

4 Функциональные свойства и практические применения структурных аналогов хризотила и продуктов их термохимической обработки

Раздел посвящён рассмотрению термических, адсорбционных (в сравнении с минералом галлуазитом), каталитических, механических и магнитных свойств гидросиликатных наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила.

4.1 Термическое поведение наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в окислительной и восстановительной газовых средах

4.1.1 Методики исследований

Для проведения термических исследований использовались продукты ГТО, полученные по методике, описанной ранее в пункте 3.1.1. Термические исследования включали термическую обработку в квази-изотермическом режиме, синхронный термический анализ в режиме сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с анализом выделяющейся газовой фазы методом масс-спектрометрии (МС), термопрограммируемое восстановление (ТПВ) а также *in situ* высокотемпературную порошковую рентгеновскую дифрактометрию.

Термическая обработка в квази-изотермическом режиме продуктов ГТО состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с $x = 0,67$ и 1 проводилась в течение 1 часа в токе 50 мл/мин 99,995% H_2 при температурах 400, 540, 600, 670 и 900 °С (на основании результатов ТПВ исследования). Термическая обработка на воздухе проводилась только для продукта ГТО с $x = 1$ при температурах 400, 600 и 900 °С в течение 12 часов. Синхронный термический анализ продуктов ГТО с $x = 0; 0,33; 0,5; 0,67$ и 1 проводился на приборе Netzsch STA 429 CD с масс-спектрометром Netzsch QMS 403 C в интервале температур 40–1100 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин в потоке 50 мл/мин воздуха или смеси Ar-H_2 (5 об.%). Образцы готовились в виде таблеток диаметром около 5,0 мм, толщиной около 0,3–0,4 мм и массой от 9 до 13 мг (давление прессования 1 кг/мм²). Термопрограммируемое восстановление образцов с $x = 0; 0,33; 0,5; 0,67$ и 1 проводилось с помощью прибора «Хемосорб» в диапазоне температур 25–900 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин в потоке 60 мл/мин смеси Ar-H_2 (10 об.%). Образцы готовились в виде таблеток диаметром около 3 мм и массой около 0,1 г.

Продукты ГТО, а также продукты различных термических обработок, исследовались с помощью порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Rigaku

SmartLab 3 с Cu анодом и Ni фильтром) в интервале $5\text{--}80^\circ 2\theta$. Распределение по размерам кристаллитов металлического никеля определялось с помощью метода фундаментальных параметров [120] по рефлексу 111 и в предположении логнормального распределения по размерам. Распределение металлических наночастиц по размерам было получено по данным ПЭМ (Zeiss Libra 200) на основе анализа около 500 частиц для каждого образца. Для исследований в режиме высокого разрешения и определения локального элементного состава использовался электронный микроскоп JEOL – ARM 200 F.

Эксперименты по *in situ* высокотемпературной порошковой рентгеновской дифрактометрии образцов с $x = 1$ проводились с использованием дифрактометра с вращающимся анодом D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в геометрии отражения (Брэгга-Брентано) с излучением $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ и графитовым монохроматором. Дифрактограммы накапливались в диапазонах $3\text{--}15^\circ$ и $41\text{--}47^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ$ и выдержкой 0,5 с в точке. При съемке использовали платиновую ячейку, а температуру контролировали с использованием термодпары К-типа (хромель-алюмелевой), непосредственно контактирующей с образцом. Для определения зависимости фазового состава гидросиликата $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ от температуры и атмосферы среды образцы нагревали с постоянной скоростью $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $50\text{--}800^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха и смеси Ar-H_2 (10 об.%). Для определения скорости образования наночастиц металлического никеля путем восстановления Ni^{2+} в структуре $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и определения энергии активации этого процесса проводили измерения при изотермических выдержках вблизи определённых методом ТПВ значений температуры начала восстановления ($460\text{--}520^\circ\text{C}$) в смеси Ar-H_2 (10 об.%). При этом нагрев до температуры изотермической выдержки проводили в измерительной ячейке со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для описания кинетики образования никеля использовалась зависимость интегральной интенсивности рефлекса 111 металлического никеля от времени в соответствии со следующим уравнением [62]:

$$I_{111} = I_{111}^\infty (1 - e^{-k\tau}), \quad (4.1)$$

где I_{111}^∞ – максимальная интегральная интенсивность рефлекса 111;

k – константа скорости;

τ – время.

Кажущуюся энергию активации E_a определяли из уравнения Аррениуса:

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad (4.2)$$

где A – коэффициент пропорциональности.

4.1.2 Результаты термической обработки на воздухе

На рисунке 4.1 приведены рентгеновские дифрактограммы и результаты РФА продуктов термической обработки на воздухе образца состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Можно заключить, что термическая обработка при 400 °С практически не влияла на кристаллическую структуру, а существенные изменения в строении наблюдались лишь после обработки при 600 °С. Образовавшаяся слабо окристаллизованная фаза была отнесена к структурному аналогу сепиолита на основании близости межплоскостного расстояния 13,6 Å [159]. Данная фаза могла образоваться путём частичной аморфизации никель-кислородного подслоя и соединения кристаллической части слоёв друг с другом посредством Si–O–Si связей (рисунок 4.1). Существует некоторая неопределённость с кристаллической структурой образующейся фазы, поскольку, например, в работе [90] отмечалось образование талькоподобной фазы, по крайней мере, для случая обработки образцов состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Однако, талькоподобная фаза, при общей схожести положения дифракционных максимумов, характеризуется значительно меньшим значением межплоскостного расстояния (9,3 Å по данным карточки COD 9008297). Более подробно обсуждение строения образующейся фазы будет продолжено в пункте 4.1.4 с учётом результатов термических исследований другими методами. При увеличении температуры обработки до 1000 °С происходило полное разрушение данной фазы с образованием NiO, небольшого количества Ni_2SiO_4 , а также рентгеноаморфной фазы, по всей вероятности, SiO_2 .

На рисунке 4.2 приведены ПЭМ микрофотографии, отражающие изменения строения стенки гидросиликатных наносвитков при увеличении температуры термической обработки. Обработка наносвитков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при 600 °С на воздухе приводила к увеличению толщины слоёв и практически к двукратному увеличению межплоскостного расстояния (электронная дифракция на вставке рисунка 4.2), что находится в соответствии с данными рентгеновской дифракции. При этом регулярность расположения слоёв в стенке нарушалась, а между слоями можно наблюдать наличие аморфного вещества. Внутренний канал при этом сохранялся. При дальнейшем увеличении температуры обработки в стенке наносвитка происходила кристаллизация частиц NiO пластинчатой морфологии, окружённых аморфным веществом. Внутренний канал на данном этапе обработки уже не наблюдался, хотя частицы в целом сохраняли свою прежнюю, вытянутую форму. Следует отметить, что в случае присутствия примеси (например, катионов железа) даже в небольших количествах происходит образование Ni_2SiO_4 [64]. Удельная площадь поверхности в

зависимости от температуры термической обработки изменялась слабо и вплоть до 600 °С составляла 46–50 м²/г, однако после обработки при 1000 °С удельная площадь поверхности уменьшилась до 17 м²/г.

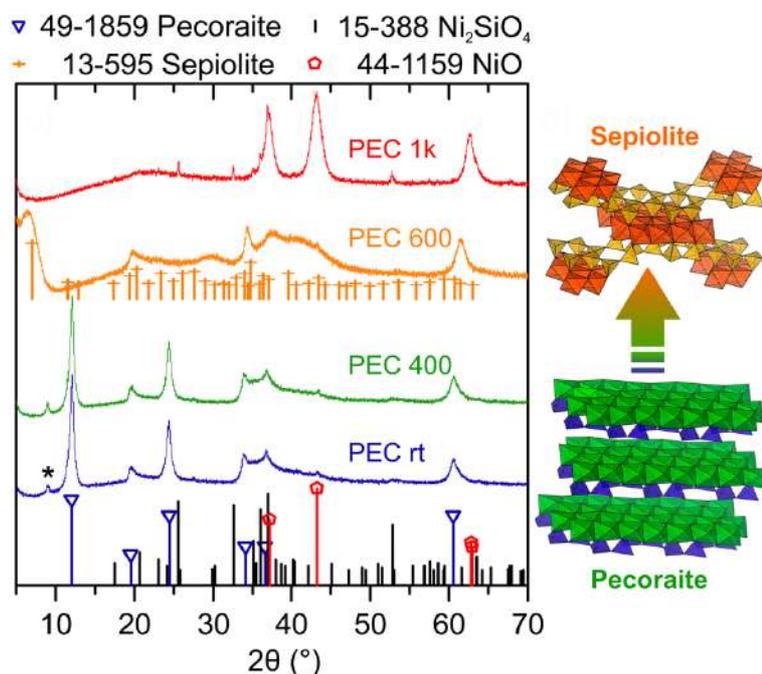


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы гидросиликатных наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PEC rt) и продуктов их термической обработки на воздухе при температурах 400 °С (PEC 400), 600 °С (PEC 600) и 1000 °С (PEC 1k), а также мотивы кристаллических структур пекораита и сепиолита. Указаны номера карточек согласно базе данных PDF-2 [231]

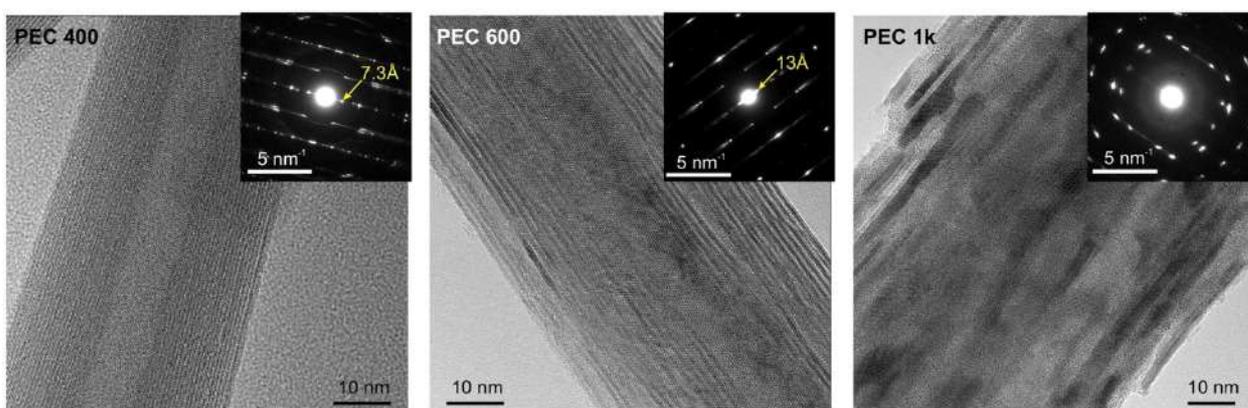


Рисунок 4.2 – ПЭМ микрофотографии строения стенки продуктов термической обработки наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. На вставках приведена соответствующая электронная дифракция [231]

На рисунке 4.3.а,с приведены ДСК и ТГ кривые, полученные при обработке образцов в потоке воздуха. Можно выделить три основные температурные области наблюдения тепловых эффектов: 100–400 °С, 400–800 °С и 800–1100 °С. В первой области небольшой эндотермический эффект до 200 °С вызван, скорее всего, удалением адсорбированных молекул воды, составляющих до 4% массы образца. В интервале от 200 до 400 °С наблюдалась непрерывная потеря массы без ярко выраженных тепловых эффектов, что может быть вызвано удалением сильно связанной воды и дегидроксилированием внешних слоёв наноситков.

В температурном диапазоне 400–800 °С наблюдался ярко выраженный, но вместе с тем достаточно широкий эндо-эффект с потерей массы вплоть до 9%. Этот эффект мог быть связан с объёмным дегидроксилированием [107], частичной аморфизацией и образованием сепиолитоподобной фазы. Интересно, что с ростом содержания никеля (до $x = 0,33$) положение максимума эффекта смещалось в область сначала более высоких температур (от 635 до 649 °С), а затем – менее высоких (619 и 587 °С для $x = 0,67$ и 1, соответственно), относительно образца $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0$, рисунок 4.3.а). При этом для случаев $x = 0,33$ и 0,5 основной эндо-эффект сопровождался плечом (вставка на рисунке 4.3.а), расположенным при той же температуре, что и максимум эндо-эффекта образца $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 1$). Данное явление может служить косвенным подтверждением рассмотренного в подразделах 2.6 и 3.2 эффекта перераспределения замещающих друг друга катионов по слою переменной кривизны. Обогащённая никелем внешняя оболочка наноситка могла в таком случае подвергаться дегидроксилированию и частичной аморфизации в первую очередь, защищая на некоторое время, таким образом, внутреннюю часть наноситка, обогащённую катионами магния. После протекания указанного фазового перехода вплоть до границы рассматриваемого температурного диапазона для всех образцов наблюдалась небольшая потеря массы без выраженного теплового эффекта, связанная, по всей видимости, с продолжающимся дегидроксилированием сепиолитоподобной фазы.

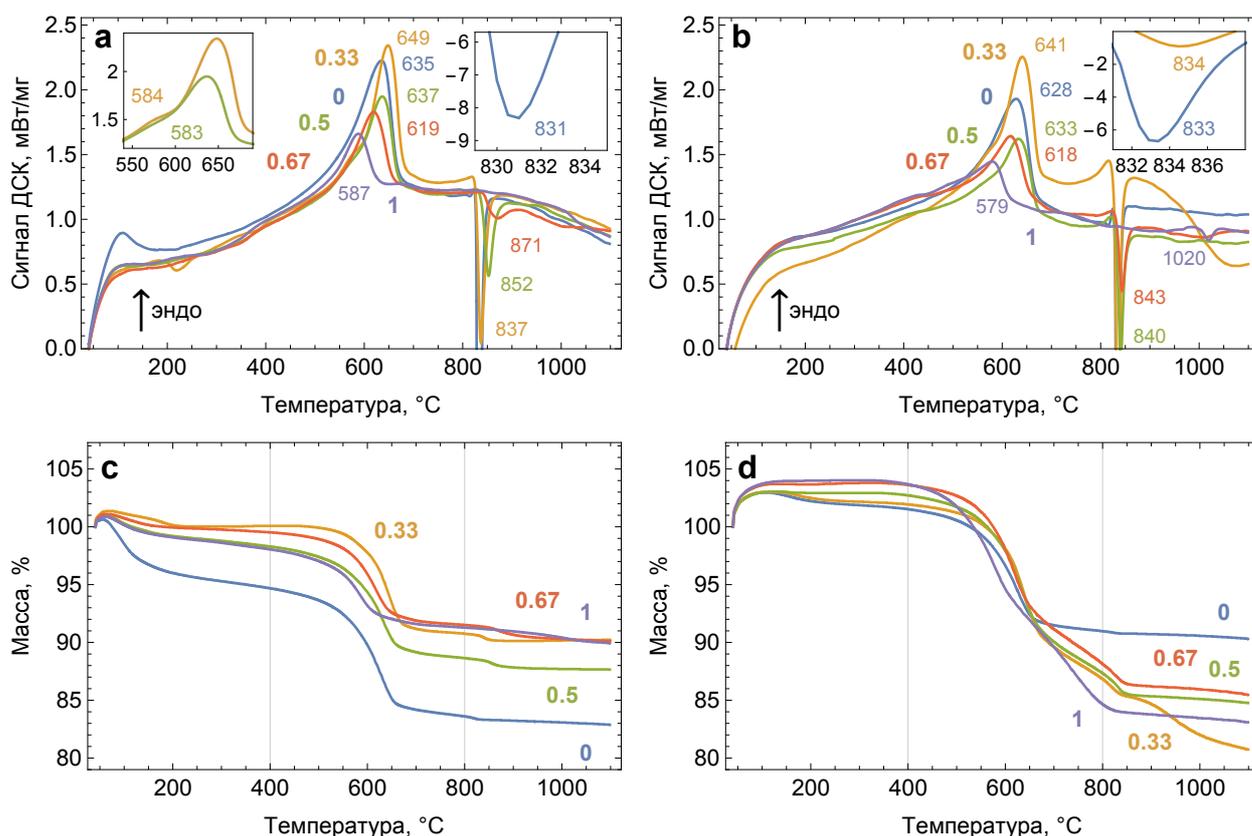


Рисунок 4.3 – ДСК кривые для наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ при термической обработке а) на воздухе; б) в смеси Ar–H₂. ТГ кривые для наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ при термической обработке с) на воздухе; д) в смеси Ar–H₂ [219]

В температурном диапазоне 800–1100 °C для малых содержаний никеля наблюдался интенсивный экзо-эффект, связанный с образованием фазы силиката, преимущественно, со структурой форстерита $(Mg,Ni)_2SiO_4$ (см. рентгеновские дифрактограммы на рисунке 4.4). Величина эффекта существенно зависела от содержания никеля: так, эффект становился слабо выраженным при $x = 0,67$ и отсутствовал при $x = 1$. Вместо этого при $x = 1$ кристаллизовался NiO (рисунок 4.4) с небольшим по величине экзо-эффектом при температуре около 1020 °C.

