}$  – отклонение межплоскостного расстояния от равновесного значения;

*d<sub>hkl</sub>* – равновесное значение межплоскостного расстояния.

Уширение, связанное с размерами кристаллитов, описывалось формулой Шеррера [198, 305]:

$$W_{\rm size} = \frac{k_{\rm Sch}\lambda}{D_{\rm XRD}\cos(\theta)},\tag{3.14}$$

где  $k_{\rm Sch}$  – постоянная Шеррера, равная 0,94;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

*D*<sub>XRD</sub> – размер кристаллита.

Таким образом, уравнение (3.12) после преобразования

$$W_{\rm cor}\cos\theta = \frac{k_{\rm Sch}\lambda}{D_{\rm XRD}} + \varepsilon^2 \frac{(k_{\rm SW}\sin\theta)^2}{W_{\rm cor}\cos\theta},$$
(3.15)

позволяет определить среднюю величину  $D_{\rm XRD}$  по пересечению с осью ординат и среднюю величину  $\varepsilon$  по углу наклона аппроксимирующей зависимости в координатах  $W_{\rm cor} \cos \theta = f \left[ \frac{(k_{\rm SW} \sin \theta)^2}{W_{\rm cor} \cos \theta} \right]$ . При этом отрицательный наклон линейной зависимости интерпретировался как отсутствие микронапряжений, а уширение связывалось целиком с вкладом размера кристаллитов.

### 3.1.6 Учёт анизотропии кристаллитов

Учёт анизотропии кристаллитов проводился с целью определить предпочитаемое направление сворачивания гидросиликатных слоёв. Предполагалось, что толщине стенки наносвитка всегда соответствует направление [001], перпендикулярное слою, в то время как наибольший размер области когерентного рассеяния (размер кристаллита) должен наблюдаться вдоль направления, параллельного оси наносвитка. Учёт анизотропии проводился двумя способами.

В первом способе, предполагая логнормальное распределение кристаллитов по размерам и отсутствие вклада микронапряжений, размеры анизотропных кристаллитов определялись с помощью макроса-дополнения, предложенного в работе [146], к методу Ритвельда программы TOPAS. Форма кристаллита задавалась эллиптическим цилиндром с радиусами  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$ , направленными вдоль [100], [010] и [001], соответственно. Размеры кристаллита  $L_{[hkl]}$  (взвешенные по площади поверхности) определялись исходя из значений радиусов отдельно для каждого дифракционного максимума. В качестве начального приближения предполагалась значительная вытянутость кристаллита вдоль [100] (модель Mod = 2) или [010] (модель Mod = 1).

Второй способ заключался в вычислении размеров кристаллитов по каждому направлению в рамках метода фундаментальных параметров (ФП) [120]. При этом распределение кристаллитов по размерам считалось нормальным, а вклад

микронапряжений – отсутствующим. В отличие от первого способа, не делалось каких-либо предположений о форме кристаллита. Изначально использовались все 454 известных рефлекса, теоретически способные дать вклад в формирование рентгеновской дифрактограммы. На последующих этапах отсекались рефлексы с расчётным размером кристаллита меньше стандартного отклонения, а также рефлексы с расчётным размером кристаллита меньее 3 нм. При этом число рефлексов уменьшилось до 45 – 87 в зависимости от образца, что, тем не менее, практически не сказалось на величине  $R_{wp}$  фактора (его увеличение составило от 0,04 до 0,09%). Размеры кристаллитов, по аналогии с подразделом 2.7, представлялись в зависимости от угла с плоскостями (100), (010) и (001), полученными по кристаллографической зоне усреднялись с весом, обратным интенсивности соответствующих дифракционных максимумов (см. формулу (3.4)).

### 3.1.7 Результаты уточнения кристаллической структуры

На рисунках 3.2–3.6 приведены экспериментальные и расчётные (по методу Ритвельда и Ле Бейля) рентгеновские дифрактограммы. Данные рисунки, а также значения *R*-факторов в таблице 3.1 указывают на высокую степень соответствия расчётной и экспериментальной дифрактограмм, в том числе, в плане выбора элементарной ячейки. Относительные координаты атомов, а также изотропные факторы приведены в приложении А.



Рисунок 3.2 – Экспериментальные (*I*<sub>obs</sub>), расчётные (*I*<sub>calc</sub>) и разностные рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные при уточнении по а) методу Ритвельда; b) методу Ле Бейля [254]



Рисунок 3.3 – Экспериментальные (*I*<sub>obs</sub>), расчётные (*I*<sub>calc</sub>) и разностные рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава Mg<sub>2</sub>NiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные при уточнении по а) методу Ритвельда; b) методу Ле Бейля [254]



Рисунок 3.4 – Экспериментальные (*I*<sub>obs</sub>), расчётные (*I*<sub>calc</sub>) и разностные рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные при уточнении по а) методу Ритвельда; b) методу Ле Бейля [254]



Рисунок 3.5 – Экспериментальные (*I*<sub>obs</sub>), расчётные (*I*<sub>calc</sub>) и разностные рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные при уточнении по а) методу Ритвельда; b) методу Ле Бейля [254]



Рисунок 3.6– Экспериментальные (*I*<sub>obs</sub>), расчётные (*I*<sub>calc</sub>) и разностные рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные при уточнении по а) методу Ритвельда; b) методу Ле Бейля [254]

Таблица 3.1 – Факторы сходимости, полученные в результате уточнения кристаллической структуры

	Уточнение	е методом F	итвельда	Уточнение методом ФП		
Образец	$R_{\rm wp}$ , %	$cR_{wp}$ , %	<i>R</i> <sub>B</sub> , %	$R_{\rm wp}$ , %	$cR_{ m wp}$ ,%	$\frac{D_{\text{XRD}}}{\sigma(D_{\text{XRD}})}a$
(x)	<i>R</i> <sub>p</sub> , %	<i>cR</i> <sub>p</sub> (%)		<i>R</i> <sub>p</sub> , %	<i>cR</i> <sub>p</sub> , %	۵ (D <sub>XRD</sub> ) N <sub>refl</sub> <sup>б</sup>
0NMS-L	23,3 <sup>e</sup>	_s	_	_	_	_
[151]	18,0 <sup>ø</sup>	_	-	-	_	_
00NMS	10,32	20,07	4,32	3,06	5,50	4,8
(x = 0)	7,59	18,51		1,84	4,03	87
33NMS	2,99	14,28	1,47	1,15	5,10	10,3
(x = 0,33)	2,06	16,88		0,68	4,92	71
50NMS	2,38	12,23	0,80	1,04	4,88	4,5
(x = 0,5)	1,63	13,27		0,60	4,39	46
67NMS	2,67	15,66	1,52	1,18	6,84	4,6
(x = 0,67)	1,84	18,05		0,64	6,19	68
100NMS	2,25	11,78	0,46	1,37	6,36	4,0
( <i>x</i> = 1)	1,56	11,63		0,79	4,84	45

<sup>а</sup> Отношение среднего размера кристаллита к стандартному отклонению;

б Число рефлексов, участвующих в уточнении;

<sup>е</sup> В работе [151] уточнение проводилось по 225 рефлексам в диапазоне 2*θ* от 10 до 80°;

<sup>г</sup> Нет данных.

В таблице 3.2 приведены ПЭЯ, полученные в результате обработки рентгеновских дифрактограмм продуктов гидротермальной обработки. Элементные составы, определённые с помощью РСМА и в результате уточнения заселённости позиций, в пределах погрешности соответствуют номинальному.

На рисунке 3.7 приведена моноклинная элементарная ячейка хризотила 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> (атомы водорода не показаны) с группой *Cc* (9). Октаэдры Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>6</sub> имеют друг с другом общие рёбра и образуют плотноупакованный подслой параллельно плоскости (001). Тетраэдры SiO<sub>4</sub> соединяются между собой, а также с октаэдрическим подслоем вершинами и образуют подобие гексагональной сетки, параллельной плоскости (001). Сдвиг одного составного слоя относительно другого составляет *a*/3 [403].

Таблица 3.2 – ПЭЯ, полученные в результате уточнения кристаллической структуры

Образец	$x_{\rm EDS}$	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	τ <u>λ</u> 3
( <i>x</i> )	$x_{\rm XRD}$	<i>α</i> , °	eta, °	γ, °	V, A°
0NMS-L	0	5,340(1)	9,241(1)	14,689(2)	722 28(10)
[151]	0	90	93,66(3)	90	123,30(19)
00NMS	0	5,3418(6)	9,1166(15)	14,697(2)	714 06(17)
(x = 0)	0	90	93,91(2)	90	714,00(17)
33NMS	0,32(3)	5,3444(6)	9,1074(14)	14,7086(11)	714 02(15)
(x = 0,33)	0,27(8)	90	94,18(2)	90	7 14,02(15)
50NMS	0,45(5)	5,3406(6)	9,0991(15)	14,7019(13)	712 20(16)
(x = 0,5)	0,51(9)	90	94,44(2)	90	112,29(10)
67NMS	0,64(5)	5,3415(6)	9,1095(16)	14,6976(11)	712 14(16)
(x = 0,67)	0,59(4)	90	94,31(2)	90	713,14(10)
100NMS	1	5,3411(8)	9,0924(17)	14,6494(19)	709 97(10)
( <i>x</i> = 1)	1	90	94,86(2)	90	100,01(19)



Рисунок 3.7 – Кристаллическая структура (Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>

На рисунке 3.8 приведены зависимости ПЭЯ от содержания никеля. Наибольшему изменению подвержен угол  $\beta$ , а также объём за счёт параметра c. Последний, в целом, уменьшается вследствие меньшего размера иона Ni<sup>2+</sup> по сравнению с Mg<sup>2+</sup>. Средние межатомные расстояния при этом практически не изменились, за исключением расстояний между атомами в соседних слоях, что также связано с изменением параметра c. Следует отметить также увеличение  $B_{iso}^{over}$  атомов кислорода с ростом содержания Ni<sup>2+</sup> (см. таблицу A.1), что связано уменьшением размера иона и, соответственно, с увеличением свободного пространства для колебаний соседних атомов.



Рисунок 3.8 – Зависимости а) ПЭЯ; b) объёма элементарной ячейки и содержания никеля, полученного при уточнении кристаллической структуры, от содержания никеля по синтезу [254]

#### 3.1.8 Результаты определения микронапряжений

На рисунке 3.9 приведены WHP графики для образцов состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (00NMS) и MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (67NMS), соответственно (см. уравнение (3.15)). Можно заключить, что совокупность параметров дифракционных максимумов обоих составов не подчиняется аналитической модели. Точки не удалось аппроксимировать одной или несколькими линейными зависимостями с положительным наклоном. Отрицательный наклон зависимостей, согласно работам [246, 380] свидетельствует об отсутствии вклада микронапряжений в уширение линий рентгеновской дифракции. Наблюдаемое отсутствие микронапряжений может быть связано с рядом факторов, во-первых, с близостью значений эффективных ионных радиусов Mg<sup>2+</sup> (72 пм) и Ni<sup>2+</sup> (69 пм). Во-вторых, замещение катионов протекает в слоистом (2D) соединении, что может уменьшить величину возникающих микронапряжений по сравнению с соединением с каркасной (3D) структурой.



Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; б) MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [254]

Следует отметить возникшие в ходе исследования трудности интерпретации ПЭЯ и микронапряжений наносвитков переменного состава. Центральным предположением энергетической теории (раздел 2) является сворачивание гидросиликатного слоя в свиток под действием внутренних напряжений. Но сворачивание, вероятно, не способно полностью компенсировать размерное несоответствие между металл-кислородным и кремний-кислородным подслоями, поскольку происходит, в основном, в одном направлении. В многостенных наносвитках также большинство витков имеют радиус кривизны, отличный от  $r_0$ .

С позиций эксперимента по рентгеновской дифракции можно выделить микронапряжения, проявляющиеся в уширении дифракционных максимумов из-за локальных искажений кристаллической структуры, и макронапряжения, проявляющиеся в сдвиге рентгеновских максимумов (изменении ПЭЯ). При исследовании большинства кристаллических веществ и материалов изменение ПЭЯ вследствие макронапряжений рассматривается только в случае наличия явной нагрузки, например, в условиях растяжения или высокого давления. Слоистые гидросиликаты, состоящие из подслоёв с размерным несоответствием, в этом плане могут представлять собой уникальные объекты, в которых без приложения внешнего воздействия ПЭЯ несут на себе след от релаксации внутренних макронапряжений в направлении сворачивания и в направлении оси цилиндра.

Наличие остаточных напряжений в отдельно взятом наносвитке может существенным образом повлиять на его механическое поведение (по аналогии со случаем преднапряжённых конструкций), вносить вклад в наблюдаемый разброс модуля Юнга (см. подраздел 4.7). Однако, аналитической возможности оценки потенциально присутствующих макронапряжений в отдельном наносвитке и их влияния на механические свойства пока нет.

#### 3.1.9 Результаты учёта анизотропии кристаллитов в методе Ритвельда

В таблице 3.3 приведены радиусы кривизны *R*<sub>[*hkl*]</sub> эллипсоидов – моделей анизотропных кристаллитов, использованных при уточнении по методу Ритвельда. С помощью моделей анизотропных кристаллитов в обоих случаях удалось понизить расчётные *R*-факторы (см. таблицы 3.3 и 3.1), при этом с ростом содержания Ni<sup>2+</sup> эффект от учёта анизотропии сводился практически к нулю. Выбор в пользу одной из моделей, исходя из величин *R*-факторов, оказался не очевиден из-за незначительности различия данных величин.

Далее по тексту на рисунках 3.10, 3.12, 3.14, 3.16 и 3.18 приведены размеры модельных кристаллитов по моделям 1 и 2 в зависимости от угла с плоскостями (100) и (001). Расчётные точки образуют симметричные относительно центра картины, на которых (для случаев  $\varphi_{001 \wedge hkl}$ ) можно выделить две основные ветви, соответствующие изменению размера кристаллитов при повороте плоскости (*hkl*) от (001) к (100) или к (010).

Образец	Mod	<i>R</i> <sub>[100]</sub> , нм	R <sub>wp</sub> , %	<i>cR</i> <sub>wp</sub> , %	Вытяну-
		R <sub>[010]</sub> , нм	$R_{\rm p}$ , %	$cR_{\rm p}$ , %	тость
		R <sub>[001]</sub> , нм	ľ	ľ	вдоль
00NMS	1	12,6(1,4)	10,09	19,42	[010]
		4508	7,50	17,98	
		468			
	2	9999	10,20	19,74	[100]
		12,0(3,5)	7,50	18,11	
		573			
33NMS	1	13,1(1,1)	2,93	13,93	[010]
		9999	2,03	16,46	
		171			
	2	10000	2,94	13,99	[100]
		10,1(1,1)	2,02	16,43	
		208(111)			
50NMS	1	16,9(1,9)	2,36	12,02	[010]
		6234	1,62	12,95	
		77(43)			
	2	9854	2,35	12,04	[100]
		13,7(4,2)	1,63	13,11	
		105(27)			
67NMS	1	13,4(1,3)	2,62	15,32	[010]
		10000	1,79	17,39	
		258			
	2	9999	2,61	15,30	[100]
		8,5(9)	1,80	17,52	
		372			
100NMS	1	192	2,23	11,64	[010]
		10000	1,56	11,50	
		38(11)			
	2	9738	2,23	11,64	[100]
		147	1,56	11,50	
		37,2(4,7)			

Таблица 3.3 – Результаты определения размеров кристаллитов по методу Ритвельда

# 3.1.10 Результаты определения размера кристаллитов в рамках метода фундаментальных параметров

Результаты определения размеров кристаллитов без предположения об их форме приведены в таблице 3.4, а также на рисунках 3.11, 3.13, 3.15, 3.17 и 3.19. На рисунке 3.20 аналогичные данные приведены в формате контурных графиков.



Рисунок 3.10 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и a,c) (100); b,d) (001) при использовании модели *Mod* = a,b) 1; c,d) 2 в методе Ритвельда [254]



Рисунок 3.11 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и а) (100); b) (001) в рамках метода фундаментальных параметров [254]



Рисунок 3.12 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>2</sub>NiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и a,c) (100); b,d) (001) при использовании модели *Mod* = a,b) 1; c,d) 2 в методе Ритвельда [254]



Рисунок 3.13 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>2</sub>NiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и с) (100); d) (001) в рамках метода фундаментальных параметров [254]



Рисунок 3.14 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и a,c) (100); b,d) (001) при использовании модели *Mod* = a,b) 1; c,d) 2 в методе Ритвельда [254]



Рисунок 3.15 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и е) (100); f) (001) в рамках метода фундаментальных параметров [254]



Рисунок 3.16 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и a,c) (100); b,d) (001) при использовании модели *Mod* = a,b) 1; c,d) 2 в методе Ритвельда [254]



Рисунок 3.17 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и а) (100); b) (001) в рамках метода фундаментальных параметров [254]



Рисунок 3.18 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и a,c) (100); b,d) (001) при использовании модели *Mod* = a,b) 1; c,d) 2 в методе Ритвельда [254]



Рисунок 3.19 – Распределение размеров кристаллитов в наносвитках состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> по углу между плоскостями (*hkl*) и g) (100); h) (001) в рамках метода фундаментальных параметров [254]



Рисунок 3.20 – Контурные графики размеров кристаллитов в зависимости от углов между плоскостями (*hkl*), (100) и (001) для наносвитков состава а) Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; b) Mg<sub>2</sub>NiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; c) Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; d) MgNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; e) Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [254]

Тип размера			Образец					
$D_{\rm XRD}$	00NMS	33NMS	50NMS	67NMS	100NMS			
< 13 нм	7,9(3,2)	7,9(3,1)	6,7(2,9)	7,8(3,2)	5,8(2,3)			
от 13 до 24 нм	17,1(2,8)	18,5(5,0)	18,1(3,5)	17,5(3,0)	14,4(1,1)			
> 24 нм	30,1(4,1)	36,4(8,8)	29,3(4)	33,4(4,7)	29,7(3,1)			
D <sub>[100]</sub> , нм	7,0(8)	6,7(6)	6,3(5)	6,6(4)	8,2(7)			
D <sub>[001]</sub> , нм	12,8(2,1)	12,2(1,1)	7,6(2,0)	7,9(2,5)	6,7(4)			
D <sub>[010]</sub> , нм	18,2(2)	14,9(2,8)	19,0(8)	14,4(3,2)	29,7(3,1)			
Примечание – ук	азаны средни	ие размеры к	ристаллитов і	ю областям и	иенее 13 нм,			
от 13 до 24 нм и	от 13 до 24 нм и более 24 нм.							

Таблица 3.4 – Результаты определения средних размеров кристаллитов в рамках метода фундаментальных параметров

### 3.1.11 Анализ данных электронной микроскопии

СЭМ и ПЭМ микрофотографии агрегатов и отдельных наносвитков с различным содержанием никеля приведены на рисунках 3.21 и 3.22, соответственно. Большинство наблюдаемых наносвитков представляли собой сильно анизотропные частицы цилиндрической или конической морфологии. Распределения по толщине стенки и длине, полученные по данным ПЭМ, приведены на рисунках 3.23 и 3.24, соответственно.



Рисунок 3.21 – СЭМ микрофотографии агрегатов 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> [254]



Рисунок 3.22 – ПЭМ микрофотографии наносвитков состава  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  при а) x = 0; b) x = 0,5; c) x = 1 [254]



Рисунок 3.23 – Распределения 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> по тол-





### 3.1.12 Сравнение размеров частиц и размеров кристаллитов,

### полученных различными методами

Сравнение графических данных, приведённых в пунктах 3.1.9 и 3.1.10 выявило, на качественном уровне, соответствие тенденций в изменении размера кристаллитов в зависимости от  $\varphi_{100\wedge hkl}$  и  $\varphi_{001\wedge hkl}$ . Первое обращающее на себя внимание отличие заключается в том, что на зависимостях  $D_{XRD}(\varphi_{100\wedge hkl})$  присутствует несколько максимумов. Особенно ярко это видно при сравнении рисунков 3.12 и 3.13: модель кристаллита, использованная в методе Ритвельда, предполагает вытянутость либо вдоль [100], либо вдоль [010], в то время как размеры кристаллита, определённые в методе ФП, обладают максимум как вдоль направлений, близких

к [100], так и вдоль направлений, близких к [010]. Есть основания полагать, что факт сворачивания должен исключать наличие максимальных размеров вдоль ортогональных направлений, поскольку вдоль одного из них происходит некоторое нарушение периодичности. Наличие двух максимумов около 0° и около 90° по  $\varphi_{100\wedge hkl}$ , таким образом, свидетельствует в пользу присутствия в образце наносвитков, сворачивающихся вдоль различных направлений.

Вторым отличием является смещение максимумов размеров кристаллитов относительно направлений [100] и [010], что можно наблюдать на рисунке 3.20. Только в случае *x* = 1 можно утверждать о наличии одного выраженного максимума по направлению [010], в остальных случаях существует несколько максимумов. Сравнение с результатами расчёта удельных поверхностных энергий торцевых поверхностей (см. подраздел 2.7, рисунок 2.26) при сворачивании модельного слоя вдоль различных направлений показало, что максимумов значений удельных поверхностных энергий. Данное обстоятельство говорит в пользу существования вариативности в выборе направления сворачивания. Оценка размерных несоответствий между подслоями вдоль ортогональных направлений [100] и [010] (см. пункт 2.5.1) также показала, что в данном приближении можно считать их величины одинаковыми. Таким образом, размерное несоответствие не является определяющим фактором для направления сворачивания (для наносвитков заданного химического состава).

Количественное сравнение результатов расчётов не представляется возможным, поскольку полученные значения отличаются на порядки. Учёт анизотропии в методе Ритвельда приводит к значениям размеров кристаллитов, выходящими за пределы чувствительности метода рентгеновской дифракции. Вероятно, в алгоритме, предложенном в [146] существует особенность нормировки, способствующая появлению сильно завышенных размеров кристаллитов. Частично она может быть устранена путём анализа аспектных отношений.