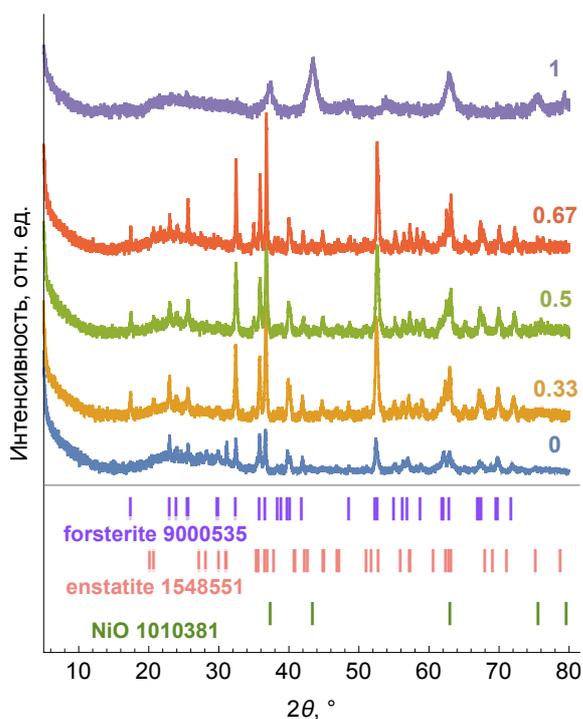
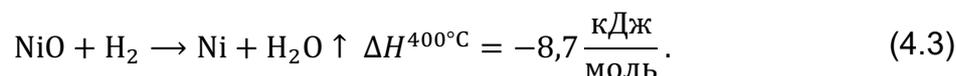


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов термического анализа на воздухе. Указаны номера карточек согласно базе данных COD [219]

4.1.3 Результаты термической обработки в среде Ar–H₂

На рисунке 4.3.b,d приведены ДСК и ТГ кривые, полученные при обработке образцов в потоке смеси Ar–H₂. Предполагалось, что фазовые превращения в данном случае сопровождаются восстановлением катионов Ni²⁺ до металла, протекающим со сравнительно слабым экзо-эффектом [241] (см. реакцию (4.3)). Данный процесс, будучи отчётливо различимым в рамках метода ТПВ (рисунок 4.5), практически не отражается на ДСК кривых на фоне сравнительно большого эндо-эффекта дегидроксилирования и аморфизации. В то же время процесс восстановления проявлялся на ТГ кривых в виде увеличенной (по сравнению с термическим анализом на воздухе) потерей массы за счёт выделения паров воды – продуктов реакции восстановления:



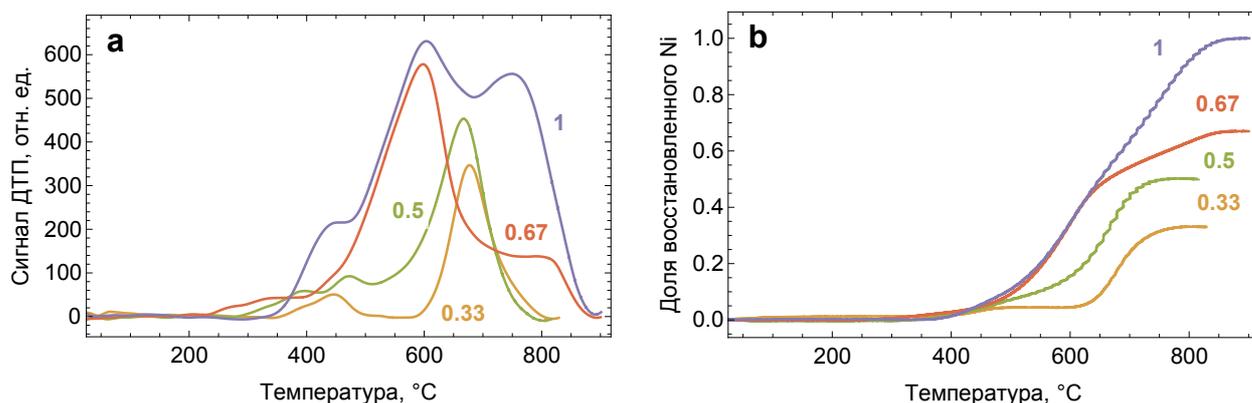


Рисунок 4.5 – Дифференциальные (а) и интегральные (б) профили потребления водорода при восстановлении наносвистков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [219]

Согласно профилям потребления водорода (рисунок 4.5), процесс восстановления для большинства составов начинался после $300\text{ }^\circ\text{C}$ и носил комплексный характер. Сложные формы профилей связаны, вероятно, с наложением серии структурно-фазовых переходов. Примечательно, что при $x = 0,33$ на профиле наблюдалась температурная область ($500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) с практически нулевым потреблением водорода. При увеличении содержания никеля данная область на профилях отсутствовала, а восстановление проходило непрерывно. Фазовый состав образцов, подвергнутых термическому анализу, представлял собой смесь фаз металлического никеля, SiO_2 (кристаллического и аморфного), форстерита Mg_2SiO_4 и, возможно, незначительного количества энстатита MgSiO_3 (рисунок 4.6). При этом, как показал РСМА карт распределения элементов (рисунок 4.7), восстановление никеля происходило полностью.

Анализ фазового состава продуктов термической обработки с $x = 0,67$ и 1 при серии заданных температур в соответствии с данным термического анализа показал возможность частичного восстановления никеля при сопутствующем образовании сначала сепиолитоподобной фазы, а затем кристаллического или аморфного SiO_2 . Поскольку данные результаты были интересны, в первую очередь, с точки зрения анализа размеров никелевых частиц и их связи с каталитической активностью полученных композитов, то они приведены в подразделе 4.5.

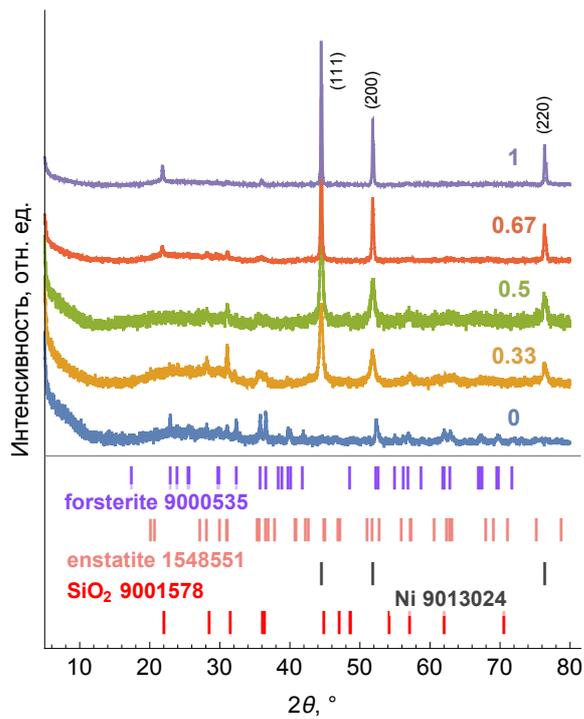


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов термического анализа в смеси Ar–H₂. Указаны номера карточек согласно базе данных COD [219]

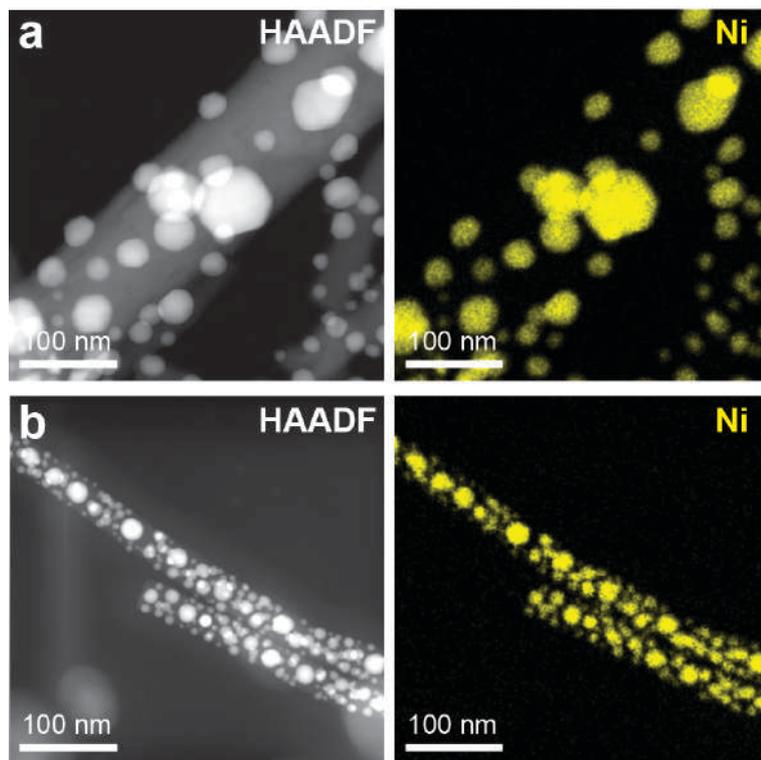
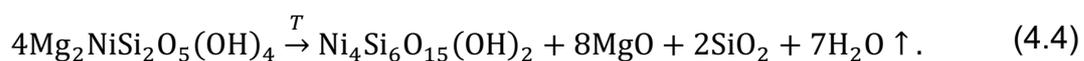


Рисунок 4.7 – СПЭМ микрофотографии и карты распределения никеля в продуктах термического анализа наносвистков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с $x = \text{a) } 0,67; \text{b) } 1$ в смеси Ar–H₂ [219]

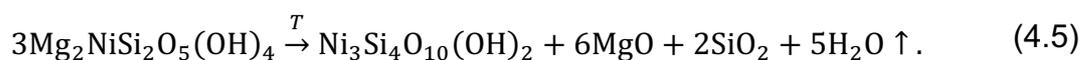
4.1.4 Фазовый состав в интервале 500–600 °С и сводная таблица фазовых превращений

Следует дополнительно обратить внимание на неопределённость в строении фазы, образующейся в результате дегидроксилирования хризотила в температурном интервале 500–600 °С (в гидротермальных условиях и на воздухе) [165, 201, 259, 270, 402]. Тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ и сепиолит $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2$ относятся к одной группе 2:1 слоистых гидросиликатов, в которых кремний-кислородный подслой окружает металл-кислородный подслой с обеих сторон (рисунок 4.8). Важным вопросом является отсутствие или наличие Si–O–Si связи между соседними слоями, поскольку предполагается, что именно данная связь подавляет сдвиговые деформации в стенке и, таким образом, делает более воспроизводимыми (подчиняющимися теории Бернулли–Эйлера) механические свойства (величину модуля Юнга) отдельных наносвитков (см. пункт 4.7.6). Однозначному определению препятствует то обстоятельство, что спорные фазы характеризуются схожими картинками дифракции и получаются из частиц с тубулярной морфологией.

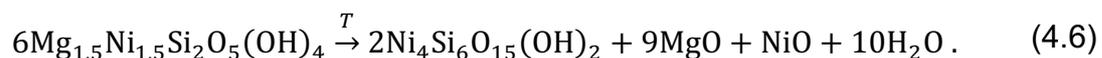
В пользу образования в процессе термической обработки хризотила сепиолитоподобной фазы говорят следующие наблюдения. Присутствие хризотила в качестве примеси отмечалось не только для талька, но и для сепиолита [165, 201, 402]. Межплоскостное расстояние образующейся фазы – около 13 Å (7° по 2θ) – близко скорее к межплоскостному расстоянию сепиолита, чем талька (см. положения максимумов на рисунке 4.8). Другим аргументом в пользу образования сепиолитоподобной фазы является факт прекращения потребления водорода при обработке образца состава $Mg_2NiSi_3O_5(OH)_4$ ($x = 0,33$, рисунок 4.5). Можно предположить, что основной причиной прекращения потребления водорода выступает структурная стабилизация никеля в новой фазе 2:1 гидросиликата. В таком случае для рассматриваемого состава можно написать уравнения реакций, при которых большинство катионов никеля оставались бы в новой фазе. Для перехода в сепиолит:



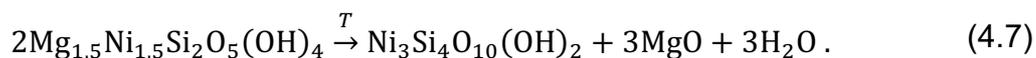
Для перехода в тальк:



Фазовое превращение в сепиолит состава с $x = 0,5$ уже не может происходить без выделения некоторого количества катионов никеля в виде, например, NiO, для немедленного восстановления:



В то же время, переход в тальк состава с $x = 0,5$ всё ещё может быть осуществлён без выделения NiO:



Поскольку на профиле потребления водорода указанная особенность присутствует только для состава с $x = 0,33$, но не для состава с $x = 0,5$, то это может выступать свидетельством в пользу образования именно сепиолитоподобной фазы.

Результаты определения температуры, характера и причин тепловых эффектов сведены в таблицу 4.1.

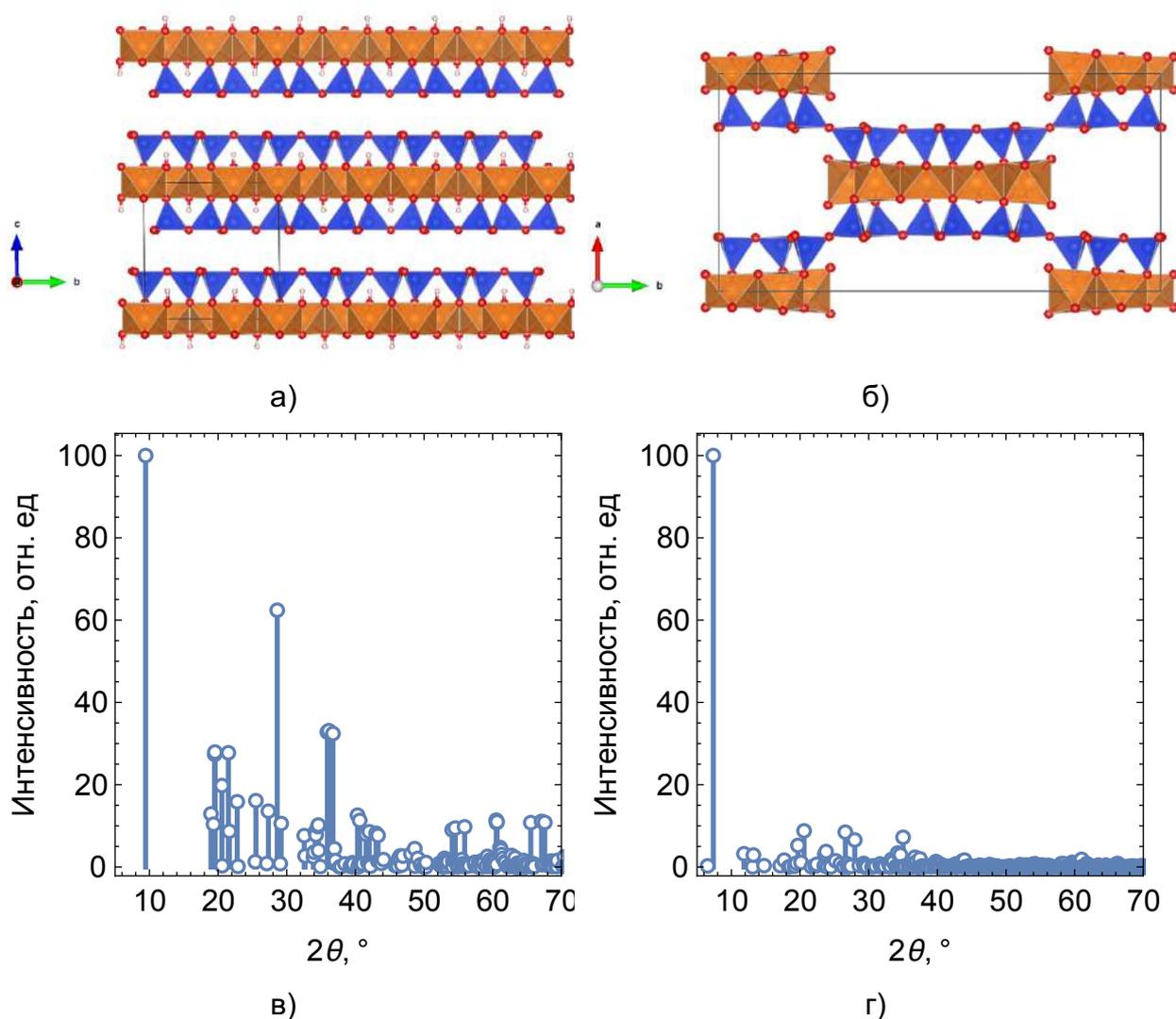


Рисунок 4.8 – Кристаллические структуры а) талька; б) сепиолита. Расчётные положения максимумов рентгеновской дифракции $K\alpha_1$ излучения меди на кристаллических структурах в) талька; г) сепиолита

Таблица 4.1 – Структурно-фазовые переходы в гидросиликатных наносвитках

T	x	Потеря массы, %	T_{\max} , °C	Отнесение эффекта	
100 – 400 °C	0	3-4; 2 (в)	–	Удаление адсорбированной воды, дегидроксилирование	
	0,33	1-2; 1-2 (в)			
	0,5	2; <1 (в)			
	0,67	1-2; <1 (в)	340 (тпв)	Восстановление Ni из хризотила	
			390 (тпв)		
			–	Удаление адсорбированной воды, дегидроксилирование	
			274 (тпв)		Восстановление Ni из хризотила, и, вероятно из примеси Ni(OH) ₂
			335 (тпв)		
			1	2; <1 (в)	–
400 – 800 °C	0	11; 11 (в)	628 ср. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу	
			635 ср. энд.		
	0,33	9; 16 (в)	400 (тпв)	Восстановление Ni из хризотила	
			445 (тпв)		
			579 пл. сл. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу обогащённой Ni части	
			584 пл. сл. энд.		
			641 ср. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу обогащённой Mg части	
			649 ср. энд.		
	677 (тпв)	Восстановление Ni в процессе и после перехода			
	0,5	9; 16 (в)	472 (тпв)	Восстановление Ni из хризотила	
			579 пл. сл. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу обогащённой Ni части	
			583 пл. сл. энд.		
			633 ср. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу обогащённой Mg части	
			637 ср. энд.		
			667 (тпв)	Восстановление Ni из аморфной фазы, образующейся при переходе	
	0,67	8; 16 (в)	449 (тпв)	Восстановление Ni из хризотила	
			596 (тпв)	Восстановление Ni из аморфной фазы, образующейся при переходе	
			618 ср. энд. (в)	Переход в сепиолитоподобную фазу	
			619 ср. энд.		
			790 (тпв)	Восстановление Ni из продуктов дегидроксилирования сепиолитоподобной фазы	

Продолжение таблицы 4.1

T	x	Потеря массы, %	T_{\max} , °C	Отнесение эффекта	
400 – 800 °C	1	7; 20 (в)	447 (тпв)	Восстановление Ni из хризотила	
			579 сл. энд. (в)		
			587 сл. энд.		
			600 (тпв)	Восстановление Ni из аморфной фазы, образующейся при переходе	
			790 (тпв)	Восстановление Ni из продуктов дегидроксилирования сепиолитоподобной фазы	
800 – 1100 °C	0	1; <1 (в)	831 с. экз.	Кристаллизация форстерита	
			833 с. экз. (в)		
	0,33	1; 6 (в)	834 с. экз. (в)		$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2MgSiO_3$
			837 ср. экз.		
			1080 ср. экз. (в)		
	0,5	1; 4 (в)	840 ср. экз. (в)	Кристаллизация форстерита	
			852 ср. экз.		
			970 о.сл. экз. (в)	Кристаллизация SiO ₂ и/или энстатита	
			1075 о.сл. экз. (в)		
	0,67	1; 3 (в)	843 ср. экз. (в)	Кристаллизация форстерита, возможно, с примесью Ni ²⁺	
			871 сл. экз.	Кристаллизация Mg-Ni-форстерита	
			950 сл. экз. (в)	Кристаллизация SiO ₂ и/или энстатита	
			1008 сл. экз. (в)		
			1008 пл. о.сл. экз.	Кристаллизация SiO ₂ и/или энстатита	
			1040 о.сл. экз.		
1	1-2; 2 (в)	1020 сл. экз. (в)	Кристаллизация SiO ₂		
		1020 о.сл. экз.	Кристаллизация NiO и/или SiO ₂		

T_{\max} – температура максимума теплового эффекта; «(в)» – эффект наблюдался в атмосфере Ar–H₂; «(тпв)» – температура определена по профилям потребления H₂; «пл.» – плечо; «о.сл.» – очень слабый; «сл.» – слабый; «ср.» – средний; «с.» – сильный; «энд.» – эндотермический; «экз.» – экзотермический.

4.1.5 Кинетика восстановления никеля из наносвитков состава

Ni₃Si₂O₅(OH)₄

На рисунке 4.9.а-в представлены дифрактограммы наносвитков Ni₃Si₂O₅(OH)₄ в интервалах 3–15 и 39–48° 2θ в зависимости от температуры отжига на воздухе. Проведённый анализ показал, что в интервале 400–600 °C происходила химическая трансформация с разрушением фазы пекораита и образованием сепиолитоподобной фазы с характерным рефлексом при 5–7° 2θ и оксида никеля. Зависимости степени превращения от температуры, определенные как

нормированные интегральные интенсивности рефлексов в областях $4\text{--}8^\circ 2\theta$ и $10\text{--}13^\circ 2\theta$, представлены на рисунке 4.9.г. Кинетики разложения $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при отжигах со скоростями 1 и $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ различались незначительно, характерные температуры полупревращений составили 548 и 538°C , соответственно.

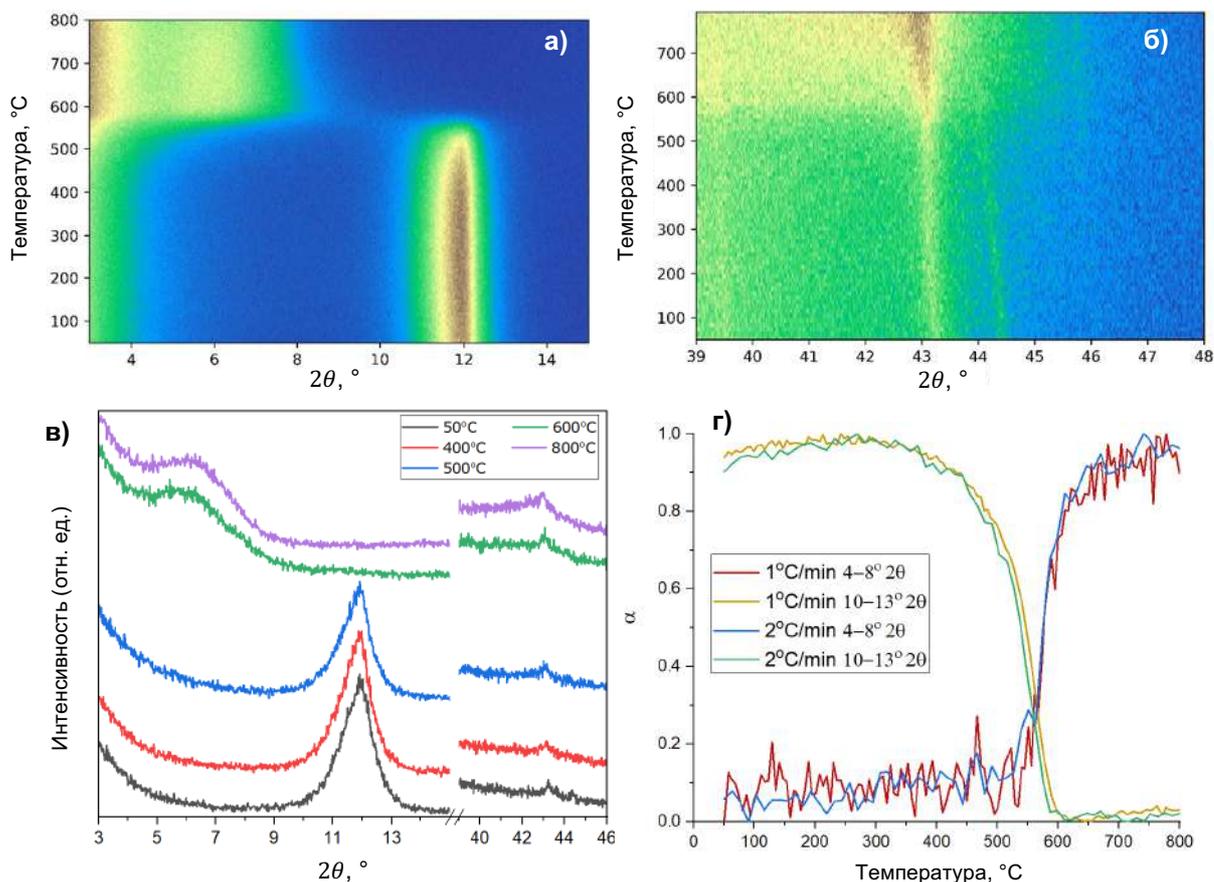


Рисунок 4.9 – а-в) Рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в интервалах $3\text{--}15$ и $39\text{--}48^\circ 2\theta$ в зависимости от температуры отжига на воздухе; г) зависимость нормированных интегральных интенсивностей дифракционных максимумов от температуры

При отжиге в $\text{Ar}\text{--}\text{H}_2$ атмосфере (рисунок 4.10) фаза со структурой пекораита с характерным рефлексом при $10\text{--}13^\circ 2\theta$ оставалась стабильной до температуры около 400°C , после чего начинался процесс восстановления катионов никеля до металла, выразившийся на дифрактограммах в виде увеличения интенсивности рефлекса Ni^0 111 при $44^\circ 2\theta$. При этом в интервале углов $4\text{--}8^\circ 2\theta$ так же, как и при термической обработке на воздухе, наблюдалось образование сепиолитоподобной фазы. Полное разложение фазы со структурой пекораита происходит при 575°C , что также соответствует максимальной интенсивности рефлекса

сепиолитоподобной фазы и излому на зависимости степени превращения металлического никеля от времени (рисунок 4.10.г). Такой излом может объясняться тем, что дальнейшее восстановление никеля происходит уже из сепиолитоподобной фазы.

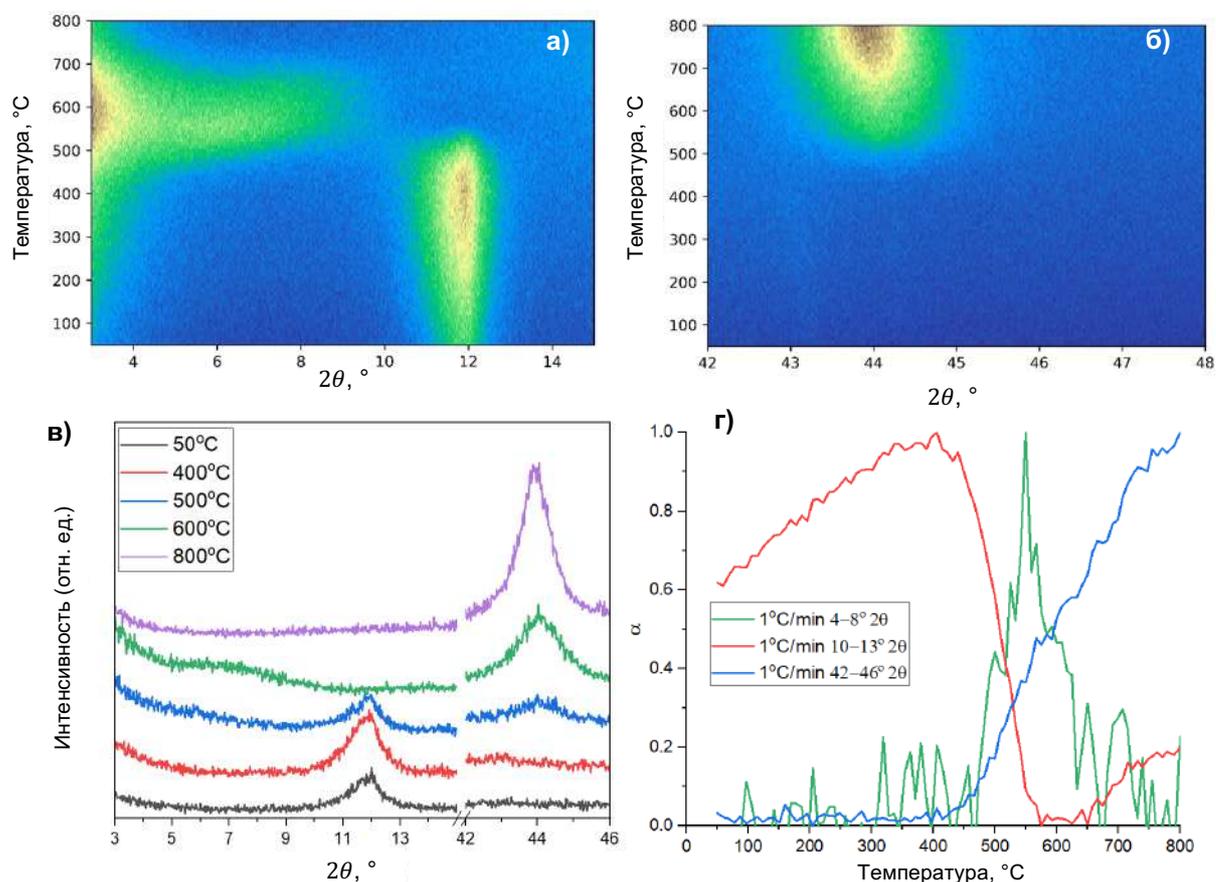


Рисунок 4.10 – а-в) Рентгеновские дифрактограммы наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в интервалах 3–15 и 39–48° 2θ в зависимости от температуры отжига смеси Ar–H₂; г) зависимость нормированных интегральных интенсивностей дифракционных максимумов от температуры

Временные зависимости интенсивности рентгеновской дифракции пика Ni 111 при изотермических выдержках 460, 480, 500 и 520 °C в Ar–H₂ атмосфере представлены на рисунке 4.11. При исследовании кинетики образования металлического никеля зависимость интегральной интенсивности пика Ni 111 от времени при различных температурах описывали уравнением (4.1) (рисунок 4.11.а,б).

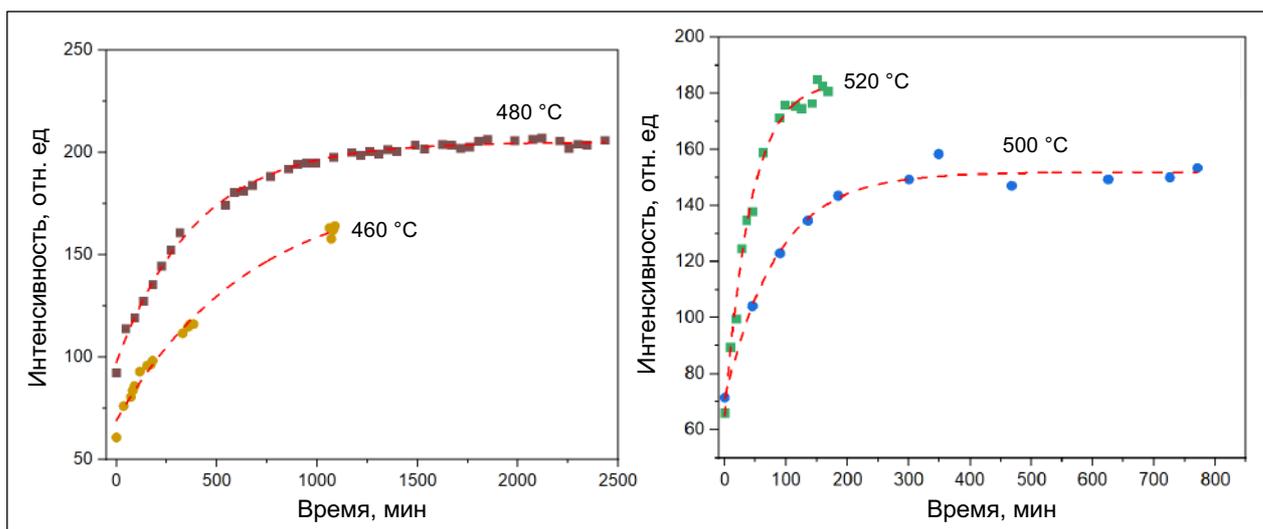


Рисунок 4.11 – Временные зависимости интенсивности рентгеновской дифракции пика Ni 111 при изотермических выдержках 460, 480, 500 и 520 °C в Ar–H₂

Для определения кажущейся энергии активации зависимость полученных констант скоростей образования металлического никеля от температуры линейризовали в аррениусовских координатах в соответствии с уравнением (4.2) (рисунок 4.12). Рассчитанная кажущаяся энергия активации составила 237 ± 34 кДж/моль, что значительно выше кажущейся энергии активации при восстановлении никеля из NiO, которая составляет около 92–110 кДж/моль [147, 308]. Данное различие вызвано, скорее всего, эффектом структурной стабилизации за счёт наличия кремний-кислородного подслоя.

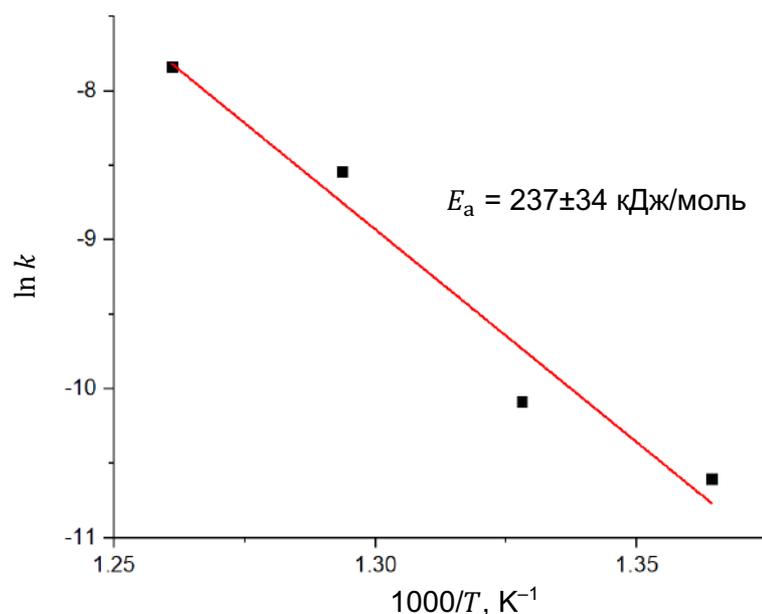


Рисунок 4.12 – Определение энергии активации восстановления металлического никеля в наносвитках состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄

4.2 Наносвитки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и продукты их термической обработки – анодные материалы литий-ионных аккумуляторов

В данном подразделе представлены результаты исследования влияния термической обработки на воздухе на структурно-морфологические особенности нанотубулярного гидросиликата никеля и его эксплуатационные характеристики при работе в качестве материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора (ЛИА). Предполагалось, что термическая обработка должна приводить к повышению эффективности работы ЛИА вследствие удаления структурно связанной воды сначала из приповерхностных слоев, а затем и из объёма наносвитков (см. подраздел 4.1).

4.2.1 Синтез нанотубулярного гидросиликата никеля

В качестве исходных реагентов использовались $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), SiO_2 (аэросил марки А-300), NaOH (х.ч.). Из расчета мольного соотношения $\text{Ni/Si} = 1,5$ необходимое количество SiO_2 диспергировали в 1 М водном растворе NaOH при постоянном перемешивании в течение 12 часов до по возможности полного растворения, затем по каплям добавлялся 0,5 М водный раствор NiCl_2 . Полученный осадок промывали дистиллированной водой методом декантации до отсутствия в растворе хлорид-ионов, что проверялось с помощью качественной реакции с раствором нитрата серебра. После этого осадок высушивали на воздухе при температуре 100 °С и измельчали в агатовой ступке.

Высушенный и измельченный осадок массой 2 г подвергали гидротермальной обработке при постоянном перемешивании, температуре 350 °С и давлении 14 МПа в течение 10 часов в сосуде высокого давления из нержавеющей стали ёмкостью 400 мл. В качестве гидротермальной среды использовали 0,1 М водный раствор NaOH . Затем продукт гидротермальной обработки промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной реакции раствора и высушивали на воздухе при температуре 100 °С. Аналогичным образом для дальнейшей термической обработки было подготовлено ещё три образца.

Продукты гидротермальной обработки подвергали термической обработке на воздухе при температурах 400, 600 и 1000 °С при скорости нагрева 5 °С/мин и времени изотермической выдержки 12 часов. По истечении времени выдержки образцы охлаждали вместе с печью.

4.2.2 Изготовление рабочих электродов

Для создания анодных материалов готовили раствор поливинилиденфторида Solef 5130 (Solvay) в N-метилпирролидоне в массовом соотношении 1:10. В данный раствор добавляли навеску сажи марки Super C65 (Timcal). К полученной суспензии добавляли навеску порошка исследуемого материала (около 1 г). Расчетное массовое соотношение активный материал/сажа/сухое связующее составило, таким образом, 90/5/5. Суспензию наносили на медную фольгу с помощью лабораторной намазочной машины AFA-I (MTI) и ракельного станка, обеспечивающего фиксированный зазор между его лезвием и фольгой 200 мкм.

Заготовку электрода высушивали в течение 20 мин в предварительно нагретом сушильном шкафу с усиленной конвекцией при температуре 100 °С. После сушки заготовку электрода прокатывали на прокатном стане. Из заготовки электрода с помощью штампа вырубали электроды диаметром 15 мм. Полученные электроды сушили в течение 10 часов под вакуумом в форкамере перчаточного бокса OmniLab (Vacuum Atmospheres) при температуре 110 °С. Далее в этом перчаточном боксе, заполненном аргоном, производилась сборка дисковых макетов электрохимических ячеек с рабочим электродом из исследуемого материала и вспомогательным электродом из металлического лития в пуговичных элементах типоразмера R2032. В качестве сепаратора использовался Celgard 2325 (Celgard), в качестве электролита TC-E 918 (Tinci), представляющий собой 1 М раствор LiPF₆ в смеси органических карбонатов.

Формировка (первый заряд) и циклирование изготовленных макетов осуществляли на автоматизированном зарядно-разрядном стенде CT3008W-5V10mA (Neware) в диапазоне напряжений от 0,05 до 3 В при удельном токе 10 мА/г. После испытаний (8 циклов) и делитирования (при удельном токе 10 мА/г до 3 В) макеты были разобраны в сухом перчаточном боксе, а исследуемые электроды были отмыты в диметилкарбонате.

4.2.3 Методики характеристики образцов

Фазовый состав продуктов гидротермальной и термической обработок, а также анодных материалов после циклирования исследовался методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Cu-K α 1,2 излучение). Расшифровка рентгеновских дифрактограмм проводилась с помощью базы данных ICDD PDF-2. Морфология продуктов гидротермальной обработки и термического отжига исследовалась на СЭМ FEI Quanta 200. Элементный состав образцов определялся с помощью встроенного РСМА марки EDAX.