На рисунках 3.25 и 3.26 приведены графики изменения размеров кристаллитов, средних размеров гидросиликатных наносвитков по данным ПЭМ, а также аспектных отношений (длины к толщине стенки) в предположении, что толщине всегда соответствует размер кристаллита вдоль [001], а длине – вдоль [100] или [010]. Можно заключить, что размер кристаллита  $D_{[001]}$  соотносится с толщиной стенки  $H_{\text{TEM}}$  в пределах стандартного отклонения. Тенденция изменения размера  $D_{[010]}$  соответствует изменению длины  $L_{\text{TEM}}$  только на качественном уровне. Что касается сравнения аспектных отношений, то наиболее близкой в количественном плане к  $L_{\text{TEM}}$  оказались результаты модели Mod = 2 с отношением  $L_{[100]}/L_{[001]}$ . Все зависимости аспектного отношения, кроме Mod = 1, оказались заниженными относительно  $L_{\text{TEM}}/H_{\text{TEM}}$ , что указывает на поликристаллитную природу гидросиликатных наносвитков

Анализ данных рентгеновской дифракции позволил заключить, что для исследованных слоёв 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> нельзя однозначно определить предпочитаемое направление сворачивания. Напротив, полученные результаты говорят о наличии нескольких возможных направлений сворачивания, в том числе отличных от общепринятых [100] и [010], сосуществующих в образцах и изменяющихся при увеличении содержания никеля в системе. Вариации направления сворачивания обусловлены как размерным несоответствием вдоль различных направлений (а не только вдоль одного), а также различием удельных поверхностных энергий торцов. Кроме того, возможность сворачивания под углом является основой для формирования наносвитков конической морфологии.



Рисунок 3.25 – Сравнение размеров кристаллитов вдоль основных направлений, полученных в рамках метода ФП, и средних размеров частиц по данных ПЭМ. а) Сравнение толщин стенки и *D*<sub>XRD</sub> вдоль [001]; b) сравнение длины наносвитка и *D*<sub>XRD</sub> вдоль [100], [010] [254]



Рисунок 3.26 – Сравнение аспектных отношений частиц (по данным ПЭМ) и отношений размеров кристаллитов, полученных в рамках метода Ритвельда по моделям 1, 2, а также в рамках метода ФП [254]

# 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>

#### 3.2.1 Формирование конических наносвитков

В подразделе 2.6 с позиций энергетической теории была обоснована возможность распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны, сопровождающаяся минимизацией его упругой энергии. В частности, неравномерное распределение катионов по слою приведёт к возникновению переменного изгибающего момента и сворачиванию в конический свиток с переменным радиусом кривизны. В данном пункте показано, что доля наносвитков конической формы существенно возрастает – до 40% – при использовании в исходной композиции эквимолярной смеси магний- и никельсодержащих прекурсоров [32].

Исходные композиции синтезировались по методике, аналогичной описанной в пункте 3.1.1. Наночастицы аморфного SiO<sub>2</sub> (аэросил А-300) диспергировались в водном растворе 2 M NaOH. К полученной дисперсии добавлялись по каплям при постоянном перемешивании водные растворы 1 M MgCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> с мольным отношением Mg:Ni = 1:0, 1:1 и 0:1 до достижения пропорции (Mg+Ni):Si = 1,5. Осадки промывались дистиллированной водой, отфильтровывались под вакуумом, затем высушивались на воздухе при температуре 90 °C и измельчались в агатовой ступке. Полученные таким образом исходные композиции подвергались гидротермальной обработке в стальных автоклавах с тефлоновым тиглем при температуре 240 °С и расчётном давлении 3 МПа в течение 168 ч в водной и щелочной (0,5 М NaOH) средах.

Фазовое состояние исследуемых систем определялось методом рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с медным анодом с использованием базы данных ICDD PDF-2. Определение морфологии наносвитков проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F. Исследование морфологии и элементного состава проводилось на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40 и FEI Quanta 200 с энергодисперсионным Si(Li)-детектором марки EDAX.

Элементный анализ продуктов гидротермальной обработки подтвердил соответствие мольного соотношения (Mg+Ni):Si = 1,45(7) расчётному значению (Mg+Ni):Si = 1,5. Для образца переменного состава экспериментально полученное мольное отношение Mg:Ni = 1,1(1), что в пределах погрешности измерений совпадает с расчётным Mg:Ni = 1. Таким образом, полученные образцы по соотношению основных компонентов отвечают составу синтезируемых гидросиликатов со структурой хризотила.

На дифрактограмме исходной композиции (рисунок 3.27, кривая 1) присутствуют широкие максимумы, лежащие в тех же областях, что и основные рефлексы слоистых гидросиликатов (хризотил, лизардит, антигорит) и отсутствуют рефлексы кристаллических гидроксидов магния и никеля. Это показывает, что уже в процессе осаждения гидроксидов магния и никеля они вступали в химическое взаимодействие с диоксидом кремния с образованием слабо окристаллизованной фазы, подобной по своему строению слоистым гидросиликатам. После гидротермальной обработки исходных композиций, по данным рентгенофазового анализа, все образцы состояли из одной фазы со структурой хризотила (рисунок 3.28).

На рисунке 3.29 приведены СЭМ микрофотографии, позволяющие сравнить морфологию продуктов гидротермальной обработки в водной и щелочной средах. В продуктах ГТО в водной среде существенную долю составляли наносвитки конической морфологий, в то время как в продуктах ГТО в щелочной среде большинство частиц имели цилиндрическую форму.



Рисунок 3.27 – Рентгеновские дифрактограммы исходной композиций с Mg:Ni = 1:1 (кривая 1) и продуктов её гидротермальной обработки в водной среде (кривая 2). Линиями отмечено положение рефлексов хризотила согласно базе данных (карточка 10-381) [32]



Рисунок 3.28 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки смесей с Mg:Ni = 1:0 (кривая 1), 1:1 (кривая 2), 0:1 (кривая 3). Линиями отмечено положение рефлексов хризотила согласно базе данных (карточка 10-381)



Рисунок 3.29 – СЭМ микрофотографии продуктов гидротермальной обработки с Mg:Ni = 1:1 в а) водной и б) щелочной средах [32]

Результаты статистической обработки данных ПЭМ приведены на рисунке 3.30. Доля конических свитков достигла максимума при гидротермальной обработке смеси с эквимолярным соотношением Mg:Ni в водной и щелочной средах. Высокая доля наносвитков конической формы коррелирует с неоднородностью состава осажденных гидроксидов (Mg,Ni)(OH)<sub>2</sub> в исходной композиции. Скручивание двойного слоя происходит под действием механического момента, возникающего размерного несоответствия бруситового из-за слоя ИЗ *Ме*О<sub>6</sub>-октаэдров (Me = Mg, Ni) и псевдогексагонального слоя из SiO<sub>4</sub> тетраэдров. Неоднородность состава бруситового слоя может определять неравномерность распределения механического момента в двойном слое и быть одной из причин его сворачивания в конус. Другим фактором, влияющим на долю наносвитков конической морфологии в продуктах гидротермальной обработки, является скорость перекристаллизационного процесса, вызванного тем, что наносвитки цилиндрической формы энергетически более предпочтительны по сравнению с коническими (пункт 2.6.1) из-за меньшей свободной поверхности. Повышение температуры и pH среды существенно повышает растворимость SiO<sub>2</sub> в гидротермальном флюиде [183, 406] и облегчает перекристаллизацию, уменьшая, таким образом, содержание конических наносвитков. Напротив, наличие в бруситовом слое (Mg,Ni)O<sub>6</sub> октаэдров усложняет элементный состав кластера, необходимого для массопереноса с сохранением локальной электронейтральности и химической устойчивости наносвитка, тем самым уменьшая скорость перекристаллизации. Данное заключение подтверждается наблюдаемым характером зависимости доли наносвитков, состоящих из конических фрагментов, от состава исходной смеси и гидротермальной среды.



Рисунок 3.30 – Содержание (в %) наносвитков с конической морфологией в продуктах гидротермальной обработки [32]

# 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>

В данном пункте приведены результаты исследования элементного состава и размерных параметров гидросиликатных наносвитков с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с РСМА на приборе Carl Zeiss Libra 200 FE [227]. Для исследования использовались продукты гидротермальной обработки с мольным соотношением Mg:Ni = 1:1 в среде 0,5 М NaOH (см. пункт 3.2.1).

В ходе эксперимента в СПЭМ с помощью РСМА исследовалось мольное отношение Mg:Ni в заданной области наносвитков с различными внешним и внутренним диаметрами, выраженными в виде числа витков (рисунок 3.31):

$$n = \frac{H_{\text{TEM}}}{0.5c} = \frac{D-d}{2(h+t)}.$$
(3.16)

Также отношение Mg:Ni анализировалось для групп изогнутых частиц малых размеров, не сформировавших наносвитки (рисунок 3.32).



Рисунок 3.31 – СПЭМ микрофотография гидросиликатного наносвитка с указанием области накопления спектра рентгеновского излучения [227]



Рисунок 3.32 – ПЭМ микрофотографии гидросиликатных наносвитков (1) и изогнутых частиц (2) [227]

На рисунке 3.33 приведены графики зависимостей внутреннего радиуса и отношения Mg:Ni наносвитка от числа витков. Исследование показало, что с уменьшением числа витков отношение Mg:Ni существенно отклонялось от заданного по синтезу 1:1 и от валового отношения, определённого с помощью CЭM/PCMA (см. пункт 3.2.1). При этом состав изогнутых частиц малых размеров практически не изменился по сравнению с валовым.

Данное наблюдение согласуется с представленными в подразделе 2.6 результатами энергетического моделирования распределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны. Частице с малым числом витков и с бо́льшей кривизной более энергетически выгодно формироваться за счёт такого катиона (в данном случае – Mg<sup>2+</sup> с бо́льшим ионным радиусом), который бы обеспечивал в итоге бо́льшее размерное несоответствие между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями. И наоборот, увеличение числа витков и, соответственно, внешнего диаметра наносвитка более энергетически выгодно за счёт катиона, обеспечивающего меньшее размерное несоответствие между подслоями.



Рисунок 3.33 – а) Зависимость внутреннего радиуса от числа витков в наносвитках (по данным СПЭМ); b) зависимость отношения Mg:Ni от числа слоёв в стенке наносвитков и изогнутых пластин (по данным СПЭМ/РСМА) [227]

Во второй серии экспериментов была предпринята попытка экспериментально выявить распределение катионов внутри отдельных наносвитков в зависимости от расстояния от оси наносвитка, другими словами, от локальной кривизны образующих слоёв [232]. Для синтеза наносвитков навеска 0,6 г исходной композиции (x = 0,5), приготовленной согласно пункту 3.1.1, подвергалась гидротермальной обработке в стальном автоклаве в 0,5 М NaOH при температуре 350 °C и давлении 15 МПа в течение 12 часов с последующей промывкой и высушиванием на воздухе при 90 °C.

Электронная микроскопия в режиме ПЭМ, СПЭМ а также РСМА проводились на приборе JEOL – ARM 200F Cold FEG при ускоряющем напряжении 200 кВ. Помимо метода, использованного выше (определения среднего отношения Mg:Ni по площади, см. рисунок 3.34), содержание никеля (x, нормированное на сумму содержаний Mg и Ni по данным РСМА) определялось в серии точек на различном удалении от оси наносвитка (рисунок 3.36), а также с помощью обработки карт элементного состава (рисунки 3.37 и 3.38). Согласно предложенной модели обработки карт элементного состава, наблюдаемая концентрация никеля  $C_k^*$  на расстоянии  $R_k$  от центра представляет собой среднее взвешенное по эффективной толщине витков, через которые проходит пучок электронов (рисунок 3.35)

$$C_k^* = \sum_{i=1}^k C_i h_i^* / \sum_{i=1}^k h_i^* , \qquad (3.17)$$

где *C<sub>i</sub>* – «истинная» концентрация никеля в области на расстоянии *R<sub>i</sub>* от центра;

 $h_i^*$  – эффективная толщина *i*-ой области наносвитка.

При этом считалось, что для внешней (первой) области может быть получена «истинная» концентрация  $C_1^* = C_1$ . Далее, двигаясь по карте состава от края наносвитка к центру (рисунок 3.35) можно последовательно восстановить концентрацию никеля во внутренних слоях. Эффективная толщина *i*-ой области при движении от края к центру сначала быстро возрастает от нуля, а затем убывает до значения удвоенной толщины области по нормали к электронному пучку  $2h_1$ 

$$h_{i}^{*} = \begin{bmatrix} 0 & r \ge R_{i} \\ 2\sqrt{R_{i}^{2} - r^{2}} & r \in [R_{i} - h_{\perp}; R_{i}) \\ 2\sqrt{R_{i}^{2} - r^{2}} - 2\sqrt{(R_{i} - h_{\perp})^{2} - r^{2}} & r < R_{i} - h_{\perp} \end{bmatrix}$$
(3.18)

«Истинная» концентрация никеля в последующих (внутренних, *k* > 1) областях

$$C_{k} = \frac{1}{2\sqrt{2R_{1}h_{\perp} - h_{\perp}^{2}(2k-1)}} \left( C_{k}^{*} \sum_{i=1}^{k} h_{i}^{*} - \sum_{i=1}^{k-1} C_{i} h_{i}^{*} \right), \quad k > 1.$$
(3.19)

Анализ данных, приведённых на рисунке 3.34, показал, что содержание никеля, измеренное для секций различного диаметра частицы типа цилиндр-в-цилиндре (муфты), незначительно отличается. В остальных представленных случаях (см. рисунки 3.36–3.38) наблюдалось уменьшение как измеренного содержания никеля при движении от края к центру наносвитков, так и реконструированного с помощью формул (3.17)–(3.19).



Рисунок 3.34 – а) Карты элементного состава гидросиликатного наносвитка типа цилиндр-в-цилиндре (муфты); b) содержание никеля в секторах частицы в зависимости от внешнего диаметра (по данным СПЭМ/РСМА) [232]



Рисунок 3.35 – а) Схема разделения СПЭМ изображения и его карты элементного состава на сечения; б) к установлению концентрации во внутренних областях наносвитка (см. уравнение (3.19)) [232]



Рисунок 3.36 – а) Зависимость содержания никеля от расстояния до оси гидросиликатного наносвитка, измеренное в точечном режиме (по данным СПЭМ/РСМА). Оранжевый – исходные данные, синий – результат преобразования по уравнению (3.19); b) Рентгеновский спектр, полученный в различных областях наносвитка, по данным [232]



Рисунок 3.37 – а) СПЭМ изображение гидросиликатного наносвитка с указанием области усреднения линейного профиля концентрации; b) зависимость содержания никеля от расстояния до оси гидросиликатного наносвитка (по данным СПЭМ/РСМА). Оранжевый – исходные данные, синий – результат преобразования по уравнению (3.19) [232]



Рисунок 3.38 – а) Карты элементного состава (по данным СПЭМ/РСМА); b) зависимость содержания никеля от расстояния до оси гидросиликатного наносвитка. Оранжевый – исходные данные, синий – результат преобразования по уравнению (3.19) [232]

Механизм формирования распределения замещающих друг друга катионов можно представить следующим образом (рисунок 3.39). На начальном этапе роста гидросиликатные слои представляют собой изогнутые пластины с соотношением Mg:Ni, близким к заданному по синтезу (см. рисунок 3.33). По мере роста и увеличения числа витков их кривизна становится всё более отличной от кривизны механически ненапряжённого слоя. Наиболее вероятно, что на данном этапе предоставляется возможность изменения соотношения Mg:Ni при осаждении на поверхность, из-за чего происходит дополнительное локальное уменьшение упругой компоненты энергии (см. пункт 2.6.2) и понижении энергии (энтальпии) смешения (см. пункт 2.8.4).



Рисунок 3.39 – а) Предполагаемый механизм возникновения распределения катионов по спирали гидросиликатного наносвитка в процессе роста; b) аппроксимирующие зависимости, полученные в результате анализа данных рисунков 3.36 (прямая 1), 3.37 (прямая 2), 3.38 (прямая 3) [232]

# 3.2.3 Продукты термической обработки наносвитков (Mg,Co)₃Si₂O₅(OH)₄ в виде металлических наностержней

Дополнительное экспериментальной свидетельство возможности существования распределения замещающих друг друга катионов по спирали наносвитка было получено в ходе термической обработки наносвитков Mg<sub>1,2</sub>Co<sub>1,8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила в смеси Ar–H<sub>2</sub> (гидротермальный синтез и характеризация данных наносвитков описаны в подразделе 3.3, термическая обработка проводилась по методике, аналогичной описанной в пункте 4.1.1). В отличие от состава (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, для которого, согласно энергетической теории, должно быть характерно увеличение содержания никеля во внешних витках, для состава

Mg<sub>1,2</sub>Co<sub>1,8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> катионы кобальта должны концентрироваться на внутренних витках за счёт меньшей величины *r*<sub>0</sub> гидросиликатного слоя на их основе (рисунок 2.3). Для наносвитков переменного состава (Mg,Co)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с одновременным присутствием катионов Mg<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в продуктах восстановления наносвитков наблюдались протяжённые металлические наностержни, локализованные внутри каналов наносвитков (рисунок 3.40). Наблюдаемая локализация металла внутри канала стала возможна, скорее всего, благодаря эффекту распределения катионов по спирали свитка.



Рисунок 3.40 – ПЭМ микрофотографии металлических наностержней Со внутри наносвитков состава Mg<sub>1,2</sub>Co<sub>1,8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, обработанных при 600 °C в смеси Ar–H<sub>2</sub>

# 3.3 Гидротермальный синтез, строение и морфология наносвитков 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>

### 3.3.1 Процедура синтеза

Особенностью данных гидросиликатов, затрудняющих их получение, является тенденция кобальта к окислению кислородом, как воздуха, так и растворённым в воде, особенно в гидротермальных условиях. Окисление приводит к нарушению однофазности и образованию фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (или (Mg,Co)Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и нарушением стехиометрии фазы гидросиликата. В связи с этим предпринимались дополнительные меры по удалению кислорода из системы и защите ионов кобальта от окисления [65]. Для получения 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>, где *x* = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1, использовали метод обратного соосаждения. Для этого в 1 М водный раствор NaOH (xч) объемом 0,5 л добавляли 10 г аморфного SiO<sub>2</sub> (Аэросил А-300) и перемешивали в течение 24 ч до полного растворения SiO<sub>2</sub>. Затем отмеряли необходимый объем полученного раствора исходя из заданного соотношения (Mg+Co):Si = 1,5, и в него по каплям при постоянном перемешивании на воздухе добавляли водный раствор, содержащий 0,5(1-*x*) M MgCl<sub>2</sub> (чда) и 0,5*x* M CoCl<sub>2</sub> (ч) объемом 0,5 л. Раствор солей готовился при комнатной температуре непосредственно перед началом реакции осаждения путем смешения навесок кристаллогидратов солей и их последующем растворении в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. После полученный осадок отмывали от хлорид-ионов дистиллированной водой центрифугированием и проверяли степень отмывки с помощью качественной реакции с AgNO<sub>3</sub>. После отмывки осадок высушивали при температуре 80 °C под вакуумом и измельчали в агатовой ступке.

Гидротермальная обработка (ГТО) проводилась в сосудах высокого давления, выполненных из нержавеющей стали с тефлоновыми вкладышами объемом 25 мл. Гидротермальную обработку проводили при температуре 200 °С и давлении 2,5 МПа в течение 168 ч. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду или 0,1 М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. При этом предполагалось, что Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> замедлит окисление кобальта за счёт реакции

$$Na_2SO_3 + 0.5O_2 \rightarrow Na_2SO_4$$
. (3.20)

После проведения гидротермальной обработки с использованием сульфита натрия полученные образцы отмывали декантацией в перчаточном боксе с атмосферой аргона с помощью дегазированной дистиллированной воды. Воду готовили перегонкой 5 масс.% водного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в токе аргона с последующей дегазацией вакуумированием. Затем образцы высушивали под вакуумом при температуре 80 °C и помещали на хранение в эксикатор перчаточного бокса с атмосферой аргона. Образцы, полученные с использованием дистиллированной воды в качестве гидротермальной среды, сушили под вакуумом при температуре 80 °C и хранили на воздухе.

### 3.3.2 Характеризация образцов

Характеризация образцов проводилась непосредственно после их высушивания. Исследование методом порошковой рентгеновской дифрактометрии выполнялось на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Япония) (Со излучение с длиной волны  $\lambda_{K\alpha}$  = 0,1789 нм). Съемку проводили в геометрии БрэггаБрентано в режиме *θ*-2*θ* сканирования с шагом 0,01° по шкале 2*θ* и скоростью съемки 2 °С/мин в интервале 5–60° при напряжении 40 кВ, и токе накала катода 35 мА. Для обработки полученных дифрактограмм использовали программу Rigaku SmartLab Studio II. Рентгенофазовый анализ проводился с помощью базы данных COD [174]. Для определения ПЭЯ использовали метод Поли и Ле Бейля [249], для аппроксимации полученного профиля использовали функцию псевдо-Фойгта.

Исследование химического состава полученных образцов выполнялось методом PCMA на базе CЭM FEI Quanta 200 со встроенным рентгеновским Si(Li) микроанализатором марки EDAX.

Исследование морфологии частиц, а также их распределения по размерам выполнялось на ПЭМ Zeiss Libra 200 MC (Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ и на ПЭМ Leo 912 AB Omega (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для получения статистических данных по каждому образцу было проанализировано 200–230 частиц.

### 3.3.3 Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, представленным на рисунке 3.41.а образцы, полученные с использованием дистиллированной воды в качестве гидротермальной среды (ГТО-H<sub>2</sub>O), представляли собой многофазные системы. Во всех образцах присутствовала фаза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которая, по-видимому, образовывалась в результате частичного окисления кобальта до Co<sup>3+</sup>. В зависимости от содержания кобальта также наблюдались и другие фазы – пластинчатая талькоподобная фаза предположительного состава (Mg,Co)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, а при малом содержании кобальта (x = 0,2...0,6) – нанотубулярная фаза со структурой хризотила предположительного состава (Mg,Co)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Формированию талькоподобной фазы способствовало частичное окисление кобальта с образованием Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и связанное с этим уменьшение стехиометрического соотношения (Mg+Co):Si в фазе гидросиликата.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы для образцов, полученных при использовании сульфита натрия в качестве гидротермальной среды (образцы ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), представлены на рисунке 3.41.6. Все образцы являлись однофазными (за исключением x = 1) и представляли собой нанотубулярную фазу со структурой хризотила состава (Mg,Co)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. В образце с x = 1 наблюдалось присутствие незначительного количества Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что могло быть связано как с частичным окислением кобальта, так и с изначальным избытком в системе ионов кобальта. Дифракционные максимумы, соответствующие фазе со структурой хризотила, становились

менее узкими и интенсивными. Смещение и уширение максимума с индексами 002 свидетельствует о существенном увеличении ПЭЯ *с* и об уменьшении среднего размера кристаллита в данном направлении, связанном с толщиной стенки наносвитков.