Определение удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020. Предварительно образцы подвергались дегазации под вакуумом при температуре 90 °С в течение трех часов. Измерения проводили в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,05 до 0,3. Обработку изотерм адсорбции осуществляли с помощью теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

4.2.4 Результаты характеристики продуктов гидротермальной и термической обработок

Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки и термического отжига приведены на рисунке 4.13. Основной фазой, образовавшейся в процессе гидротермальной обработки, являлся нанотубулярный пекораит $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Данная фаза сохранялась и после термической обработки вплоть до 400 °С. В образце, обработанном при 600 °С, наблюдался фазовый переход в фазу со структурой, подобной структуре сепиолита $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2$ (см. пункт 4.1.4). Слабая кристалличность данной фазы могла быть связана с изначальным несоответствием заданного по синтезу стехиометрического соотношения Ni:Si (3:2) характерному мольному отношению этих элементов в фазе со структурой сепиолита (2:3). Увеличение температуры термической обработки до 1000 °С привело к формированию новой хорошо окристаллизованной фазы ортосиликата никеля Ni_2SiO_4 , которая могла сформироваться при данных условиях, вероятно, из-за небольшого количества примесного железа, полученного образцом на этапе гидротермальной обработки в стальном автоклаве.

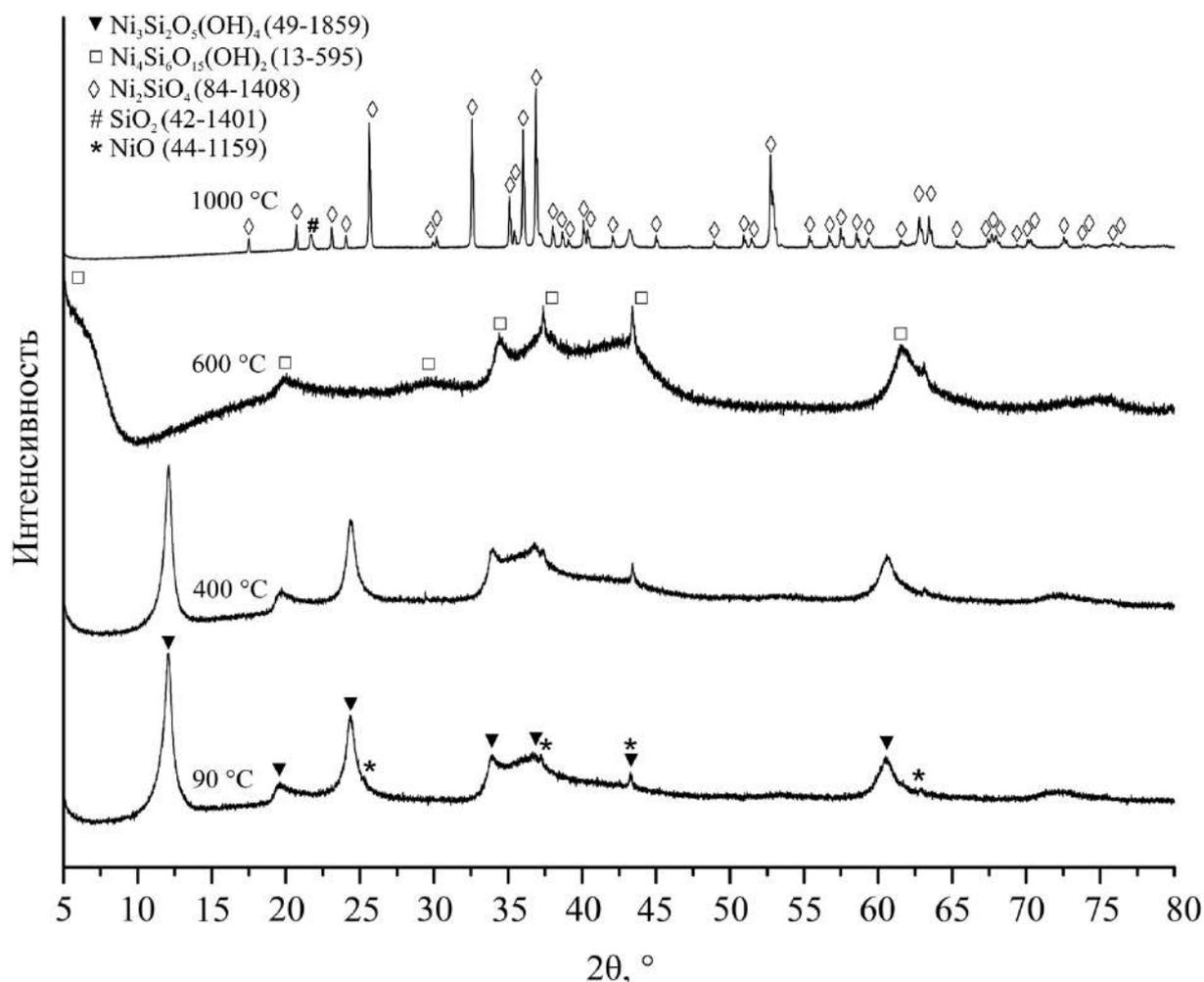


Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы наносвтков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и продуктов их термической обработки. РФА проводился по базе данных PDF-2 [64]

СЭМ микрофотографии продуктов гидротермальной и термической обработок представлены на рисунке 4.14. В результате гидротермальной обработки образовались частицы волокнистой формы с внешним диаметром до 100 нм и длиной около 4 мкм, склонные к образованию агрегатов размером в несколько десятков мкм. Общая морфология частиц сохранялась при термической обработке как минимум до 600 °C (рисунок 4.14.в). Дальнейшее повышение температуры до 1000 °C в данном случае привело к разрушению нанотубулярной морфологии и спеканию материала с образованием Ni_2SiO_4 (по данным рентгенофазового анализа).

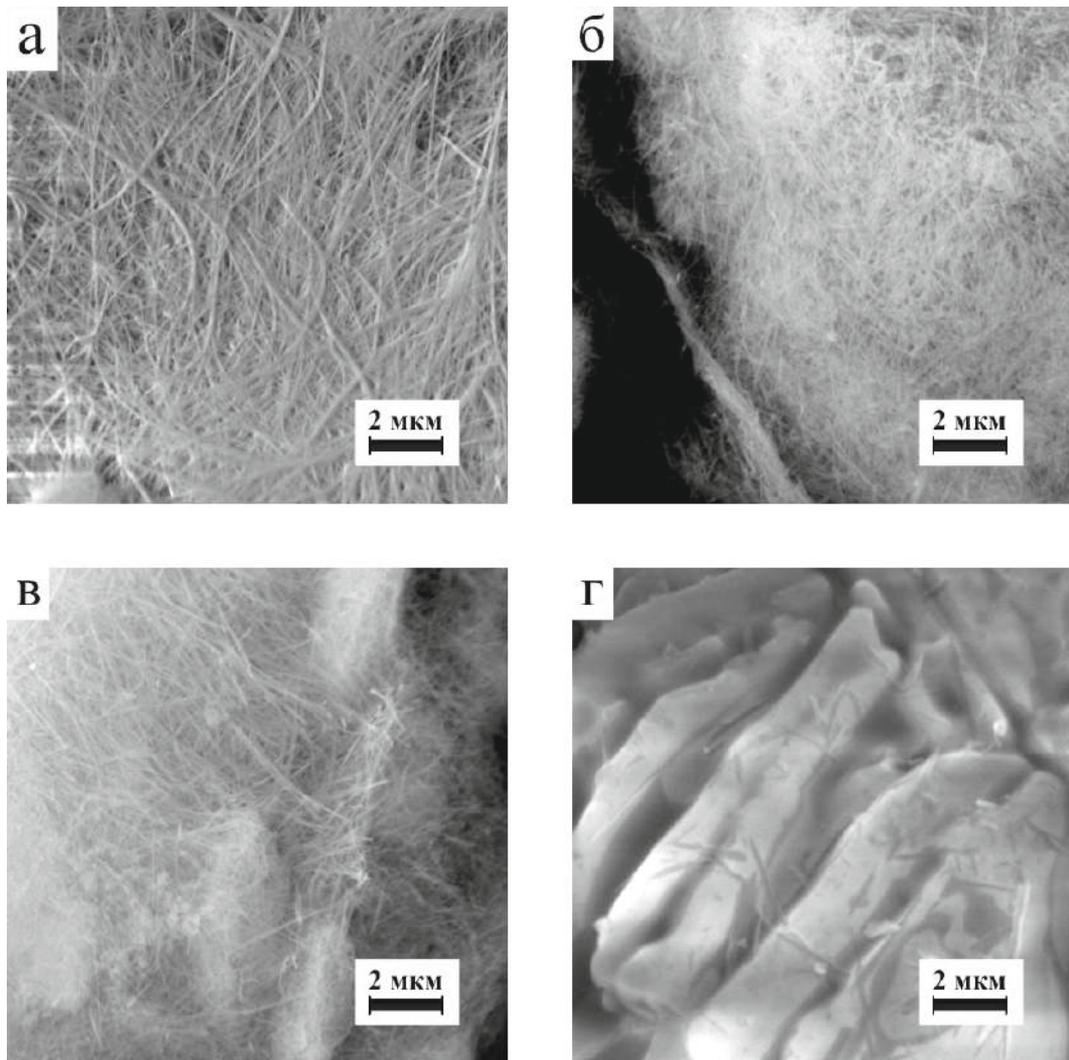


Рисунок 4.14 – СЭМ микрофотографии наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и продуктов их термической обработки при а) 90 °С; б) 400 °С; в) 600 °С; г) 1000 °С [64]

Элементный состав смеси, полученной в результате осаждения, продуктов гидротермальной обработки и термического отжига представлен в таблице 4.2. Рентгеноспектральный анализ показал, что мольное соотношение $\text{Ni}:\text{Si} = 1,5$ в смеси до гидротермальной обработки соответствовало расчетному. В результате гидротермальной обработки это отношение уменьшалось до 1,3, что могло быть связано как с погрешностью измерения, так и с действительным отклонением состава нанотубулярного гидросиликата от стехиометрического. В процессе термической обработки соотношение $\text{Ni}:\text{Si}$ увеличивается, достигая максимума при 1000 °С, коррелирующего с образованием фазы Ni_2SiO_4 .

Таблица 4.2 – Элементный состав и удельная площадь поверхности образцов до и после гидротермальной и термической обработок

Образец	Содержание, ат.%			Ni:Si	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
	Ni	Si	O		
До ГТО	14,5	9,5	76,0	1,5	н/д
После ГТО	21,9	16,5	61,6	1,3	137
После 400 °С	20,8	15,5	63,7	1,3	120
После 600 °С	24,0	17,7	58,3	1,4	114
После 1000 °С	27,0	11,5	61,5	2,3	71

Результаты определения удельной поверхности приведены в таблице 4.2. С увеличением температуры термического отжига удельная поверхность образцов снижалась, причем для образца, обработанного при 1000 °С – почти в два раза по сравнению с исходным значением. Это связано с наблюдающимися, согласно данным рентгеновской дифрактометрии (см. рисунок 4.13), изменениями фазового состава, приводящими к разрушению внутреннего канала и спеканию частиц (см. рисунок 4.14).

4.2.5 Работа макетов литий-ионных аккумуляторов

На рисунке 4.15 представлены дифрактограммы исследуемых электродов на основе нанотубулярного гидросиликата никеля и продуктов его термической обработки до сборки макетов и проведения испытаний. Гидросиликат никеля и продукты его термической обработки наблюдались на дифрактограммах в качестве основных фаз. Гало в области $20\text{--}35^\circ 2\theta$ вызвано наличием в составе анодного материала сажи и полимерного связующего.

С целью получения дополнительной информации о возможных необратимых фазовых превращениях в анодном материале макеты после 6 циклов заряда-разряда были разобраны, и материалы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции. Соответствующие дифрактограммы представлены на рисунке 4.16. По виду рентгеновских дифрактограмм можно заключить, что вне зависимости от исходной кристаллической структуры анодного материала при работе макета происходило её разрушение с образованием, в основном, рентгеноаморфных или крайне слабо окристаллизованных фаз. В области $20\text{--}35^\circ 2\theta$ также наблюдалось гало, как и на дифрактограммах анодных материалов до проведения испытаний. Полное определение образовавшихся фаз представляется затруднительным.

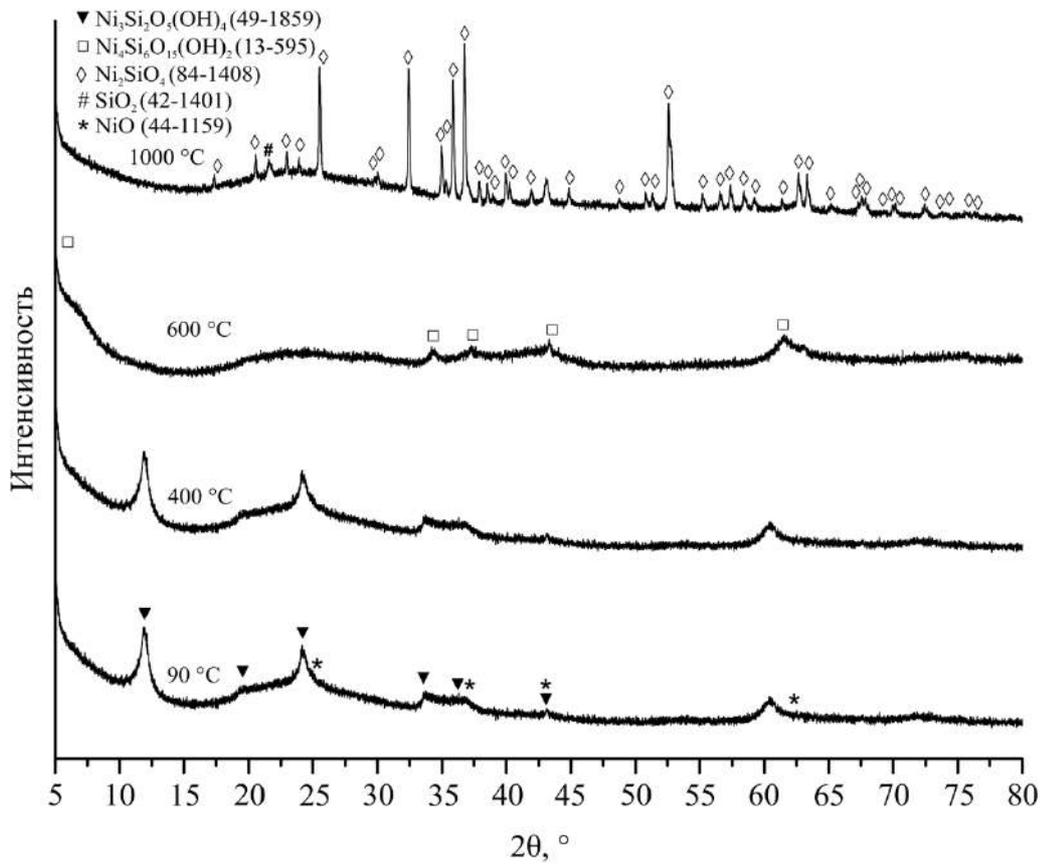


Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых электродов до циклирования [64]

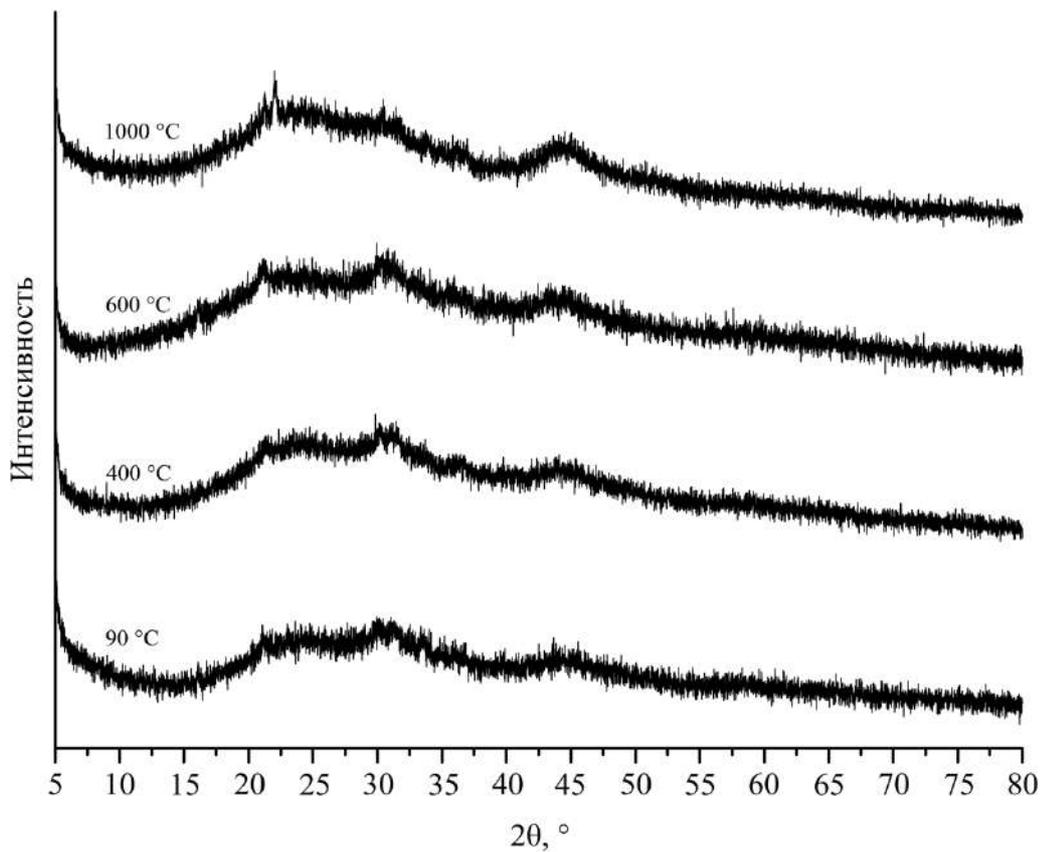


Рисунок 4.16 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых электродов после циклирования [64]

На рисунке 4.17 представлены зарядные и разрядные кривые макетов литий-ионных аккумуляторов с исследуемым электродом в диапазоне напряжений от 0,05 до 3 В при удельном токе 10 мА/г. Все макеты демонстрировали высокие значения удельной ёмкости при внедрении лития на первом цикле, однако при извлечении лития это значение снижалось примерно в 2 раза. Одной из причин наблюдаемой высокой необратимости на первом цикле является образование пассивирующего слоя SEI (solid electrolyte interphase) на отрицательном электроде из-за высокой удельной площади поверхности исследуемого материала (см. таблицу 4.2).