Рисунок 3.41 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки а) в водной среде (ГТО-Н<sub>2</sub>О); б) в сульфитной среде (ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). В скобках указаны номера карточек в базе данных <u>СОD</u> [65]

Значения ПЭЯ фазы со структурой хризотила в образцах серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> представлены на рисунке 3.42. Параметр *a* возрастал при увеличении содержания кобальта в системе, лишь при x = 0,4 наблюдался минимум, после чего происходило резкое возрастание данного параметра. Параметр *b* постепенно уменьшался при увеличении содержания кобальта, за исключением случая x = 1. В целом, изменение данного параметра, составившее 0,15 Å, оказалось минимальным по сравнению с другими линейными размерами элементарной ячейки. Параметр *c* возрастал при увеличении содержания кобальта в системе, что может быть связано как с увеличением толщины гидросиликатного слоя, так и с увеличением размера межслоевого пространства. Параметра  $\beta$  был приблизительно одинаковым для всех образцов, лишь при x = 1 наблюдалось уменьшение его величины. Объем элементарной ячейки увеличивался при увеличении содержания кобальта в системе за счёт, главным образом, увеличения параметров *a* и *c*.



Рисунок 3.42 – Параметры элементарной ячейки фазы со структурой хризотила в бразцах серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. В скобках указаны номер карточки в базе данных СОD [65]

### 3.3.4 Результаты РСМА

Элементный состав образцов серии ГТО-H<sub>2</sub>О представлен в таблице 3.5. Соотношение (Mg+Co): Si должно было составлять 1,5, однако, такое значение было получено только для образца с x = 0,2. Далее соотношение возрастало, что могло быть связано с ростом фазовой неоднородности и морфологическими особенностями присутствующих в образцах фаз. Активный рост кристаллов Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и увеличение их количества в системе относительно других фаз могло приводить к их агломерированию. Сосуществующая талькоподобная фаза являлась слабоокристаллизованной, а её частицы представляли собой тонкие пластины с относительно низкой плотностью. Более плотные частицы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и их агломераты становились основными областями потерь энергии электронами и, как следствие, генерации характеристического излучения. Таким образом, возникало увеличение интенсивностей линий характеристического излучения кобальта, приводящее к наблюдаемому росту соотношения (Mg+Co):Si. Вторым предполагаемым объяснением могло бы быть образование в гидротермальных условиях водорастворимого силиката и его удаление из системы при отмывке получившегося осадка. Однако, в этом случае маловероятным было бы образование талькоподобной фазы (см. рисунок 3.41.а),

обычно характеризующейся отношением *Me*:Si = 3:4. Вместо этого должно было бы наблюдаться формирование хризотилоподобной фазы с *Me*:Si = 3:2 и фазы гидроксида, оксигидроксида или оксида металла.

Данные РСМА для образцов серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> представлены в таблице 3.6. В данном случае соотношение (Mg+Co):Si в пределах погрешности располагалось близко к 1,5 при любом *x*, что могло быть связано с высокой морфологической и фазовой однородностью по сравнению с образцами серии ГТО-H<sub>2</sub>O. Во всех образцах наблюдалось содержание небольшого количества серы, которое увеличивалось при увеличении содержания кобальта в системе. Поскольку по результатам рентгенофазового анализа дополнительных кристаллических фаз выявлено не было, можно предположить, что серосодержащие побочные продукты синтеза могли быть сорбированы или инкапсулированы во внутреннем канале или в межслоевом пространстве.

x	x	O at %	Ма ат %	Si at %	Со. ат %	(Ma+Co)·Si
х	X	O, a1.70	wy, a1.70	<b>SI, al.</b> 70	CO, a1.70	(ivig + 00).51
	по анализу					
0,2	0,25±0,01	57,6±0,1	18,71±0,01	16,92±0,07	6,71±0,05	1,50±0,01
0,4	0,46±0,01	55,3±0,5	15,22±0,03	16,91±0,04	12,80±0,50	1,66±0,03
0,6	0,67±0,01	53,7±0,2	10,21±0,01	15,40±0,02	20,70±0,62	2,01±0,04
0,8	0,83±0,02	52,5±0,2	5,50±0,10	15,41±0,10	26,50±0,50	2,01±0,06
1	1	50,7±1,4	0	13,91±0,40	35,50±0,81	2,55±0,11
Примеч	нание – Причи	ны система	тического отн	лонения сос	тношения (С	о+Mg):Si об-
суждак	отся в тексте					

Таблица 3.5 – Элементный состав образцов серии ГТО-H<sub>2</sub>O

Табпин	a 36 –	Эпементный	і состав (	าดีกลรม	OB CE	рии ГТС	)-Na2S	SOa
таолиц	a 0.0	Olicincititipi		ооразц				$JO_{3}$

x	x	О, ат.%	Мд, ат.%	Si, ат.%	Со, ат.%	S, ат.%	(Mg+Co):Si
	по анализу						
0,2	0,21±0,01	62,91±0,70	17,30±0,03	15,21±0,10	4,70±0,10	0,20±0,01	1,44±0,02
0,4	0,41±0,01	62,20±0,31	13,61±0,02	14,41±0,01	9,41±0,20	0,31±0,01	1,60±0,01
0,6	0,60±0,05	60,05±1,09	9,60±0,10	15,22±0,12	14,60±1,10	0,42±0,01	1,59±0,09
0,8	0,80±0,13	60,05±1,92	4,70±0,02	15,23±0,05	19,21±2,40	0,52±0,01	1,57±0,16
1	1	60,65±3,61	0	15,21±0,07	23,52±4,31	0,61±0,01	1,55±0,16

### 3.3.5 Морфологические особенности (Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> наносвитков

Микрофотографии образцов серии ГТО-H<sub>2</sub>О представлены на рисунке 3.43. Частицы с морфологией, близкой к кубической, были отнесены к фазе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Помимо них на микрофотографиях можно выделить тонкие пластины талькоподобной фазы предполагаемого состава (Mg,Co)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Нанотубулярная фаза со структурой хризотила наблюдалась в существенных количествах только при x = 0,2. Окисление кобальта до Co<sup>3+</sup> привело к активному формированию Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что не дало возможности образовывать наносвитки гидросиликатов со структурой и стехиометрией хризотила. Допуская возможность окисления кобальта в структуре уже сформировавшегося гидросиликата, следует отметить, что одним из вероятных результатов этого процесса будет изменение обуславливающей сворачивание величины размерного несоответствия между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями (см. пункт 2.8.3).



Рисунок 3.43 – ПЭМ микрофотографии образцов серии ГТО-H<sub>2</sub>O [65]



Рисунок 3.44 – Морфологические типы образцов серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: а) цилиндры (*x* = 0,4); б) конусы (*x* = 0,2); в) сфероподобные частицы (*x* = 0,6); г) тонкие цилиндры (*x* = 1); д) изогнутые частицы (*x* = 0,8); е) частицы с замкнутыми торцами (*x* = 0,8); ж) цилиндры с частично замкнутыми торцами (*x* = 0,6); з) трубкав-трубке (*x* = 0,4); и) относительное содержание частиц с различной морфологией: 1 – цилиндры, 2 – конусы, 3 – тонкие цилиндры, 4 – сфероподобные частицы, 5 – частицы с полностью или частично замкнутыми торцами и прочие [65]

На рисунке 3.44 представлены микрофотографии образцов серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, содержащие основные морфологические вариации сворачивания гидросиликатных слоев. Предотвращение окисления кобальта за счет химического удаления кислорода из системы позволило получить наносвитки гидросиликатов со структурой хризотила во всем диапазоне значений *x*. Наносвитки цилиндрической морфологии можно было разделить на две категории – тонкие двустенные цилиндры (рисунок 3.44.г), появляющиеся в значительном количестве при *x* = 0,6, и многостенные цилиндры (рисунок 3.44.а). Помимо них наблюдались частицы с морфологией, отличающейся от полой цилиндрической: конусы (рисунок 3.44.б), сфероподобные частицы (рисунок 3.44.в), изогнутые частицы (рисунок 3.44.д), цилиндры с замкнутыми торцами (рисунок 3.44.е), цилиндры с частично замкнутыми торцами (рисунок 3.44.ж), частицы типа цилиндр-в-цилиндре (муфты) (рисунок 3.44.з). Процентное содержание различных форм частиц в зависимости от содержания кобальта в системе представлено на рисунок 3.44.и.

Возникновение такого морфологического многообразия частиц может быть связано с увеличением, по сравнению с гидросиликатом магния, размерного несоответствия между двумя подслоями при замещении магния на кобальт (см. пункт 2.5.1). Известно, что родственные нанотубулярные гидросиликаты, такие как имоголит Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> и галлуазит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, могут образовывать частицы сферической и сфероподобной форм – аллофан [306, 385] и сфероидальный галлуазит [100, 131], соответственно (см. пункт 2.5.4). Поскольку размерное несоответствие между подслоями существует не только вдоль направления сворачивания, но и по другим кристаллографическим направлениям, то для его компенсации вдоль этих направлений могут быть использованы другие возможности, в том числе искажение сетки полиэдров [358]. Вероятно, если размерное несоответствие оказывается большим, то варианта компенсации путём сворачивания в свиток вдоль одного направления оказывается недостаточно, и формирующийся на торцах свитка слой стремится изогнуться в другом направлении с образованием замкнутых торцов или сфероподобных частиц. Следует отметить, что для слоёв со структурой имоголита сферическую морфологию могут иметь до 100% всех наблюдаемых частиц (минерал аллофан) [306]. Наличие сфероподобных частиц отмечалось авторами работы [405] для случая синтетического аналога галлуазита, занимающего промежуточное состояние по величине r<sub>0</sub> между имоголитом и исследуемым случаем. В полученных образцах 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> сфероподобные частицы наблюдались лишь при  $x \ge 0,6$ , и их содержание не превышало 15% от общего количества частиц (рисунок 3.44.и). Также наблюдались нанотубулярные частицы с частично или полностью замкнутыми торцами, их количество увеличивалось при увеличении содержания кобальта в системе.



Рисунок 3.45 – Распределения нанотубулярных частиц серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> по длине, а также средние взвешенные значения длины. На вставках приведены ПЭМ микрофотографии частиц соответствующего состава [65]

При увеличении содержания кобальта в системе наблюдалось уменьшение размеров частиц. На рисунке 3.45 представлено распределение частиц по длине, а также средние взвешенные значения длин наносвитков. Для случая *x* = 0,2 на

распределении можно выделить два диапазона, которые составляют короткие наносвитки с длиной от 100 до 300 нм и длинные наносвитки с длиной от 350 до 1200 нм. При x = 0,4 длина наносвитков находилась в более узком диапазоне 50 - 450 нм, причем большинство наносвитков имели длину от 100 до 250 нм. Образование частиц с различной морфологией при x = 0,6 приводило к еще большему уменьшению длины – большинство частиц имели длину 100 – 150 нм, а само распределение находилось в диапазоне от 50 до 350 нм, что было характерно также для образцов с x = 0,8 и 1.

Распределения по толщине стенки наносвитков, а также средние взвешенные значения представлены на рисунке 3.46. При x = 0.8 и 1 на распределениях наблюдалось две области: с толщиной стенки 1 – 2 нм, характерная для двустенных наносвитков, а также с толщиной стенки в диапазоне 3 – 10 нм. Именно при этих значениях x наблюдалось наибольшее количество двустенных наносвитков. У образцов с x = 0.2 - 0.6 отсутствовала ярко выраженная область толщин стенок, соответствующая двустенным наносвиткам. Уменьшение средней толщины стенки коррелировало с экспериментально наблюдаемым увеличением уширения дифракционных максимумов 00l (рисунок 3.41), а также с уменьшением расчетного радиуса  $r_0$  при замещении магния на кобальт с 8,8 до ~5 нм (см. рисунок 2.3), вследствие чего гидросиликаты кобальта должны формировать частицы с более тонкой стенкой (меньшим числом витков).

Помимо уменьшения толщины стенки наблюдалось увеличение межслоевого периода в зависимости от числа слоев в стенке. Для двустенных наносвитков величина межслоевого периода составляла приблизительно 1 нм, в то время как для наносвитков с большим количеством слоёв величина периода составила приблизительно 0,74 нм, что согласуется с литературными данными для наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила [151, 405]. Увеличение периода с 0,75 нм до 0,85 нм для наносвитков состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при уменьшении количества слоев в стенке наносвитка было отмечено в работе [66]. Данная особенность, наряду с уменьшением толщины стенки, может вносить вклад в уширение дифракционных максимумов 00*l* за счет наличия частиц в системе с различным параметром ячейки *c*. Следует отметить также, что изменение соотношения размеров слоя и межслоевого пространства может быть причиной изменения соотношения интенсивностей дифракционных максимумов 002 и 004 (рисунок 3.41).



Рисунок 3.46 – Распределения нанотубулярных частиц серии ГТО-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> по толщине стенки, а также средние взвешенные значения толщины стенки [65]

# 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>

## 3.4.1 Замещение Mg<sup>2+</sup> и Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup>

В данном пункте рассмотрен влияние введения ионов алюминия на фазовый состав и морфологию слоистых гидросиликатов состава (Mg,Al)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [31] Расчётные зависимости  $r_0(x_c)$  для данного случая приведены в пункте 2.5.5 на рисунке 2.12.

Исходные композиции синтезировались следующим образом. К водной щелочной (2 M NaOH) суспензии аморфного SiO<sub>2</sub> (аэросил A300) по каплям при постоянном интенсивном перемешивании добавляли 1 M водный раствор MgCl<sub>2</sub> (композиция 1) или смесь водных растворов MgCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> (композиция 2). Требуемые количества веществ рассчитывались, исходя из общих химических формул Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и (Mg<sub>2,875</sub>,Al<sub>0,125</sub>)(Si<sub>1,875</sub>,Al<sub>0,125</sub>)O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, соответственно. В последнем случае, мольное содержание алюминия, нормированное на сумму катионов Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Si<sup>4+</sup> (*x*<sub>c</sub>), составляло 5 мол.%. Полученные в результате химической реакции осадки промывали дистиллированной водой методами декантации и фильтрования под вакуумом до отрицательного результата качественной реакции раствора на Cl<sup>-</sup>-ионы. Далее осадки высушивали на воздухе при температуре 90 °C и измельчали в агатовой ступке. Приготовленные таким образом исходные композиции помещали в ампулы высокого давления из нержавеющей стали с титановым тиглем и обрабатывали 10 часов при температуре 350 °C и расчётном давлении 30 МПа в водном растворе 0,5 М NaOH. Ампулы вскрывали после охлаждения на воздухе. Продукты гидротермальной обработки промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора, затем высушивали на воздухе при температуре 90 °C.

Фазовый состав исходных композиций и продуктов гидротермальной обработки определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с Cu анодом). Идентификацию рефлексов проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2. Дополнительную информацию о структуре образцов получали с помощью ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС) пропускания (спектрометр ФСМ-1202) таблетки из 199 мг KBr и 1 мг образца. Морфологию и элементный состав определяли методом СЭМ и РСМА, соответственно (микроскоп FEI Quanta 200 с Si(Li) детектором марки EDAX).

Анализ рентгеновских дифрактограмм исходных композиций (рисунок 3.47.а) показал, что уже на стадии осаждения гидроксидов магния и алюминия в дисперсии наноразмерных аморфных частиц SiO<sub>2</sub> формируется структура, подобная слоистому гидросиликату [27]. Широкие дифракционные максимумы свидетельствуют о малом размере областей когерентного рассеяния и о слабой кристалличности образца на основе композиции 1. Добавление алюминия в систему не приводит к заметному изменению картины рентгеновской дифракции.

В ИК-спектре, возникновение химических связей типа Mg–O–Si и Al–O–Si в процессе синтеза исходных композиций выражается прежде всего в сдвиге мультиплета валентных колебаний Si–O–Si связей в области 1000 см<sup>-1</sup> (рисунок 3.48.а), тогда как минимум пропускания чистого аморфного SiO<sub>2</sub> находится в области 1200 см<sup>-1</sup> [27]. Исходные композиции содержат сравнительно большое количество связанной воды, о чём свидетельствует широкий минимум пропускания 3450 см<sup>-1</sup> (а также менее интенсивная полоса 1640 см<sup>-1</sup>). На фоне широкого минимума слабо выделяется узкая полоса 3700 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям OH-групп непосредственно в кристаллической структуре гидросиликата.



Рисунок 3.47 – Рентгеновские дифрактограммы а) исходных композиций; b) продуктов гидротермальной обработки [31]



Рисунок 3.48 – ИК-спектры пропускания а) исходных композиций; b) продуктов гидротермальной обработки [31]

СЭМ микрофотографии (рисунок 3.49.а) свидетельствуют о морфологическом подобии исходных композиций. Они состоят из пластинчатых частиц субмикронного размера без хорошо видимой кристаллической огранки, собранные в агрегаты произвольной формы. Данные РСМА (таблица 3.7) подтверждают соответствие валового элементного состава исходных композиций расчётному в пределах статистической погрешности.



Рисунок 3.49 – СЭМ микрофотографии а) исходных композиций; b) продуктов гидротермальной обработки [31]

T C 0 7	<u> </u>		
		COCTOD	
$1 a 0 1 n \square a 0 . 1 =$		COLIAD	<b>NOIVILIOSVILIVIVI</b>

Композиция	Мд, ат.%	АІ, ат.%	Si, ат.%	(Mg+0,5AI):(Si+0,5AI)
1	60±3	0	40±4	1,5±0.2
2	57,5±4.3	5,4±0.5	37,1±3.1	1,5±0.2

Гидротермальная обработка, по данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 3.47.б), композиции 1 привела к образованию одной фазы нанотубулярного хризотила. Добавление 5 мол.% алюминия (композиция 2) полностью меняет фазовый состав, приводя к образованию пластинчатого гидросиликата со структурой лизардита. Благодаря пластинчатой морфологии дифракционные максимумы лизардита более узкие интенсивные по сравнению со структурой хризотила, обладающего нанотубулярной морфологией.

При добавлении алюминия происходит ряд изменений в ИК-спектрах пропускания (рисунок 3.48.b). Существенно падает разрешение дублета 3695 см<sup>-1</sup> и 3650 см<sup>-1</sup>, вызванного валентными колебаниями ОН-групп, направленных от Mg(OH)<sub>2</sub>-подобного слоя в межслоевое пространство и в центр сетки тетраэдров SiO<sub>4</sub>, соответственно. Его положение незначительно смещается в сторону меньших волновых чисел. В то же время уменьшается пропускание в области 3450 см<sup>-1</sup>, что говорит, вероятно, о большем содержании связанной воды в пластинчатом лизардите. Триплет 1085, 1015, 960 см<sup>-1</sup> (валентные колебания Si–O связей) также стремится выродиться в дублет 1075, 985 см<sup>-1</sup>. В областях меньших волновых чисел, в которых обычно поглощают Mg–O и Al–O связи [22], из-за большого числа полос сложно обозначить какие-либо изменения. Однако, следует отметить также наблюдаемое увеличение вырождения мультиплета в районе 600 см<sup>-1</sup>. Понижение числа минимумов пропускания связано, скорее всего, с переходом от тубулярной морфологии к пластинчатой. Наличие кривизны может обуславливать энергетическую неравноценность колебаний ОН-групп в направлении с увеличением или уменьшением кривизны. Такое же расщепление характерно для Si-O и Mg-O связей, колеблющихся в направлении изгиба слоя и в аксиальном направлении нанотрубки. Переход к пластинчатой морфологии лизардита возвращает этим колебаниям энергетическую эквивалентность.

СЭМ микрофотографии (рисунок 3.49.b) подтвердили образование пластинчатых частиц вместо тубулярных при добавлении в систему 5 мол.% алюминия. Хорошо видимая гексагональная форма пластинчатых частиц соответствует кристаллической структуре лизардита. Длина пластин составила примерно 1 мкм, а толщина – 100 нм.

## 3.4.2 Замещение Mg<sup>2+</sup> и Si<sup>4+</sup> на Fe<sup>3+</sup> в диапазоне *x*<sub>c</sub> от 0 до 0,25

Всего было проведено две серии экспериментов по синтезу Fe<sup>3+</sup>-содержащих гидросиликатов. В рамках первой серии [28, 33] исходные композиции готовились путём добавления к суспензии SiO<sub>2</sub> (аэросил А-300) в водном растворе NaOH при постоянном перемешивании по каплям смеси водных растворов MgCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>. Расчёт количеств веществ производился на формулу Mg<sub>3-3x</sub>Fe<sub>2xVx</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (предполагалось замещение с образованием вакансии согласно схеме (2.39)) Полученный

осадок декантировался, фильтровался под вакуумом и промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора. Затем осадок высушивался при 90 °C на воздухе и измельчался в агатовой ступке. Параметры гидротермальной обработки исходных композиций представлены в таблице 3.8. Синтез образцов при температуре 240 °C проводили в автоклавах с тиглем из тефлона, а при температуре около 350 °C – в реакторе Autoclave Engineers (250 мл) с тиглем из титана. Давление составляло, соответственно, 3 и 30 МПа. Продукты гидротермальной обработки отмывались до нейтральной реакции раствора и высушивались при температуре 90 °C.

Съемку мёссбауэровских спектров осуществляли на спектрометре фирмы WISSEL в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре. В качестве источника использовали <sup>57</sup>Co в Rh матрице активностью 30 мКи. Величины изомерных сдвигов приведены относительно  $\alpha$ -Fe. Обработку экспериментальных спектров проводили с использованием программы DISTR из программного комплекса MSTools [59, 338].

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с медным анодом и ДРОН-3 с кобальтовым анодом. Микроструктурный анализ и определение элементного состава проводили на СЭМ FEI Quanta 200 с термоэмиссионным катодом и энергодисперсионным Si(Li) детектором EDAX для PCMA. В таблице 3.9 приведены результаты PCMA исходных композиций.