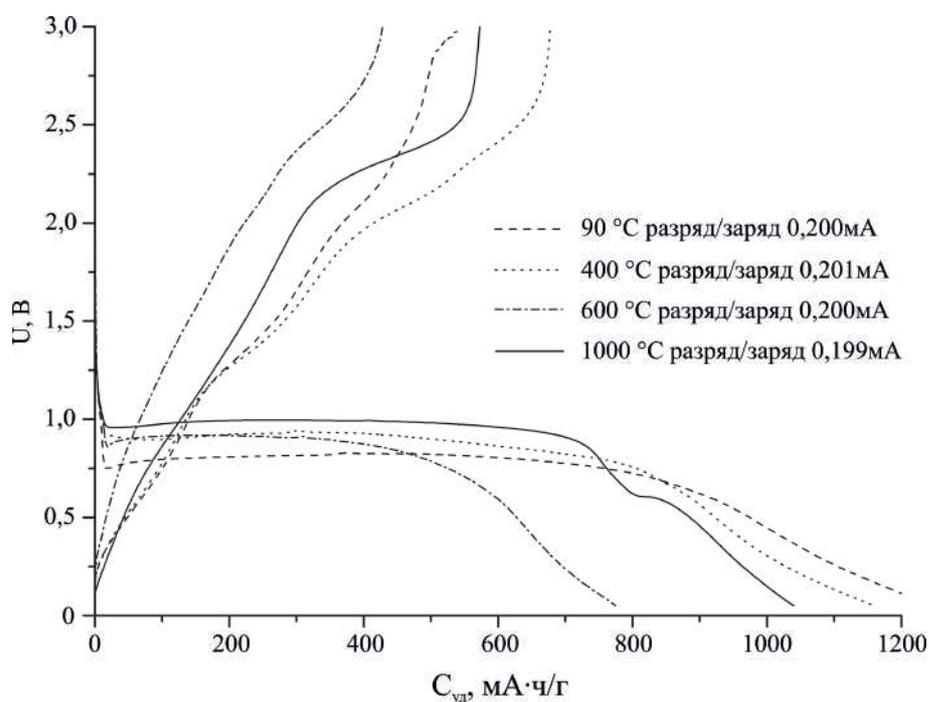


Рисунок 4.17 – Зарядно-разрядные кривые макета литий-ионного аккумулятора с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвистков [64]

На рисунке 4.18 приведены зарядные и разрядные удельные ёмкости образцов для 6 циклов. Чем выше температура термического отжига, тем более низкие значения удельной ёмкости демонстрировали образцы. При последующих циклах удельная ёмкость снижалась медленнее для образцов, подвергшихся термической обработке. Значения обратимостей на первом и последующих циклах представлены на рисунке 4.19. По всей вероятности, полное или частичное разрушение кристаллической структуры анодного материала происходило уже на первом цикле и наряду с образованием плёнки SEI обуславливало наблюдаемую кулоновскую эффективность в диапазоне 40–60%. После первого цикла исследуемые анодные материалы продолжали работать со средним значением кулоновской эффективности

88%. При этом наименьшей кулоновской эффективностью обладал электрод на основе нанотубулярного гидросиликата никеля, не подвергавшегося термической обработке. По сравнению с остальными образцами в серии, он содержал наибольшее количество структурно связанной воды и ОН-групп, способствующих протеканию необратимых процессов. Наибольшую обратимость на первом цикле показал образец, обработанный при 400 °С. По всей видимости, при этой температуре был достигнут баланс между степенью дегидроксилирования и сохранностью нанотубулярной морфологии. Дальнейшее увеличение температуры термического отжига приводило как к уменьшению обратимости, так и разрядной емкости макетов на первом цикле. С другой стороны, при последующих циклах обратимость продуктов термического отжига при 600 и 1000 °С быстрее достигала своих максимальных значений (рисунок 4.19.в,г).

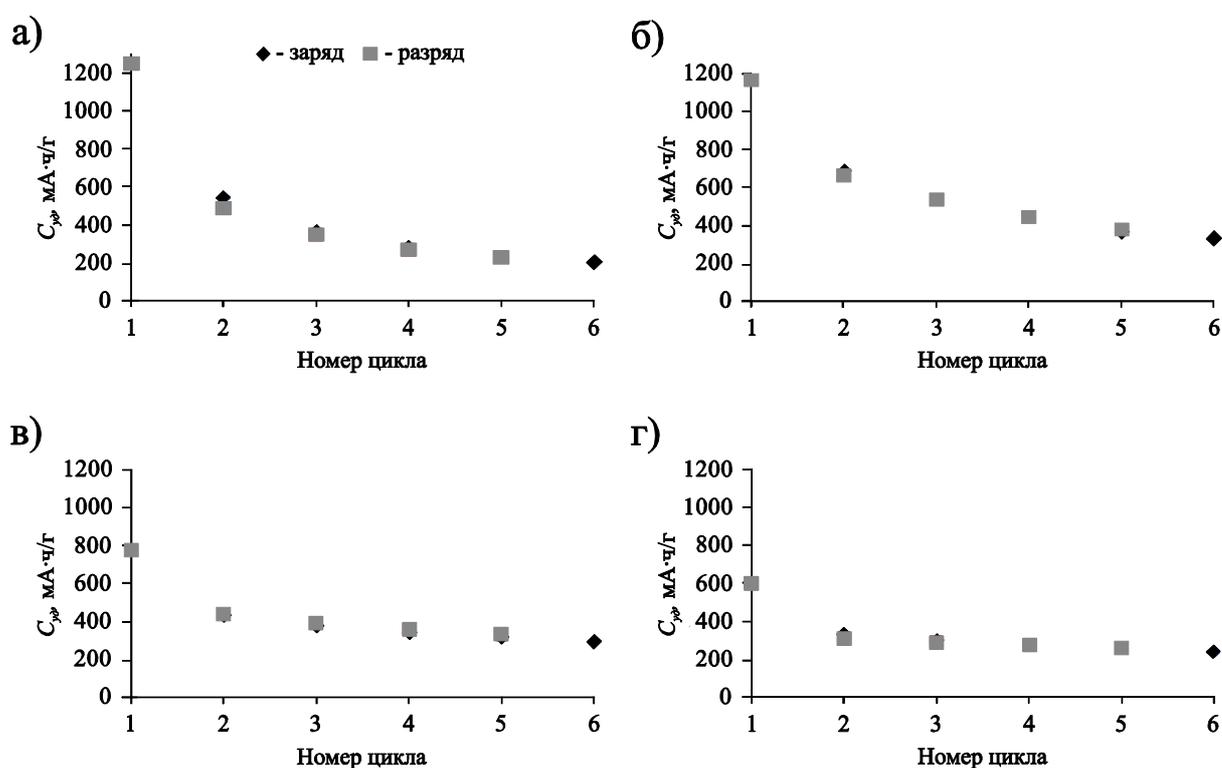


Рисунок 4.18 – Удельная ёмкость макетов с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвитков, обработанных при а) 90 °С; б) 400 °С; в) 600 °С; г) 1000 °С [64]

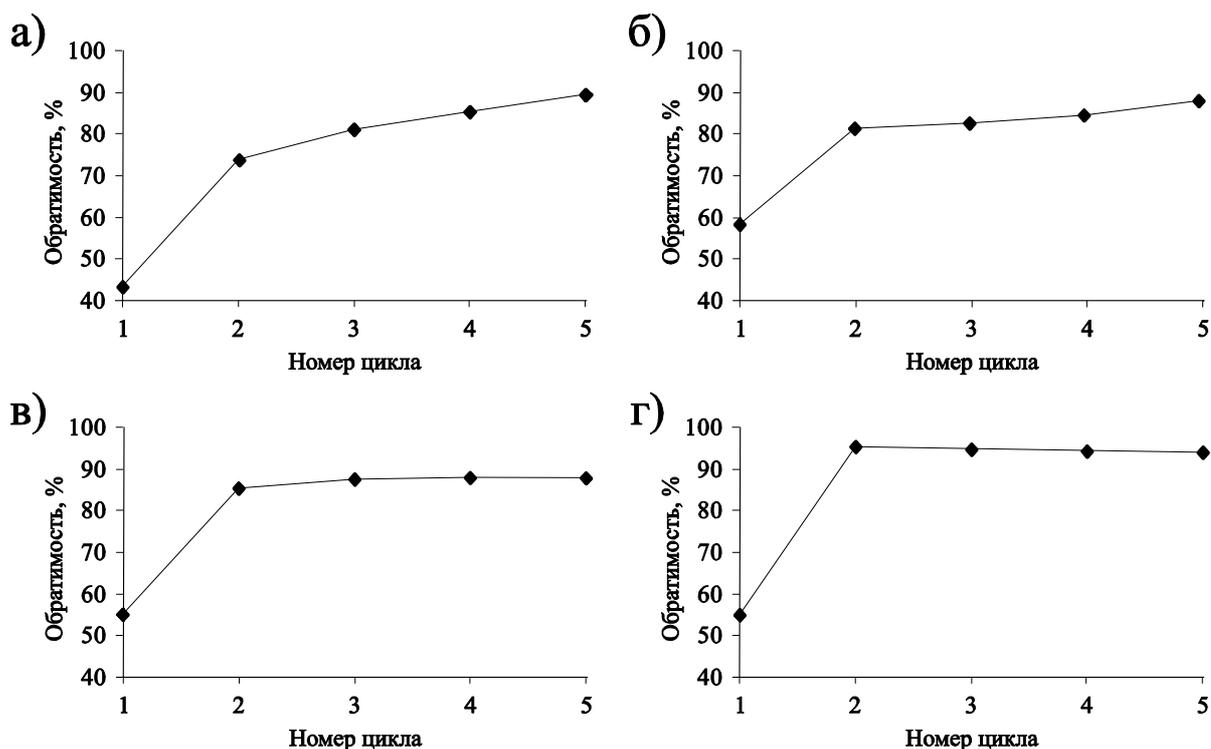


Рисунок 4.19 – Обратимость макетов с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвитков, обработанных при а) 90 °C; б) 400 °C; в) 600 °C; г) 1000 °C [64]

Таким образом, приведённые данные указывают на принципиальную возможность применения нанотубулярных гидросиликатов в качестве материалов для ЛИА. В то же время, достигнутые значения удельной ёмкости и обратимости оставляют широкое поле для оптимизации. Одним из дальнейших вариантов развития данного направления может быть уменьшение удельной площади поверхности нанотубулярных гидросиликатов за счёт такого изменения параметров ГТО, которое способствовало бы росту размеров частиц (увеличение времени изотермической выдержки и концентрации NaOH). Вторым вариантом может быть снижение негативного влияния OH-групп путём их замещения на другие функциональные группы.

4.3 Адсорбция кристаллического фиолетового на свёрнутых в противоположных направлениях наносвитках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, а также на продуктах их термической обработки

Благодаря большой величине удельной площади поверхности и наличию внутреннего канала нанотубулярные гидросиликаты являются перспективными

материалами для адсорбции и инкапсуляции различных веществ. Строение поверхности при этом оказывает существенное влияние на протекание процесса адсорбции. В данном подразделе представлены результаты адсорбции из жидкости катионного красителя кристаллического фиолетового (CV) на гидросиликатах никеля и алюминия [231]. Основным интересом заключался в выявлении различий в процессе адсорбции на двух гидросиликатных слоях, свёрнутых в противоположных направлениях – кремний-кислородным подслоем наружу ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) или внутрь ($\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

4.3.1 Подготовка адсорбентов

Нанотубулярный гидросиликат никеля (PEC rt) был синтезирован по методике, аналогичной изложенной в пункте 4.2.1, при температуре и времени ГТО 400 °C и 12 часов, соответственно, в автоклаве с титановым тиглем. Нанотубулярный гидросиликат алюминия (HLS rt) был использован в виде минерала галлуазита (Sigma Aldrich).

Термическую обработку обоих гидросиликатов проводили в муфельной печи при температурах 400 °C (образцы PEC 400 и HLS 400), 600 °C (образцы PEC 600 и HLS 600) и 1000 °C (образцы PEC 1k и HLS 1k) в течение 12 часов (изотермической выдержки) в фарфоровых тиглях.

4.3.2 Методы характеристики состава и строения адсорбентов

Фазовый состав гидросиликатов и продуктов термической обработки исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku SmartLab 3 с Cu анодом. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2. Морфологию и элементный состав образцов определяли с помощью СЭМ/PCMA Carl Zeiss NVision 40 и ПЭМ JEOL – ARM 200 F Cold FEG. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрию проводили в корундовых тиглях на воздухе с помощью прибора Shimadzu DTG-60.

Удельную площадь поверхности образцов определяли по методу БЭТ на основе участка изотермы адсорбции N_2 из 5-ти точек в диапазоне P/P_0 от 0,05 до 0,3, полученных с помощью прибора Катакон АТХ-06. Предварительный прогрев образцов проводили в течении 30 мин при температуре 130 °C. Определение ζ -потенциала проводили на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) при 25 °C. Перед проведением измерений готовили суспензии образцов в деионизированной воде с массовой концентрацией 0,032%. Величину ζ -потенциала рассчитывали по уравнению Генри в приближении Смолуховского.

4.3.3 Эксперименты по адсорбции красителя

Изотермы адсорбции кристаллического фиолетового на каждом образце получали по следующей методике. В спектрофотометрической кювете из полиметилметакрилата объёмом 4 мл смешивали навеску образца массой от 1,5 до 2 мг (погрешность весов составляла 0,1 мг) с 2 мл водного раствора CV с начальной концентрацией от 30 до 1000 мг/л (всего около 10-ти различных концентраций). Полученные суспензии с pH 5,9–6,0 выдерживали в темноте при 24–25 °С в течение 6 дней для установления равновесия. Остаточную концентрацию красителя в растворе затем определяли по изменению оптической плотности раствора в интервале 300–800 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 и калибровке в указанном диапазоне концентраций.

Кинетические исследования проводили на модульном спектрометре, состоящем из импульсного Хе источника света (Mikropack HPX-2000), термостатируемого кюветного отделения с магнитной мешалкой (Quantum Northwest TC 125), аттенюатора, соединительных волноводов (Ocean Optics QP600-1-SR) и спектрометра УФ-видимой области (Ocean Optics QE 65000). От 1,5 до 2 мг образца смешивали в 4 мл кварцевой кювете с 1,9 мл дистиллированной воды; спектр полученной суспензии использовался в качестве сравнения. Затем к суспензии добавляли 0,1 мл водного раствора CV с одновременным началом записи спектров. После данного разбавления начальная концентрация CV в кювете составляла около 35 мг/л. В течение 2–3 минут после добавления красителя спектры поглощения записывались каждую секунду, а затем – каждую минуту в течение 2 часов. Удельное количество адсорбированного вещества q_t (в мг/г) в момент времени τ определяли по формуле [231]:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V_s}{m}, \quad (4.8)$$

где C_0 – начальная концентрация красителя в растворе;

C_t – концентрация красителя в растворе в момент времени τ (переходит в равновесную концентрацию C_e при длительном времени выдержки);

V_s – объём раствора;

m – масса (в данном случае – адсорбента).

Роль светового воздействия на кинетику обесцвечивания проверяли осуществлением аналогичных экспериментов в темноте. Разница между величинами q_t в конце обоих экспериментов составляла менее 10%, в связи с чем возможным вкладом излучения в наблюдаемое обесцвечивание пренебрегали.

4.3.4 Результаты физико-химической характеристики адсорбентов

На рисунке 4.20 приведены серии рентгеновских дифрактограмм, отражающих изменение фазового состава образцов минерала галлуазита и синтетического гидросиликата никеля со структурой пекораита с ростом температуры термической обработки. Образец на основе минерала галлуазита представлял собой многофазную систему с примесью α -SiO₂. Термическая обработка при 400 °С приводила к уменьшению уширения дифракционных максимумов 001 и 002 и приближения формы их профилей к Гауссовому профилю. Это связано, скорее всего, с устранением вариаций расстояния между слоями в наносвитках за счёт наличия молекул воды в межслоевом пространстве. Разрушение кристаллической структуры галлуазита происходило в температурной области до 600 °С. После обработки при 1000 °С образец представлял собой смесь рентгеноаморфной фазы, α -SiO₂ и γ -Al₂O₃.

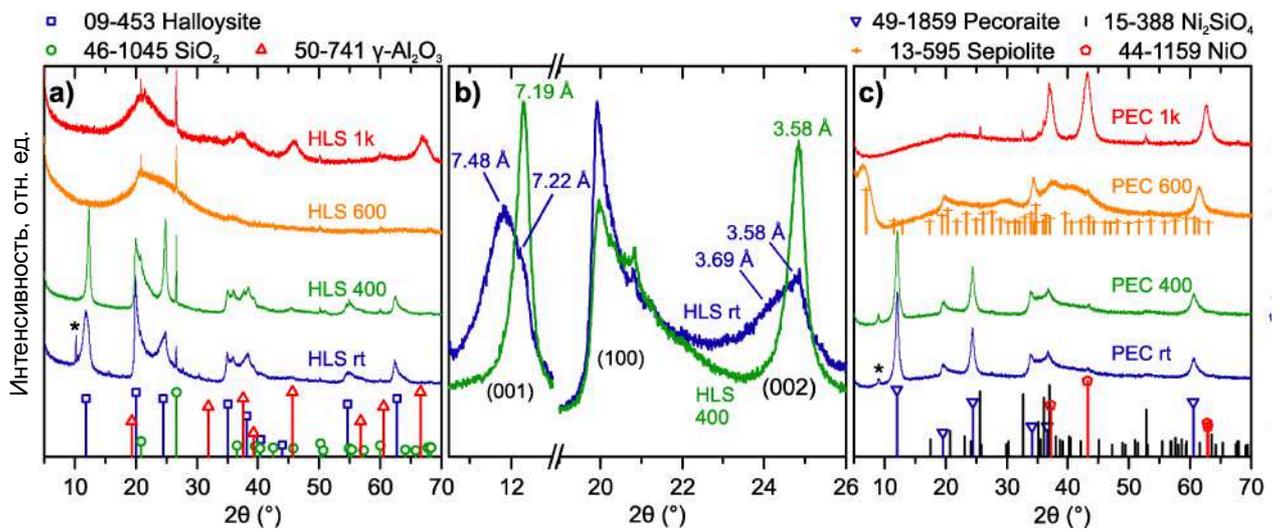


Рисунок 4.20 – а,б) Рентгеновские дифрактограммы гидросиликатных наносвитков состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой галлуазита (HLS rt) и продуктов их термической обработки на воздухе при температурах 400 °С (HLS 400), 600 °С (HLS 600) и 1000 °С (HLS 1k) ; в) Рентгеновские дифрактограммы гидросиликатных наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой пекораита (PEC rt) и продуктов их термической обработки на воздухе при температурах 400 °С (PEC 400), 600 °С (PEC 600) и 1000 °С (PEC 1k). Указаны номера карточек согласно базе данных PDF-2

В отличие от природного галлуазита, термическая обработка при 400 °С не оказала на кристаллическую структуру пекораита значительного влияние. Повышение температуры обработки до 600 °С привело к формированию сепиолитоподобной фазы; более подробно этот процесс был рассмотрен в подразделе 4.1. Наконец, после обработки при 1000 °С наблюдалось формирование NiO и Ni₂SiO₄, а также некоторого количества SiO₂ в виде рентгеноаморфной фазы.