Образец	Темпера-	Продолжитель-	Состав среды
	тура, °С	ность выдержки, ч	
Fe0-1	240	48	0,5M NaOH
Fe1-2	240	48	0,5M NaOH
Fe2-3	240	48	0,5M NaOH
Fe3-4	240	48	0,5M NaOH
Fe4-5	240	48	0,5M NaOH
Fe5-6	240	48	0,5M NaOH
Fe0-7	348	7	0,25M NaOH
Fe1-8	347	7	0,25M NaOH
Fe2-9	348	7	0,25M NaOH
Fe3-10	347	7	0,25M NaOH

<b>T</b> <i>C</i>	$\sim$			 ~ ~
LOUDINIO	X X	IJANAMATNLI	FIADDOTODMAC	nnanatvia
гаолица	-0.0 -			

Элемент	Fe0	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5
0	69,6±0,5	66,2±2,9	67,8±0,5	65,9±6,1	68,0±1,5	66,8±7,4
Na	-	0,74±0,19	_	0,51±0,25	0,56±0,17	0,41±0,23
Mg	17,8±1,8	18,0±1,0	18,1±0,3	17,1±2,5	13,50±0,14	9,4±1,5
Si	12,5±1,8	13,5±0,4	12,8±0,4	14,2±3,5	13,4±1,4	15,0±2,1
CI	-	0,54±0,12	_	0,3±0,1	0,63±0,27	0,25±0,03
Fe	0	0,96±0,09	1,3±0,1	2,7±1,9	3,83±0,51	8,09±0,16
(Mg+Fe+v):Si	1,42±0,25	1,44±0,09	1,57±0,06	1,5±0,5	1,44±0,16	1,44±0,23
(Mg+Fe):Si	1,42±0,25	1,4±0,1	1,52±0,05	1,4±0,4	1,29±0,14	1,17±0,19
Fe/(Mg+Fe) (x)	0	0,051(5)	0,067(5)	0,14(10)	0,22(3)	0,46(4)
x <sub>c</sub>	0	0,0296(29)	0,0404(32)	0,08(6)	0,125(18)	0,25(2)

Таблица 3.9 – Элементный состав (в ат.%) исходных композиций

При гидротермальной обработке образца Fe0, нанотубулярный гидросиликат магния образовывался как при низкой, так и при высокой температурах (рисунок 3.50.а,б). Повышение температуры способствовало росту параллельноволокнистых агрегатов (пучков) наносвитков длиной до 10 мкм. При низкой температуре наносвитки получались более короткими, агрегированными в клубки размером несколько микрон. При введении Fe<sup>3+</sup> в количестве 3–4 мол.% (по  $x_c$ ) морфологический состав продуктов гидротермальной обработки изменяется. При низкой температуре образуются очень мелкие частицы, напоминающие пластины (рисунок 3.50.в). Повышение температуры до 350 °С приводит к образованию нанотрубок, однако на микрофотографиях также заметны и частицы, подобные пластинам (рисунок 3.50.г). Пучки железосодержащих нанотрубок встречаются реже; длина нанотрубок в них меньше – около 4–5 мкм. Дальнейшее увеличение содержания Fe<sup>3+</sup> приводит к формированию частиц только пластинчатой морфологии. Температура гидротермальной обработки сказывается на размере пластин: если при 240 °С они в среднем меньше 1 мкм, то при 350 °C – увеличиваются до 2 мкм и более (рисунок 3.50.д,е).



д) e) Рисунок 3.50 – СЭМ изображения продуктов гидротермальной обработки: a) Fe0-1; б) Fe0-7; в) Fe2-3; г) Fe2-9; д) Fe3-4; е) Fe3-10 [28]

Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки при 240 °C и 350 °C приведены на рисунках 3.51 и 3.52, соответственно. При отсутствии железа дифрактограммы имеют характерный для хризотила вид (рисунок 3.51, кривая 1; рисунок 3.52, кривая 1). При введении 3–4 мол.% железа (рисунок 3.51, кривая 2; рисунок 3.52, кривая 2) дифракционные максимумы 12° (002) и 24° (004) приобретают выраженную асимметрию. С ростом содержания железа интенсивность этих максимумов уменьшается (рисунок 3.51, кривая 3; рисунок 3.52, кривая 3). Фаза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаруживается при содержании Fe<sup>3+</sup> в системе более 25 мол.% (рисунок 3.51, кривая 4). При повышении температуры увеличивается интенсивность и уменьшается ширина основных рефлексов.



Рисунок 3.51 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при 240 °С, 48 часов, 0.5М NaOH. 1 – Fe0-1; 2 – Fe2-3; 3 – Fe3-4; 4 – Fe5-6. ■ – α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, • – Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; ▼ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кювета) [28]



Рисунок 3.52 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при 350 °С, 7 часов, 0.25М NaOH. 1 – Fe0-7; 2 – Fe2-9; 3 – Fe3-10. ● – Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; ◎ – (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; ▼ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кювета) [28]

Как показали результаты рентгенофазового и микроскопического исследований, увеличение содержания в исходной смеси гидроксидов железа приводит к постепенной смене морфологии гидросиликата (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с тубулярной на пластинчатую – частицы полностью изменяют свою форму в области 4-8 мол.% (по x<sub>c</sub>) Fe<sup>3+</sup>. При этом система – по крайней мере до около 12 мол.% содержания железа – существует в виде смеси соединений переменного состава, о чём свидетельствует асимметрия пиков (002) и (004) и отсутствие посторонних фаз на дифрактограммах. Третья область, связанная с образованием α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находится в диапазоне концентраций 12-25 мол.% Fe<sup>3+</sup>. Варьирование температуры синтеза в пределах от 240 до 350 °C позволяет изменять размеры получающихся частиц, однако её влияние на морфологический тип частиц обнаруживается только в пограничной области 4–8 мол.% Fe<sup>3+</sup> (рисунок 3.50.в). Необходимо принять во внимание, что при низкой температуре рост нанотрубок происходит значительно медленнее. Увеличения размеров нанотрубок можно добиться либо увеличением

продолжительности синтеза, либо повышением концентрации NaOH в гидротермальном флюиде [23, 205, 243, 406].

Мёссбауэровские спектры образцов до и после гидротермальной обработки представлены на рисунке 3.53. Следует отметить, что, если мёссбауэровские спектры образца с минимальным содержанием железа (образцы Fe1, Fe1-2) до гидротермальной обработки и после нее визуально близки друг к другу, то с увеличением содержания железа различия между мёссбауэровскими спектрами образцов до и после гидротермальной обработки возрастают. Причем, в образце с максимальным содержанием железа (образцы Fe5, Fe5-6) после гидротермальной обработки наряду с дублетной компонентой наблюдается появление секстетной составляющей. Большая ширина полос резонансного поглощения у дублетной компоненты в образцах как до, так и после гидротермальной обработки, свидетельствует о наличии локальной неоднородности в ближайшем окружении ионов Fe<sup>3+</sup>. Поскольку ширина полос поглощения значительно превосходит величину естественного уширения мёссбауэровских линий, то описать наблюдаемые спектры с помощью лишь нескольких симметричных дублетов, как это делалось для железосодержащего природного хризотила, например в [104, 140, 343], не представляется возможным. В работе использовано разложение спектров в виде непрерывного распределения дублетов с меняющимися значениями квадрупольного расщепления (КР) и изомерного сдвига (ИС), как было предложено в [60]. Результаты такой обработки спектров приведены на рисунках 3.54, 3.55 и в таблице 3.10. Следует отметить, что мёссбауэровские спектры образцов до гидротермальной обработки по своим параметрам и характеру асимметрии дублета (рисунок 3.53) аналогичны мёссбауэровскому спектру слоистого двойного гидроксида [Mg0.79Fe0.21(OH)2](NO<sup>3-</sup>,OH<sup>-</sup>)0.21*m*H2O, исследованного в работе [173], параметры дублета у которого следующие: ИС ≈ 0.3 мм/с и КР ≈ 0.5 мм/с при 20 °C. Этот факт объясняется тем, что отличие в процедурах соосаждения в [173] и в данной работе состояло только в том, что в последнем случае соосаждение осуществлялось в присутствии дисперсии наночастиц SiO<sub>2</sub>. На основании этих данных можно заключить, что в обоих случаях осадок представлял собой Mg-Fe слоистый двойной гидроксид, отличаясь только степенью кристалличности. Последнее следует также и из сравнения результатов рентгенодифракционных исследований работ [173] и [28]. Так как в слоистых двойных гидроксидах катионы *Me*<sup>2+</sup> и *Me*<sup>3+</sup> располагаются в бруситоподобном слое и имеют октаэдрическую координацию [119], то параметры мёссбауэровского спектра можно отнести к состоянию ионов Fe<sup>3+</sup>, окруженных шестью ионами кислорода. Значительное уширение





Рисунок 3.53 – Мёссбауэровские спектры исходных композиций (A – Fe1; B – Fe3; C – Fe4; D – Fe5) и продуктов гидротермальной обработки (A – Fe1-2; B – Fe3-4; C – Fe4-5; D – Fe5-6) [33]



Рисунок 3.54 – Распределение дублетов спектров (A – Fe1; B – Fe3; C – Fe4; D – Fe5) и продуктов гидротермальной обработки (A – Fe1-2; B – Fe3-4; C – Fe4-5; D – Fe5-6) по значению квадрупольного расщепления [33]



Рисунок 3.55 – Корреляция значений квадрупольного расщепления и изомерного сдвига при обработке спектров а) исходных композиций (A – Fe1; B – Fe3; C – Fe4; D – Fe5); б) продуктов гидротермальной обработки (A – Fe1-2; B – Fe3-4; C – Fe4-5; D – Fe5-6) [33]

- <i>~</i>	A 4 A	—	·· ~	
	2 10	LIODOMACTO		
TAUTINITA	-10 -			
Тастица	0.10			

Обра- зец	КР дублетов в максимуме		ИС дублетов в максимуме					
	распределения, мм/с		распределения, мм/с		Секстеты			
	До ГТО	После ГТО	До ГТО	После ГТО				
Fe1-2	0,534	0,423	0,338	0,248	_			
Fe3-4	0,534	0,545	0,332	0,266	_			
Fe4-5	0,641	0,545	0,350	0,248	-			
Fe5-6	0,641	0,545	0,346	0,244	*			
*секстет 1: ИС 0,367; КР 0,209; <i>H<sub>eff</sub></i> 49,75;								
*секстет 2: ИС 0,360; КР 0,202; <i>H</i> <sub>eff</sub> 48,1 ( <i>H</i> <sub>eff</sub> – эффективное магнитное поле, кЭ);								
доля секстетов (по площади) составляет 74%.								

После гидротермальной обработки образцов наблюдается некоторое изменение в виде асимметрии и в значениях параметров дублетов (см. рисунок 3.53 и таблицу 3.10). Этот факт, по-видимому, определяется особенностями кристаллического строения образующегося соединения переменного состава со структурой хризотила и характером вхождения в него ионов Fe<sup>3+</sup>. В исследуемом слоистом гидросиликате магния-железа(III) со структурой хризотила (тубулярная морфология) или лизардита (пластинчатая морфология) существуют две позиции для потенциально возможного замещения на катионы Fe<sup>3+</sup>: октаэдрическая, занимаемая ионами Mg<sup>2+</sup>, и тетраэдрическая, занимаемая ионами Si<sup>4+</sup>. В соответствии с принципом локальной компенсации заряда в структуре соединения возможны следующие схемы (по аналогии с уравнениями (2.39) и (2.40)) замещения ионов:

$$3Mg^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + v$$
, (3.21)

$$Mg^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$$
, (3.22)

$$Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+}$$
, (3.23)

$$\mathrm{Si}^{4+} \to \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{Na}^+ \,. \tag{3.24}$$