На рисунке 4.21 совмещены результаты синхронного термического анализа и изменения удельной площади поверхности образцов. Термическое поведение обоих гидросиликатов, в целом, следовало общей тенденции (см. также подраздел 4.1). На начальной стадии нагрева происходило удаление адсорбированной воды (до 150 °С), затем – дегидроксилирование поверхностных слоёв (до 400 °С). Дегидроксилирование объёма, сопровождавшееся разрушением слоистой структуры, происходило в интервале 500–600 °С. Существенным отличием между гидросиликатами никеля и алюминия со структурами пекораита и галлуазита, соответственно, обладала только высокотемпературная область – кристаллизация γ -Al₂O₃ сопровождалась отчётливым экзо-эффектом, в то время как образование NiO и Ni₂SiO₄ таким эффектом отмечено не было.

Удельная площадь поверхности синтетического гидросиликата никеля со структурой пекораита оказалась в 1,8 раз выше, чем у природного галлуазита. Помимо этого, её уменьшение (в процентном выражении) с ростом температуры обработки для синтетического гидросиликата никеля со структурой пекораита оказалось меньше (31% против 66%).

Как показало сравнительное СЭМ исследование (рисунок 4.22), оба гидросиликата склонны к образованию агрегатов из частиц тубулярной морфологии. При этом, в соответствии с энергетической теорией (см., например, пункт 2.5.6), наносвитки галлуазита оказались толще и короче наносвитков гидросиликата никеля. ПЭМ исследование продуктов термической обработки (рисунок 4.23) выявило, в соответствии с результатами термического и рентгенофазового анализов, изменение строения стенки наносвитков. В случае галлуазита при термической обработке при 600 °С стенка в значительной степени аморфизировалась, что подтверждается картиной электронной дифракции, в то время как при аналогичной обработке наносвитков гидросиликата никеля аморфизация происходила лишь частично, а вместе с этим наблюдалось формирование фазы со структурой, подобной сепиолиту (подробнее см. подраздел 4.1). Внутренний канал при этом сохранялся в обоих случаях.

Кристаллизация оксидных фаз, отмеченная при температуре обработки 1000 °С, происходила также внутри стенки с сохранением как минимум волокнистой морфологии частиц композита. При этом форма частиц γ - Al_2O_3 близка к изометрической (сферической), в то время как NiO кристаллизуется в форме частиц пластинчатой морфологии. Вероятно, такая форма обусловлена плавностью изменения строения стенки наносвитков гидросиликата никеля по сравнению с полной аморфизацией стенки наносвитков галлуазита.

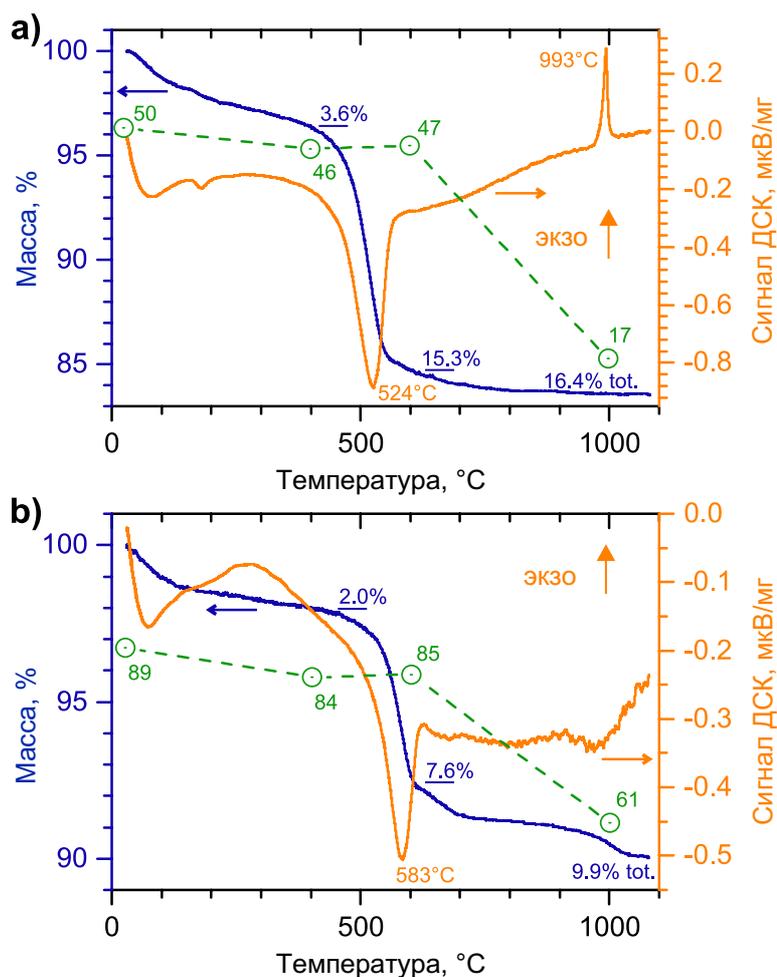


Рисунок 4.21 – Термические свойства и изменение удельной площади поверхности ($\text{m}^2/\text{г}$, отмечено штриховой линией) наносвитков состава а) $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; б) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [231]

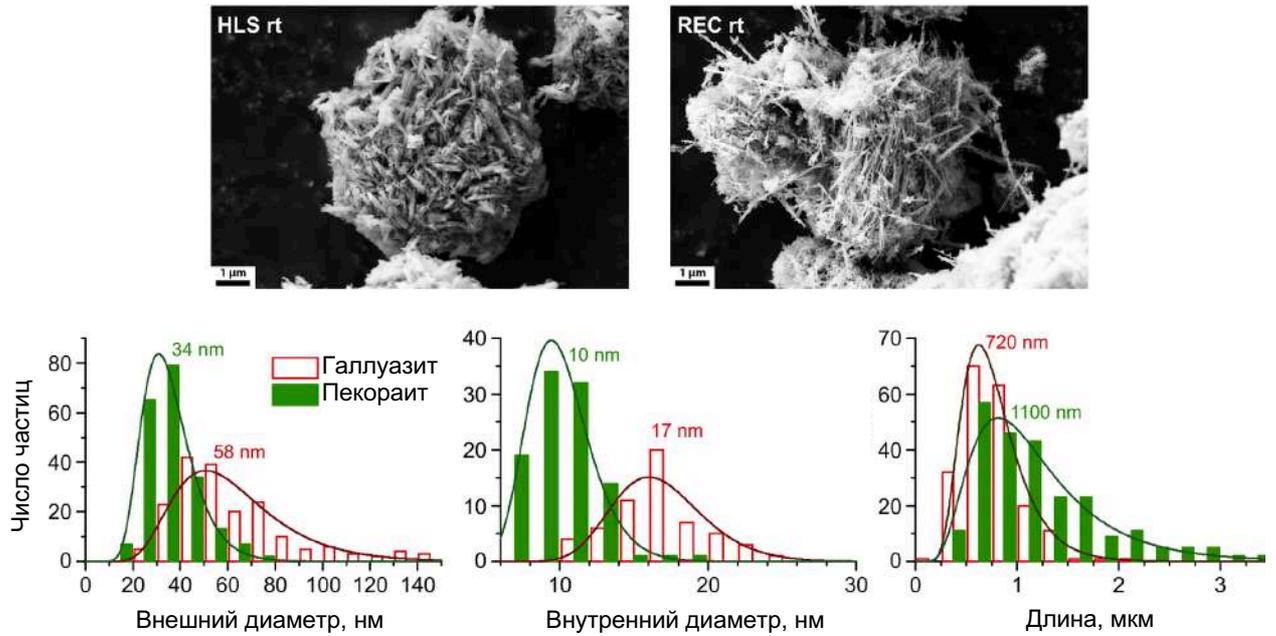


Рисунок 4.22 – СЭМ микрофотографии наносвтков гидросиликатов со структурами галлуазита (HLS rt) и пекораита (PEC rt), а также их распределения по размерам [231]

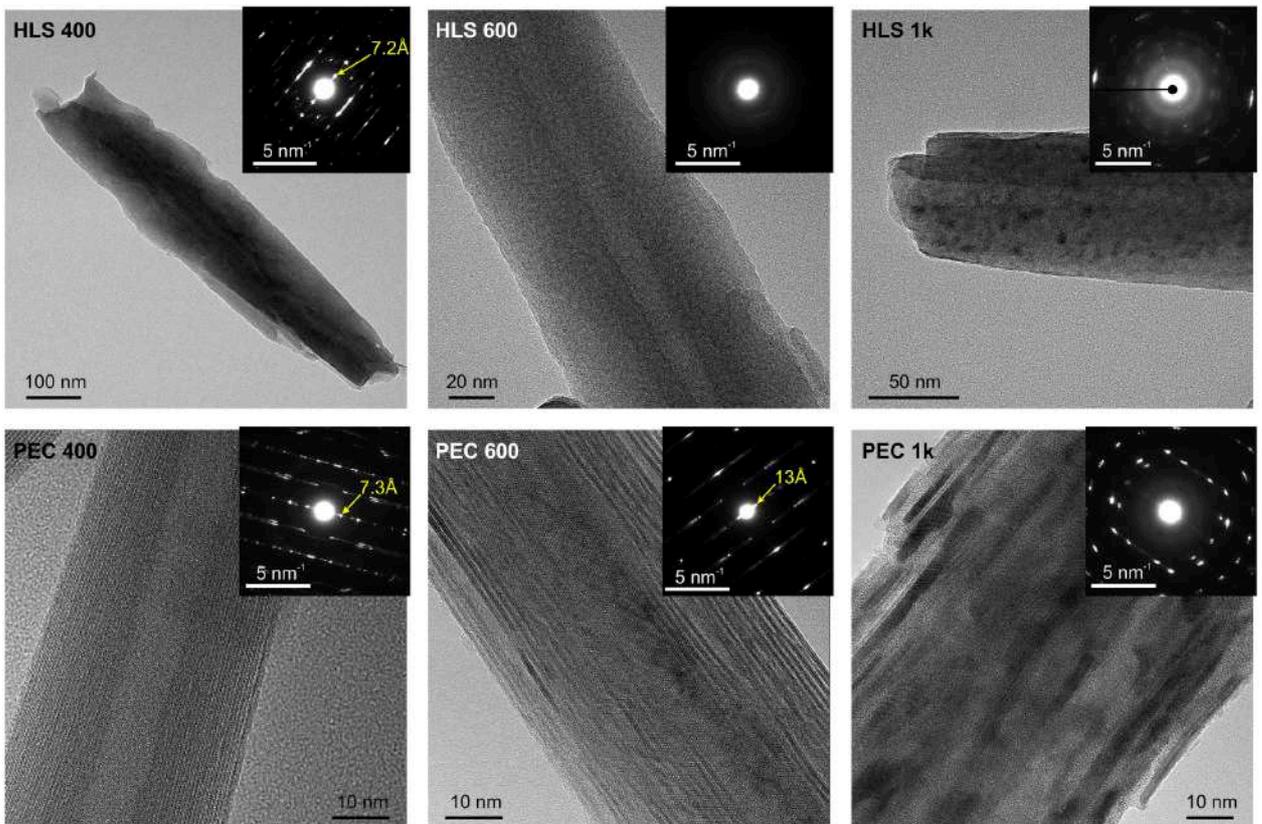


Рисунок 4.23 – ПЭМ микрофотографии и электронная дифракция продуктов термической обработки наносвтков гидросиликатов со структурами галлуазита при 400, 600 и 1000 °C [231]

Термическая обработка привела к существенным изменениям величины ζ -потенциала (рисунок 4.24) только гидросиликата никеля. В то время ζ -потенциал галлуазита оставался в области от -30 до -20 мВ вне зависимости от температуры термической обработки, ζ -потенциал гидросиликата никеля и его продуктов менял величину с $+20$ до около -30 мВ. Данный эффект, по всей видимости вызван рассмотренной ранее трансформацией структуры, при которой часть кремний-кислородного подслоя – отрицательно заряженного – оказывается на внешней поверхности частиц.

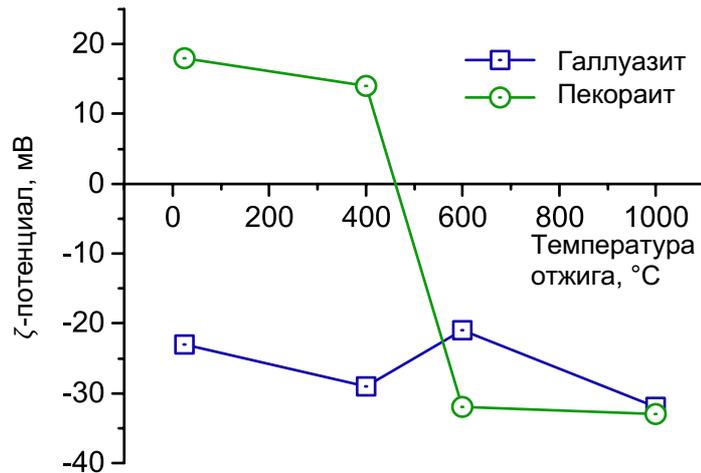


Рисунок 4.24 – Зависимость ζ -потенциала от температуры термической обработки [231]

4.3.5 Изотермы и кинетика адсорбции красителя

На данный момент для описания процесса жидкофазной адсорбции разработаны несколько моделей, различающиеся по числу параметров и уровню теоретической проработки [75, 166]. Наиболее широко известными среди них являются изотермы адсорбции Фрейндлиха [158], Ленгмюра [247], а также их комбинация [360]. Для описания адсорбции из жидкости были использованы модифицированные версии [89] изотермы Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_m a_{ML} C_e}{(C_s - C_e) + a_{ML} C_e}, \quad (4.9)$$

и изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха:

$$q_e = \frac{q_m (a_{ML} C_e)^{n_h}}{(C_s - C_e)^{n_h} + (a_{ML} C_e)^{n_h}}, \quad (4.10)$$

где q_e – удельное количество адсорбированного вещества в равновесии с раствором;

q_m – теоретическая ёмкость монослоя;

a_{ML} – безразмерная константа Ленгмюра;

a_{MLF} – безразмерная константа Ленгмюра–Фрейндлиха;

n_h – параметр, характеризующий степень гомогенности поверхности адсорбента;

C_s – концентрация красителя в насыщенном растворе (4000 мг/г для CV по данным [175]).

Результаты аппроксимации экспериментальных данных приведены в таблице 4.3 и на рисунке 4.25. Исходя из величины скорректированного коэффициента детерминации R_{adj}^2 можно заключить, что изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха лучше описывает экспериментальные данные, в том числе из-за большего числа подгоночных параметров модели. Интересно отметить увеличение гомогенности поверхности адсорбентов, выражающееся в виде увеличения параметра n_h , с ростом температуры термической обработки. Это коррелирует с результатами физико-химической характеристики адсорбентов, свидетельствующими о разрушении кристаллической структуры гидросиликатов и об уменьшении различия в строении внешней и внутренней поверхностей. Помимо этого, тенденция к линейаризации изотерм адсорбции косвенно указывает на диффузионно-лимитированный процесс адсорбции в случае продуктов термической обработки при 1000 °С, поскольку именно такое предположение было заложено в модели «линейной движущей силы» (linear drive force model, LDF) в работах [167, 334].

Таблица 4.3 – параметры модифицированных изотерм адсорбции Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха

Образец	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха			
	q_m , мг/г	a_{ML}	R_{adj}^2	q_m , мг/г	a_{MLF}	n_h	R_{adj}^2
HLS rt	190	230	0,872	350	8	0,32	0,981
HLS 400	190	140	0,720	350	7	0,37	0,882
HLS 600	180	90	0,852	350	5	0,41	0,909
HLS 1k	150	80	0,921	250	10	0,47	0,966
PEC rt	270	80	0,909	400	10	0,49	0,985
PEC 400	230	140	0,952	300	80	0,62	0,979
PEC 600	250	130	0,937	300	60	0,59	0,979
PEC 1k	340	14	0,857	500	4	0,64	0,933

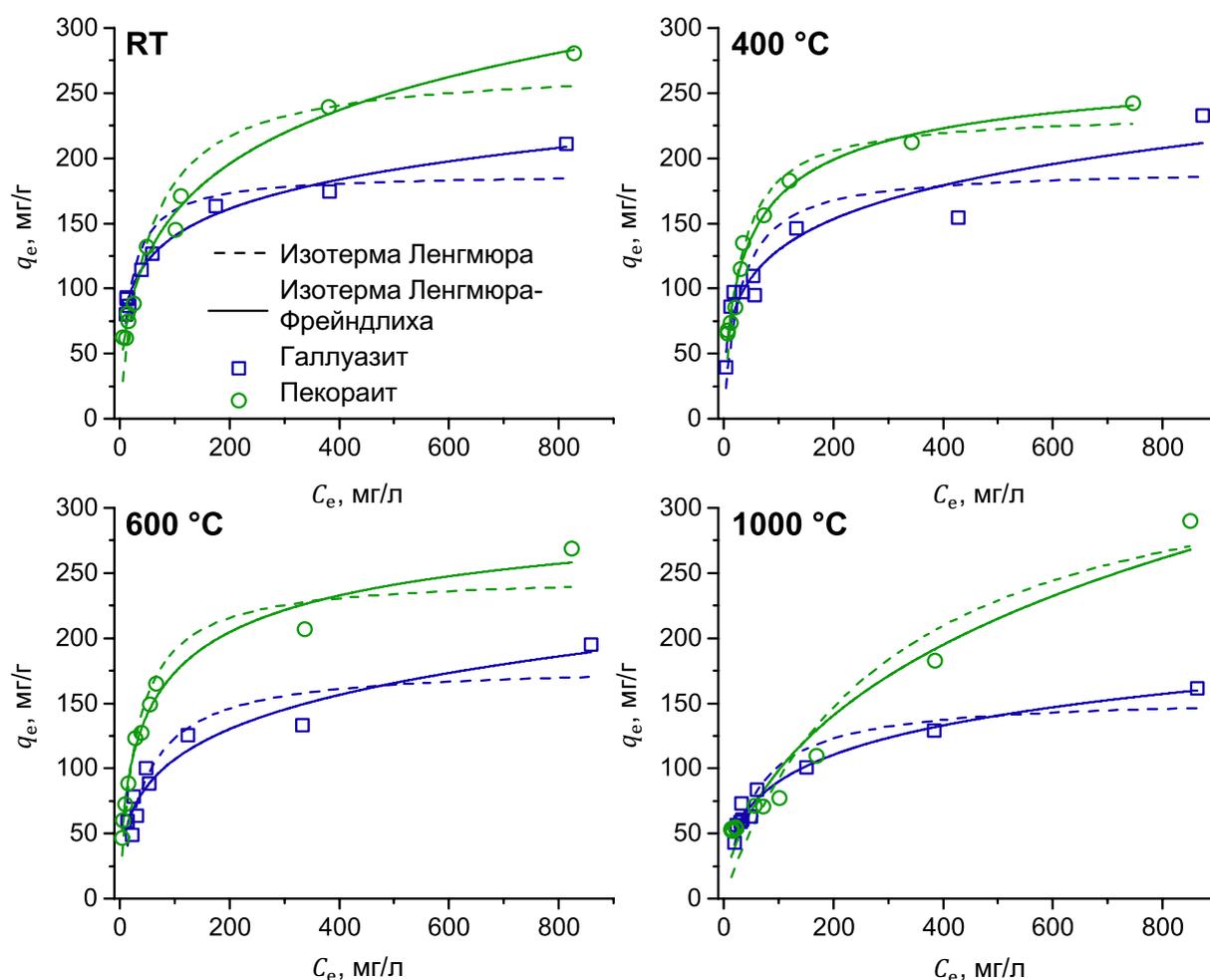


Рисунок 4.25 – Изотермы адсорбции CV на наноситках гидросиликатов со структурами галлуазита и пекораита, а также на продуктах их термической обработки при различных температурах [231]

Анализ кинетических зависимостей адсорбции CV (рисунки 4.26 и 4.27) позволил заключить, что природный галлуазит, не подвергавшийся термической обработке, обладает самой высокой скоростью адсорбции среди всех исследованных образцов. Термическая обработка и увеличение её температуры в дальнейшем только снижали как величину q_e , так и скорость её достижения. В свою очередь, термическая обработка синтетического гидросиликата никеля оказывала переменное влияние на адсорбционные характеристики её продуктов. Обработка при 400 °C уменьшила и без того сравнительно низкую скорость адсорбции CV (см. рисунок 4.27), но после обработки при 600 °C скорость, напротив резко возросла. Данный эффект связан, по всей видимости, с перезарядкой поверхности (см. рисунок 4.24), в результате чего кинетика адсорбции стала во многом подобна кинетике адсорбции на галлуазите. Увеличение температуры обработки до 1000 °C опять резко уменьшило скорость адсорбции и изменило его характер.

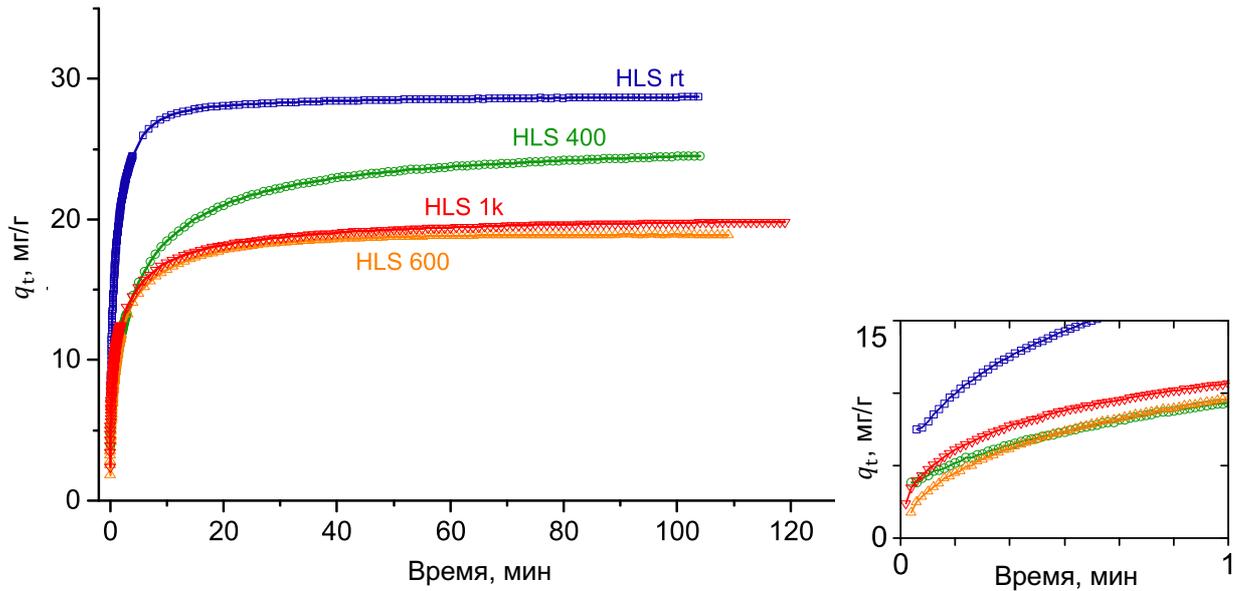


Рисунок 4.26 – Кинетические кривые адсорбции CV на наносвитках гидросиликатов со структурой галлуазита (HLS rt) и продуктах их термической обработки при 400 °C (HLS 400), 600 °C (HLS 600) и 1000 °C (HLS 1k) [231]

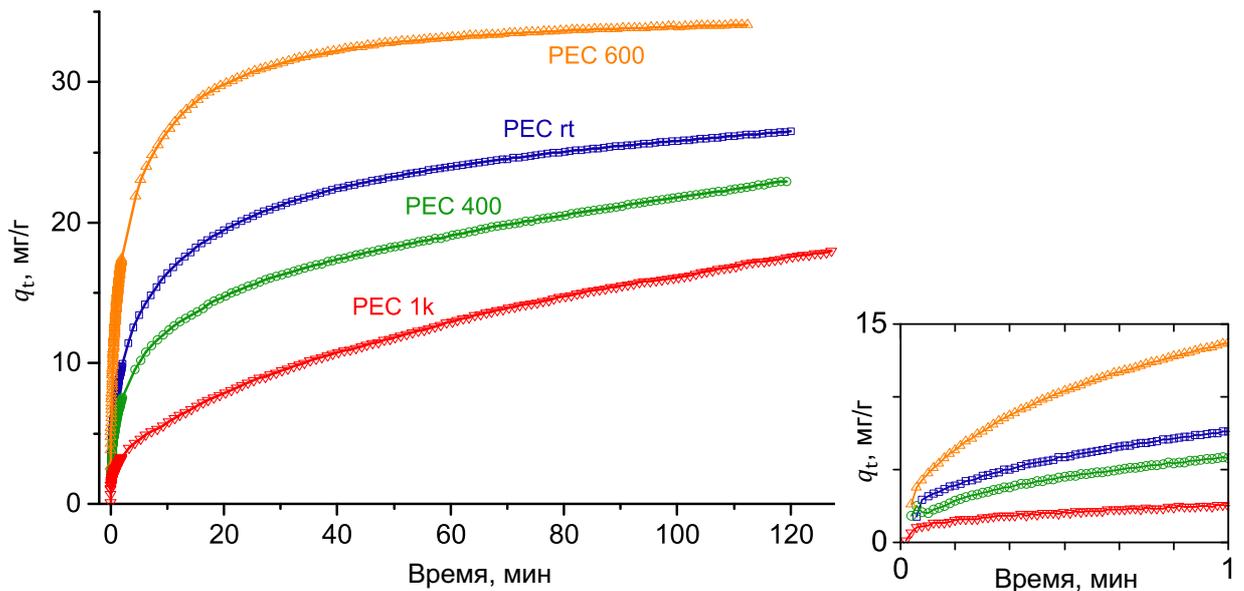


Рисунок 4.27 – Кинетические кривые адсорбции CV на наносвитках гидросиликатов со структурой пекораита (PEC rt) и продуктах их термической обработки при 400 °C (PEC 400), 600 °C (PEC 600) и 1000 °C (PEC 1k) [231]

С целью дальнейшего анализа кинетических зависимостей производилась их линеаризация по уравнениям псевдо-первого, псевдо-второго порядков, а также по модели внутривчастичной диффузии (рисунок 4.28). Уравнение псевдо-второго порядка было использовано в виде, предложенном в работах [196, 197]:

$$\frac{\tau}{q_t} = \frac{1}{k_{so}q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (4.11)$$

где k_{so} – константа скорости уравнения псевдо-второго порядка.

Результаты линейаризации по уравнению (4.11) показали, что данной кинетической модели подчиняется, в основном, только адсорбция CV на галлуазите (при $\tau > 30$ с), а также на продукте термической обработки $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при 600 °С (PEC 600). В остальных случаях адсорбция может быть осложнена дополнительными факторами. Так, в работе [314] было показано, что, хотя уравнение псевдо-второго порядка и основано на предположении акта адсорбции лимитирующей стадией всего процесса, оно вполне может описывать и кинетику диффузионно-лимитированной адсорбции, в связи с чем представляет затруднение определить лимитирующую стадию, полагаясь на качество линейаризации только по данному уравнению.

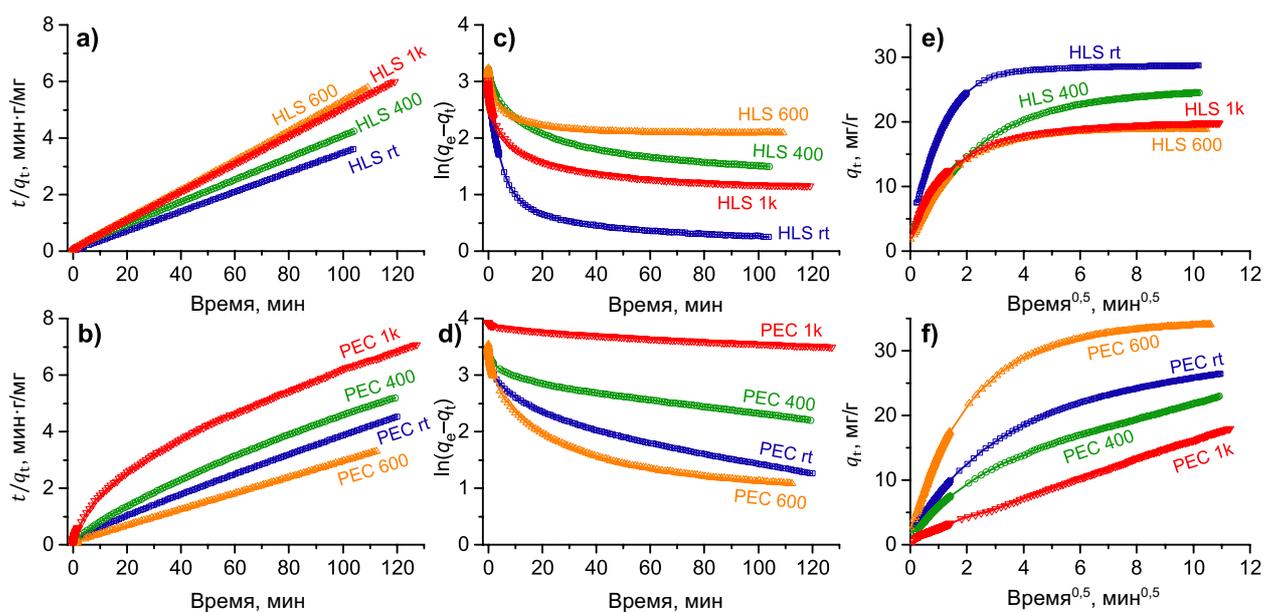


Рисунок 4.28 – Линейаризация кинетических кривых по уравнениям а,б) псевдо-второго порядка (4.11); с,д) псевдо-первого порядка (4.12); е,ф) внутричастичной диффузии (4.14) [231]

Использованная линейная форма уравнения псевдо-первого порядка [195, 334, 423] выглядит следующим образом:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{fo}\tau, \quad (4.12)$$

где k_{fo} – константа скорости уравнения псевдо-первого порядка.

По сравнению с уравнением (4.11), в котором величина q_e может быть получена путём аппроксимации экспериментальных данных, в уравнении (4.12) она

должна быть известна заранее. В то же время величина q_e , определённая из кинетического уравнения (4.11) (а не с помощью построения изотерм адсорбции), может быть недооценена из-за того, что система ещё не достигла равновесия за время наблюдения.

Результаты линеаризации экспериментальных данных по уравнению (4.12), представленные на рисунке 4.28.c,d, показали, что ни в одном из рассмотренных случаев данное уравнение не применимо, по крайней мере, на всём временном промежутке. Тем не менее, в работе [337] был развит подход по частичной аппроксимации данных заключительного периода кинетического эксперимента, поскольку именно на этом этапе выполняется одно из предположений уравнения псевдо-первого порядка о постоянстве концентрации адсорбируемого вещества в растворе [88]. По результатам аппроксимации конечного участка можно будет судить о лимитирующей стадии процесса в связи с близостью уравнений псевдо-первого порядка (4.12) и уравнения, следующего из модели внутрочастичной диффузии [324, 337]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) + \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{D_{ip}\pi^2}{r_{ipd}^2}\right)\tau, \quad (4.13)$$

где D_{ip} – коэффициент внутрочастичной диффузии;

r_{ipd} – радиус частиц.

При сравнении выражений (4.12) и (4.13) становится ясно, что две модели отличаются величиной параметра β_a равного либо $\ln(q_e)$, либо $\ln(q_e) + \ln(6/\pi^2)$. Таким образом, на основании близости параметра β_a , полученного путём аппроксимации кинетических данных по уравнению (4.12) к рассчитанному по изотермам адсорбции как $\ln(q_e)$ или как $\ln(q_e) + \ln(6/\pi^2)$ можно сделать выбор в пользу лимитирующей стадии процесса (акта адсорбции или внутрочастичной диффузии, соответственно). Результаты расчётов с помощью данного подхода приведены в таблице 4.4. Полученные значения практически во всех случаях лежат ближе к величине, предсказанной по модели внутрочастичной диффузии, что говорит в пользу диффузии как лимитирующей стадии адсорбции. Существенное отклонение величины β_a в ряде случаев указывает на более комплексный характер адсорбции, а именно на наличие относительно быстрого процесса на начальной стадии адсорбции. Исключением из рассмотренной серии является продукт термической обработки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при 1000 °C (PEC 1k), для которого величина β_a ближе к величине, предсказанной по уравнению псевдо-первого порядка.

Таблица 4.4 – Сравнение параметров β_a , полученных по изотермам адсорбции, с аппроксимацией конечного участка адсорбции по уравнению (4.12)

Образец	q_e , мг/г	τ , мин	Параметр β_a		
			$\ln(q_e)$	$\ln(q_e) + \ln(6/\pi^2)$	Уравнение (4.12)
HLS rt	30	15-30	3,40	2,90	0,8
HLS 400	29	50-80	3,37	2,87	2,0
HLS 600	27	25-50	3,30	2,80	2,3
HLS 1k	23	30-60	3,14	2,64	1,7
PEC rt	30	>90	3,40	2,90	2,3
PEC 400	32	>90	3,47	2,97	3,0
PEC 600	37	50-85	3,61	3,11	1,8
PEC 1k	51	>90	3,93	3,43	3,74

Примечание – В качестве величины τ указан отрезок времени, использованный для аппроксимации

Результаты вычислений, приведённые в таблице 4.4 говорят о целесообразности линеаризации данных по уравнению внутрочастичной диффузии [74, 274, 283]:

$$q_t = k_D \sqrt{\tau} + C_{ip}, \quad (4.14)$$

где k_D – коэффициент диффузии;

C_{ip} – константа, связанная со вкладом граничного слоя [283, 374, 394].

Результаты линеаризации по данному уравнению приведены на рисунке 4.28.e,f. Только один образец – PEC 1k – удалось хорошо описать уравнением (4.14), что вкупе с относительно линейной формой изотермы адсорбции (рисунок 4.25) говорит в пользу внутрочастичной диффузии как лимитирующей стадии.

Рассматривая проведённый анализ в совокупности, можно заключить, что внутрочастичная диффузия на последнем временном отрезке (см. таблицу 4.4) является лимитирующей стадией. До этого отрезка кинетика адсорбции имеет сложный характер и может состоять (учитывая сильную гетерогенность поверхности адсорбентов) из параллельно протекающих «быстрой» и «медленной» стадий [124, 404] в соответствии с уравнением:

$$q_t = q_e - \frac{V_s}{m_a} [A_1 \exp(-k_{a1}\tau) + A_2 \exp(-k_{a2}\tau)], \quad (4.15)$$

где A_1, A_2 – коэффициенты пропорциональности;

k_{a1}, k_{a2} – константы скорости.

В таблице 4.5 приведены результаты аппроксимации кинетических экспериментов.

Таблица 4.5 – Параметры кинетического уравнения (4.15)

Образец	A_1 , мг/л	k_{a1} , 1/мин	A_2 , мг/л	k_{a2} , 1/мин	R_{adj}^2
HLS rt	12,8	1,23	11,0	0,18	0,996
HLS 400	13,4	0,32	10,4	0,012	0,995
HLS 600	11,6	0,65	11,5	0,008	0,991
HLS 1k	12,7	0,67	8,7	0,015	0,987
PEC rt	12,4	0,34	15,0	0,015	0,997
PEC 400	8,9	0,34	18,8	0,007	0,998
PEC 600	19,6	0,49	11,7	0,02	0,998
PEC 1k	5,5	0,01	48,5	0,002	0,997

Процесс адсорбции (и обратный ему процесс десорбции) состоит из нескольких стадий, способных протекать как последовательно, так и параллельно:

- а) перенос красителя из объёма раствора к слою жидкости, окружающей адсорбент (приповерхностному слою);
- б) диффузия через приповерхностный слой к поверхности;
- в) диффузия по поверхности и в порах (в том числе внутрочастичная диффузия) до активного центра;
- г) акт адсорбции на активном центре.

Исходя из результатов определения параметра β_a можно заключить, что наиболее вероятной лимитирующей стадией для всех образцов является внутрочастичная диффузия (стадия «в»). Причиной различия кинетики адсорбции между природным $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ и синтетическим $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, а также продуктами их термической обработки является противоположный заряд поверхности и связанная с этим различная скорость протекания стадии «б». Положительный заряд поверхности $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ требует создания компенсирующего слоя из адсорбированных ионов противоположного знака, в связи с чем диффузия катионного красителя и его адсорбция на поверхности оказываются затруднены.

4.4 Гибридный адсорбент-фотокатализатор на основе наносвитков $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и TiO_2

Одним из путей улучшения возможностей по очистке воды от органических загрязнений является модификация гидросиликатных наносвитков другой фазой, обладающей, например, фотокаталитическими свойствами [230]. В данном случае наносвитки могут выступать как в качестве носителей фотокатализатора, обладающих развитой удельной поверхностью, так и адсорбентов. Перспективность материалов гибридного действия связана с тем, что далеко не всегда фотокаталитическое разложение органических соединений происходит до CO_2 и H_2O , а продукты разложения могут оказаться едва ли не более опасными для окружающей среды, чем исходные молекулы.