В соответствии со схемами (3.21) и (3.22) замещение ионов происходит только в октаэдрическом подслое. В схеме (3.21) компенсация заряда происходит с изменением числа атомов в структуре и с образованием катионной вакансии в октаэдрической подрешетке. В схеме (3.22) компенсация заряда обеспечивается депротонированием гидроксильной группы. Схема (3.23) соответствует сопряженному замещению катионами Fe<sup>3+</sup> ионов магния и кремния в октаэдрическом и тетраэдрическом подслоях. При замещении ионами Fe<sup>3+</sup> ионов Si<sup>4+</sup> (схема (3.24)) в тетраэдрическом подслое компенсация заряда обеспечивается локализацией, в данном случае ионов Na<sup>+</sup>, которые потенциально могут располагаться на внутренней поверхности нанотрубки и в межслоевом пространстве в непосредственной близости с ионом Fe<sup>3+</sup>. Подобные возможные схемы замещения в структуре хризотила рассматривались и в работе [7]. Следует отметить, что так как в работах [104, 140, 343] рассматривались случаи, когда значительная часть железа в структуре хризотила находилась в виде ионов Fe<sup>2+</sup>, локализующихся исключительно в октаэдрическом слое этой слоистой структуры, замещая в нем ионы магния, то такого большого уширения мёссбауэровских линий, как в данной работе (рисунок 3.53) авторы работ [7, 104, 140, 343] не наблюдали. Большая часть ионов Fe<sup>2+</sup> в случаях, рассмотренных в [7, 104, 140, 343], была локализована в одной позиции. Возможности локализации ионов Fe<sup>3+</sup> в различных структурно-неэквивалентных положениях в случаях, рассмотренных в [7] были, по-видимому, также ограничены. В данной работе все использовавшиеся исходные железосодержащие соединения содержали ионы железа только в виде Fe<sup>3+</sup>. При этом, после приготовления исходной смеси и после ее гидротермальной обработки, как можно заключить на основании данных мёссбауэровской спектроскопии степень окисления железа не менялась. Такой вывод можно сделать на основании того, что интервалы, в которых

варьируются значения изомерного сдвига у образцов до и после их гидротермальной обработки (рисунки 3.54, 3.55, таблица 3.10), характерны для ионов Fe<sup>3+</sup> в оксидных и гидроксидных, в том числе и силикатных, соединениях [91, 173]. Таким образом, в отличие от природных железосодержащих соединений со структурой хризотила, например, рассмотренных в [7], в полученных в данной работе образцах ионы железа существуют только в виде ионов Fe<sup>3+</sup>, следовательно, возможность разнообразного вхождения Fe<sup>3+</sup> в структуру слоистого гидросиликата магния в соответствии со схемами (3.21)-(3.24) более вероятна, чем в случаях, описанных в [7]. Такое разнообразие в конфигурации изоморфных ионов с учетом еще и вариантности локального окружения Fe<sup>3+</sup> в случае каждой из схем (3.21)–(3.24) и приводит, по-видимому, к существенному уширению мёссбауэровских линий по сравнению с их естественным уширением. Характер распределения дублетов по величине КР и интервал варьирования ИС (рисунки 3.54, 3.55, таблица 3.10) свидетельствует, что, несмотря на значительную вероятность нахождения ионов Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении, частично ионы железа могут быть локализованы и в тетраэдрических позициях, замещая ионы кремния, например, в соответствии со схемами (3.23) и (3.24).

Отмеченное выше (см. рисунок 3.51) появление фазы *α*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после гидротермальной обработки (образец Fe5-6), содержащего самое большое из рассмотренных в работе случаев количество железа (см. таблицу 3.9), коррелирует с появлением на мёссбауэровских спектрах секстетов, показывающих наличие магнитоупорядоченных фаз в системе (таблица 3.10). Значения мёссбауэровских параметров этих фаз близки к значениям параметров соединений со структурой гематита и шпинели [91].

В приближении близких значений коэффициентов Мёссбауэра для оксидных и гидросиликатных фаз, максимальное содержание железа в слоистом гидросиликате в пересчете на формулу условно образующегося соединения  $Mg_{3-3x}Fe_{2x}v_xSi_2O_5(OH)_4$  на основании представленных в таблицах 3.9 и 3.10 данных можно оценить, как  $x \approx 0,12$  (или  $x_c \approx 0,08$ ). Это означает, что состав образца Fe3-4 находится на границе предельного изоморфного замещения железом в слоистом гидросиликате, а состав образца Fe4-5 отвечает, по-видимому, метастабильному состоянию железосодержащего гидросиликата, и при более длительной гидротермальной обработке в нем можно ожидать выделения оксидных фаз. Следует отметить, что образование и относительная устойчивость железосодержащего слоистого гидросиликата данного состава (образец Fe4-5 в таблице 3.9), по-видимому,

объясняется устойчивым состоянием бруситоподобного слоя с x = 0,22, как утверждается, например, в работе [119], в которой интервал устойчивого состояния слоистого двойного гидроксида с бруситоподобной структурой определяется как  $0,2 \le x \le 0,33$ . Увеличение содержания железа в образце выше предела устойчивости бруситоподобного слоя приводит к его деструкции до начала формирования железосодержащего слоистого гидросиликата, что, по-видимому, и является причиной многофазности образца Fe5-6 с формальным значением x = 0,46 (таблица 3.9).

### 3.4.3 Замещение Mg<sup>2+</sup> и Si<sup>4+</sup> на Fe<sup>3+</sup> в диапазоне x<sub>c</sub> от 0 до 0,1 при 350 °C

Во второй серии был проведён высокотемпературный гидротермальный синтез Fe<sup>3+</sup>-содержащих наносвитков с меньшим шагом по  $x_c$  с целью уточнить концентрационный порог стабилизации пластинчатой морфологии, а также с целью получения материала для дальнейшего исследования механических характеристик. Исходные композиции готовились аналогичным пункту 3.4.2 образом, ГТО проводилась в 400 мл автоклаве из нержавеющей стали при 350 °C и 15 МПа в 0,1 М водном растворе NaOH в течение 10 часов. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 с Со анодом и  $K\beta$  фильтром. РСМА проводился на CЭM FEI Quanta 200. Элементный состав продуктов ГТО приведён в таблице 3.11.

<i>x</i> <sub>с</sub> по синтезу	<i>x</i> <sub>c</sub> по анализу	0	Mg	Si	Fe
0,02	0,030(6)	61,1±0,5	22,2±0,4	14,5±0,5	1,2±0,2
0,04	0,040(2)	60,6±0,4	22,1±0,1	14,4±0,2	1,5±0,2
0,06	0,058(8)	60,3±0,8	22,1±0,3	13,9±0,5	2,2±0,3
0,08	0,08(1)	60,0±0,6	21,8±0,1	13,2±0,2	3,1±0,4
0,1	0,09(1)	60,0±0,8	21,7±0,2	13,0±0,2	3,4±0,5

Таблица 3.11 – Результаты РСМА образцов

Результаты РФА приведены на рисунке 3.56. При внесении даже 2 мол.%  $Fe^{3+}$  система уже представляла собой смесь частиц с тубулярной и пластинчатой морфологией. Дифракционные максимумы обеих фаз практически везде перекрывались, что затрудняло дальнейший анализ. Оценка массового содержания частиц различной морфологии проводилась по интегральной интенсивности дифракционных максимумов при 14° (при  $x_c = 0,02$  разделение не представлялось возможным), а также по результатам полнопрофильного анализа методом Ле Бейля

(рисунок 3.57.а). Увеличение содержания Fe<sup>3+</sup> приводило к постепенному снижению доли частиц с тубулярной морфологией. В связи с рассмотренными в подразделе 3.1 сложностями рентгеноструктурного исследования здесь для фазы со структурой хризотила проводилась оценка только изменения объёма элементарной ячейки (рисунок 3.57.6). В области  $x_c = 0,06$  объём переставал изменяться, что говорит о достижении концентрационного порога существования Fe-содержащего гидросиликата в тубулярной форме.



Рисунок 3.56 – Рентгеновские дифрактограммы а) исходных композиций; б) продуктов гидротермальной обработки



Рисунок 3.57 – а) Массовая доля наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в зависимости от содержания Fe<sup>3+</sup>, полученная путём (1) сравнения интегральных интенсивностей рефлексов при 14° и (2) с помощью полнопрофильного анализа по методу Ле Бейля; б) объём элементарной ячейки фазы со структурой хризотила в зависимости от содержания Fe<sup>3+</sup>

### 3.4.4 Замещение Si4+ на Ge4+

Согласно результатам расчётов величины  $r_0$ , приведённых на рисунке 2.3, слои состава Ni<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Mg<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> должны сворачиваться аналогичным слою галлуазита образом – металл-кислородным подслоем внутрь. В то же время результаты энергетического моделирования в пункте 2.5.6 показали, что такой тип сворачивания затруднён конкуренцией за направление сворачивания силами, вызванными размерным несоответствием и различием удельных поверхностных энергий на противоположных сторонах слоя. Данный пункт ограничен рассмотрением результатов РФА частиц состава Mg<sub>3</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с целью установления концентрационной области перехода из тубулярной морфологии в пластинчатую. Серия была получена с помощью ГТО исходных композиций в воде при 240 °C в течение 7 суток. Исходные композиции готовились путём добавления раствора MgCl<sub>2</sub> к предварительно растворённой в NaOH смеси SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 с Cu анодом и *К* $\beta$  фильтром.

Рентгеновские дифрактограммы продуктов ГТО приведены на рисунке 3.58. Вид рентгеновских дифрактограмм позволил заключить, что при содержании Ge<sup>4+</sup> менее 0,15 (по *x*<sub>c</sub>) система представляла собой смесь фаз, состоящих из частиц, вероятно, тубулярной и пластинчатой морфологий. При большем содержании Ge<sup>4+</sup> дифрактограммы соответствовали частицам только с пластинчатой морфологией. Следует отметить, что изменения соотношения интенсивностей линий рентгеновской дифракции в данном случая связаны скорее не с присутствием посторонних фаз, а с явлением политипии, характерным для слоистых гидросиликатов. Так, согласно данным работы [189], гидрогерманат состава Mg<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> мог быть лучше всего описан политипом 6T1 с элементарной ячейкой, содержащей 6 сдвинутых друг относительно друга слоёв (принятая в работе элементарная ячейка хризотила содержала 2 слоя), хотя реальный порядок укладки слоёв может быть и более произвольным [144]. Не исключено, что тенденция к смене политипов усиливается необходимостью компенсации размерного несоответствия в частицах с пластинчатой морфологией.



Рисунок 3.58 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки состава  $Mg_3(Si_{1-x}Ge_x)_2O_5(OH)_4$  (*x* = 0,1; 0,2; ...; 1)

#### Заключение раздела 3

Проведено рентгеноструктурное исследование гидросиликатных наносвитков состава ( $Mg_{1-x}Ni_x$ )<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1). На основе данных о размерах кристаллитов вдоль различных направлений показано, что направление сворачивания часто отличается от чистых [100] и [010] и зависит от химического состава. В системе может присутствовать смесь наносвитков, свёрнутых вдоль различных направлений.

Получено экспериментальное подтверждение существования распределения катионов для случая наносвитков формального состава Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> как между наносвитками различного диаметра, так внутри самих наносвитков. Приведены косвенные подтверждения эффекта в виде формирования наносвитков Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> конической морфологии, а также в виде морфологии продуктов восстановления в водороде наносвитков Mg<sub>1,2</sub>Co<sub>1,8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Последнее (образование наностержней металла внутри наносвитков) переводит эффект распределения катионов по слою переменной кривизны в практическую плоскость. Таким образом, наличие внутренних напряжений в наночастицах является фактором, обуславливающим и усиливающим взаимосвязь их морфологии и химического состава.

Разработаны физико-химические основы синтеза гидросиликатных наносвитков на основе элементов с переменной степенью окисления, в частности (Mg<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> со структурой хризотила, чувствительных к присутствию кислорода. В соответствии с прогнозом энергетической теории в результате данного подхода были получены двустенные нанотрубки состава Co<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.

Экспериментально определены области концентраций катионов Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, приводящие к стабилизации пластинчатой морфологии содержащих их гидросиликатов со структурой хризотила и коррелирующие с прогнозом теории.