Синтез гидросиликатных наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила и последующий синтез композита был ранее реализован коллегами из ИХС РАН и СПбГТИ(ТУ) [6, 46]. Для получения наносвитков механическая смесь оксидов MgO и силикагеля SiO_2 (с мольным соотношением $Mg:Si = 3:2$) обрабатывалась гидротермально в сосудах из нержавеющей стали при температуре $350\text{ }^\circ C$ и расчётном давлении 70 МПа в течение 24 часов. В качестве гидротермальной среды использовался 1 мас.% водный раствор $NaOH$. Синтез композита $Mg_3Si_2O_5(OH)_4/TiO_2$ проводился методом молекулярного наслаивания путём циклической обработки наносвитков парами $TiCl_4$ и H_2O . Предварительно наносвитки отжигались при $400\text{ }^\circ C$ на воздухе и выдерживались в сухом N_2 . Стандартный цикл наслаивания включал в себя:

- а) стадию хемосорбции, на которой наносвитки обрабатывались парами $TiCl_4$ при температуре 150 или $400\text{ }^\circ C$ в течение 5–6 ч;
- б) продувку сухим N_2 ;
- в) стадию гидролиза, на которой наносвитки обрабатывались потоком влажного воздуха при температуре 150 или $400\text{ }^\circ C$;
- г) продувку сухим N_2 при $400\text{ }^\circ C$.

В испытаниях по обесцвечиванию раствора кристаллического фиолетового были использованы наносвитки до стадии наслаивания, а также композиты, полученные после 4-х циклов наслаивания при $150\text{ }^\circ C$ и 1-го цикла наслаивания при $400\text{ }^\circ C$. Фазовый состав образцов анализировался методом РФА (по базе данных ICDD PDF-2) на приборе Rigaku Smartlab SE с медным анодом. Удельная площадь поверхности определялась по теории БЭТ на приборе Micromeritics ASAP 2020

после предварительной подготовки образцов при температуре 400 °С. Морфология образцов исследовалась с помощью СЭМ Carl Zeiss NVision 40.

Исследования кинетики обесцвечивания проводились на установке, аналогичной описанной в пункте 4.3.3. Навеска образца массой $1,5 \pm 0,1$ мг смешивалась с 1,9 мл деионизированной воды в 4 мл пластиковых кюветах при 25 °С для записи спектра пропускания суспензии. Затем к суспензии при постоянном перемешивании добавлялся 0,1 мл 400 мг/л водного раствора CV. Спектры поглощения в диапазоне 300–800 нм записывались каждую минуту в течение 4 часов. Для исключения действия света аналогичные суспензии исследовались при заблокированном пучке от источника. Кюветы освещались только на 1–2 с для получения спектра от 9 до 10 раз за 4 часа эксперимента. Обесцвечивание суспензии за время τ рассчитывалось по формуле:

$$P_{\tau} = \frac{I_0 - I_{\tau}}{I_0} 100\%, \quad (4.16)$$

где I_0 – интенсивность пика поглощения CV в момент добавления красителя;

I_{τ} – интенсивность пика поглощения CV в момент времени τ .

Для аппроксимации кинетических зависимостей было использовано кинетическое уравнение, аналогичное (4.15):

$$P_{\tau} = P_{\infty} - A_1 \exp(-k_{a1}\tau) - A_2 \exp(-k_{a2}\tau), \quad (4.17)$$

где P_{∞} – равновесное обесцвечивание.

Согласно результатам РФА (рисунок 4.29) продукты гидротермальной обработки представляли собой наноситки гидросиликатов со структурой хризотила с примесью некоторого количества частиц гидросиликатов пластинчатой морфологии со структурой лизардита (из-за отсутствия кривизны слоёв пластинчатые частицы обладают гораздо лучшей кристалличностью, в связи с чем даже небольшая их примесь может давать существенный вклад в рентгеновскую дифрактограмму). Присутствие последних может быть вызвано примесью Al в исходных реагентах [46], крайне эффективного в стабилизации пластинчатой морфологии [31] (см. также пункт 2.5.5). Низкотемпературная (150 °С) обработка в парах $TiCl_4$ и H_2O не привела к формированию новых кристаллических фаз, помимо NaCl в качестве побочного продукта. По данным работы [6], содержание Ti в продукте обработки составило около 0,3 ммоль на 1 г $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, в связи с чем можно заключить, что соответствующий оксид существует преимущественно в виде рентгеноаморфной фазы. Обработка при 400 °С привела к образованию смеси анатаза и рутила (при

содержании Ti около 2,9 ммоль/г). В обоих случаях удельная площадь поверхности композитов уменьшалась по сравнению с необработанными наносвитками (рисунок 4.29.b).

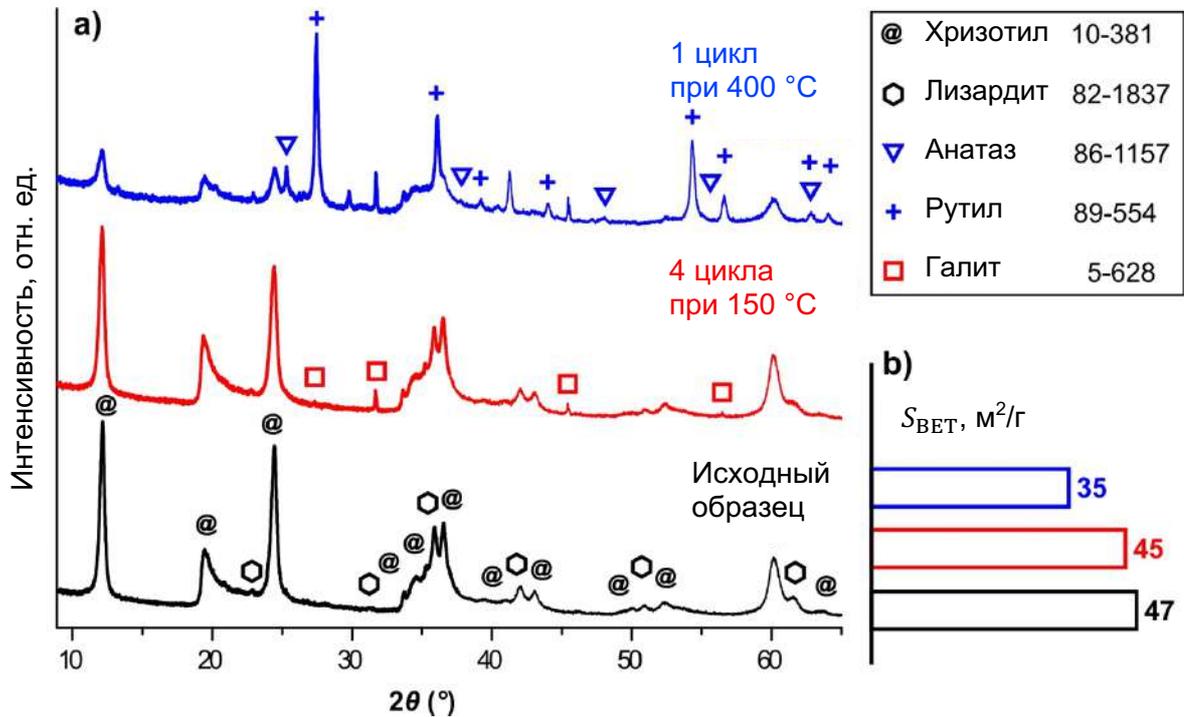


Рисунок 4.29 – а) Рентгеновские дифрактограммы наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила и продуктов их обработки в парах TiCl_4 и H_2O ; б) удельная площадь поверхности образцов [230]

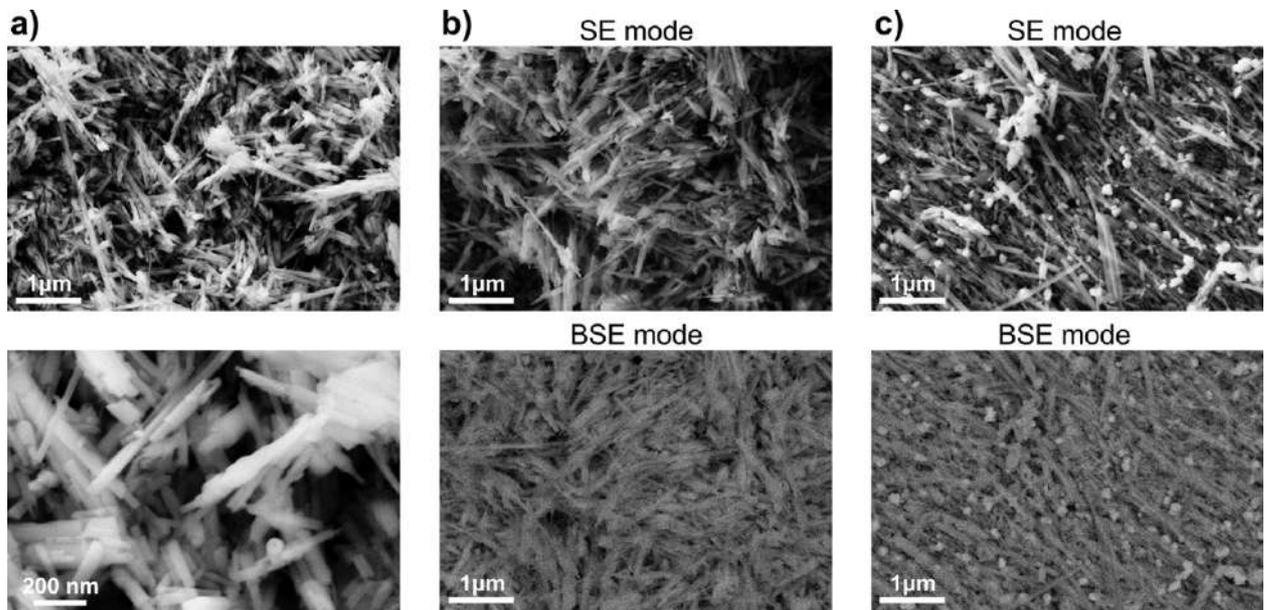


Рисунок 4.30 – СЭМ микрофотографии во вторичных (SE mode) и обратно рассеянных электронах (BSE mode) а) наносвитков до обработки; б) обработанных при 150 °C; в) обработанных при 400 °C [230]

Результаты СЭМ исследования (рисунок 4.30) также показали, что в результате обработки при 150 °С в режиме фазового контраста новые фазы не идентифицировались, в отличие от обработки при 400 °С, приводящей к формированию частиц относительно изометрической формы со средним размером около 100 нм наряду с гидросиликатными наносвитками.

На рисунке 4.31 приведены результаты кинетических исследований обесцвечивания раствора CV. Для всех образцов основная часть обесцвечивания происходила в первый час эксперимента. В случае наносвитков до термической обработки обесцвечивание было обусловлено адсорбцией красителя на поверхности частиц. При этом кинетика адсорбции была близка к кинетике адсорбции CV на $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (см. пункт 4.3.5). Композит, полученный обработкой при 150 °С, показал в два раза бóльшую величину P_∞ по сравнению с исходными наносвитками. При этом значения P_∞ , полученные в ходе экспериментов на свету и в темноте, практически не отличались, что позволило сделать вывод об отсутствии фотокаталитической активности в данном случае. Увеличение P_∞ композита по сравнению с исходными частицами связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, из-за сравнительно медленной кинетики адсорбции P_∞ исходного образца могла быть недооценена, а её более точная оценка требует получения изотерм адсорбции по аналогии с пунктом 4.3.5. Во-вторых, кинетика адсорбции на продуктах обработки при 150 °С по характеру больше напоминала кинетику адсорбции CV на галлуазите, вероятно, из-за перезарядки поверхности при наслаивании на неё аморфного TiO_2 (объёмные фазы TiO_2 как правило обладают отрицательным ζ -потенциалом при нейтральном и щелочном pH [258]). Аналогичное изменение кинетики (см. рисунок 4.27) произошло при перезарядке поверхности $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (см. рисунок 4.24) в результате термической обработки.

Выделение TiO_2 в отдельные фазы анатаза и рутила в композите, полученном при 400 °С, возвращает характер кинетики адсорбции в темноте к подобию адсорбции на исходных наносвитках, а также $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с положительным значением ζ -потенциала. При проведении эксперимента на свету величина обесцвечивания P_∞ превысила величину для темнового эксперимента почти на 20%, что связано с проявлением композитом фотокаталитической активности наряду с обесцвечиванием за счёт адсорбции.

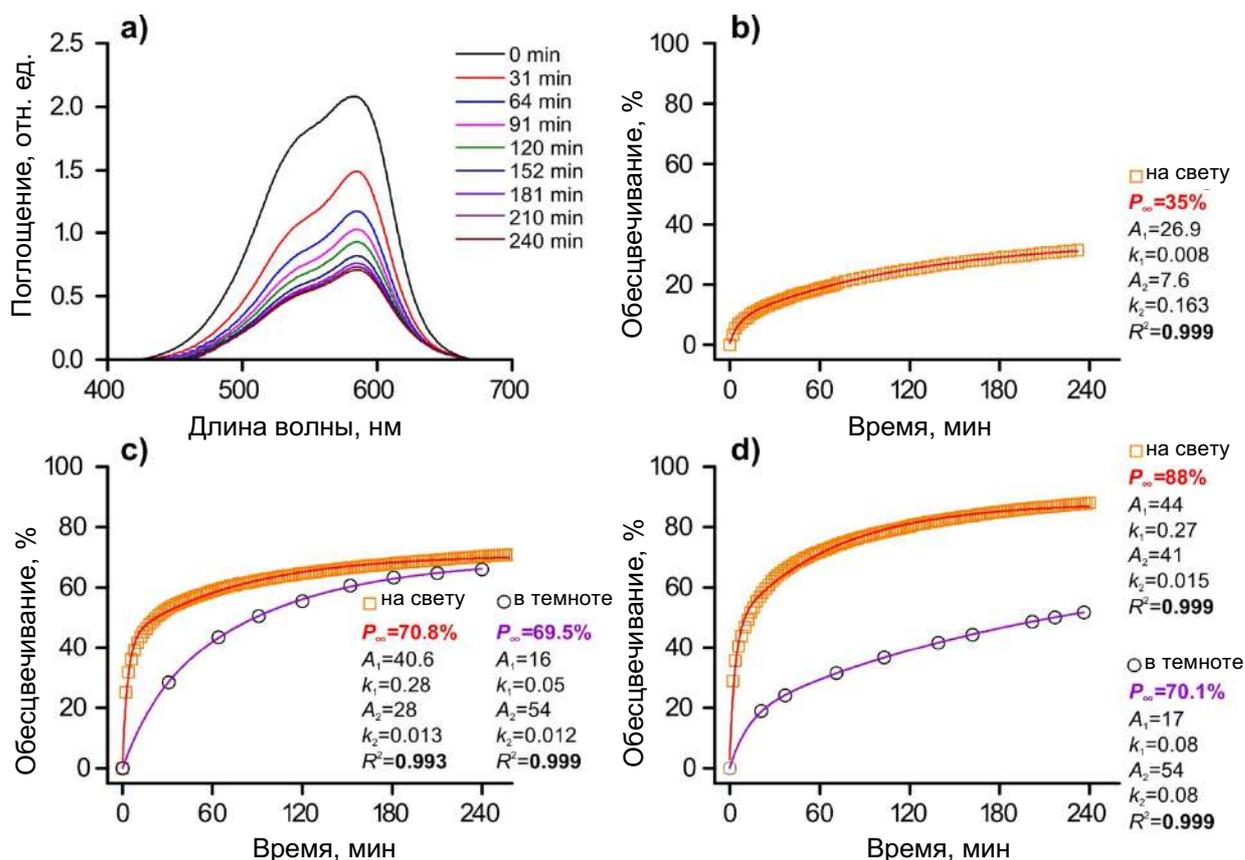


Рисунок 4.31 – а) Изменение спектра поглощения раствора CV при контакте с гидросиликатными наносвитками; кривые обесцвечивания при контакте с б) наносвитками до обработки; обработанных парами $TiCl_4$ и H_2O с) при $150\text{ }^{\circ}C$; d) при $400\text{ }^{\circ}C$.

Аппроксимация проводилась с помощью уравнения (4.17) [230]

4.5 Продукты термической обработки наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в качестве катализаторов гидрирования

При определённом химическом составе наносвитков новая фаза, обладающая каталитической активностью, может быть не только привнесена извне, но и получена из самих наносвитков путём их термической обработки в реакционных средах, например, в $Ar-H_2$ смеси (см. подраздел 4.1). Для приготовления катализаторов наносвитки состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0,67, 1$) помещались в предварительно нагретый проточный кварцевый реактор и выдерживались в потоке 99,9995 об.% H_2 (50 мл/мин) в течение 1 часа при температурах в интервале $400-900\text{ }^{\circ}C$ (на основе данных термического анализа, см. подраздел 4.1) [219]. Физико-химическая характеристика катализаторов проводилась методами порошковой рентгеновской дифракции и ПЭМ (с определением размеров не менее 500

металлических наночастиц) аналогично описанным в пункте 4.1.1, адсорбционно-структурного анализа по методу БЭТ на приборе Micromeritics ASAP 2020.

Каталитические испытания по гидрированию двойной связи в органических соединениях проводились в той же геометрии непосредственно после восстановления. Водород с указанным расходом барботировался через один из начальных реагентов: гексен-1, ацетон, бензол, предварительно нагретые для увеличения летучести, – затем парогазовая смесь пропусклась через катализатор при температурах 120 и 240 °С. Продукты реакции конденсировались в ледяной ванне и исследовались методом ^1H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для определения содержания продуктов. Спектры ЯМР в апротонном CDCl_3 регистрировались на спектрометре Bruker DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта. Для подтверждения образования легколетучих продуктов в случае гидрирования ацетона продукты реакции растворялись в *n*-гептане при 0 °С и анализировались с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХМС) на приборе Clarus-500 (Perkin Elmer, США; капиллярная колонка марки Elite 5MS – 30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм; объём пробы 0,5 мкл).

Частота оборотов (turnover frequency, TOF) катализатора оценивалась приближённо как отношение удельной скорости реакции R_r к количеству активных центров N_s [219]:

$$TOF = \frac{R_r}{N_s}. \quad (4.18)$$

Удельная скорость реакции определялась по уравнению:

$$R_r = \frac{FX}{mS_{\text{БЭТ}}}, \quad (4.19)$$

где F – расход реагента;

X – степень конверсии (эквивалентная, где возможно, содержанию продукта по данным ^1H ЯМР, x_{NMR});

m – масса (в данном случае – катализатора).

Количество активных центров (на единицу площади поверхности катализатора) оценивалось как произведение количества восстановленного никеля и дисперсности:

$$N_s = \frac{0,03q_{\text{TPR}}vD_p}{mS_{\text{БЭТ}}}, \quad (4.20)$$

где q_{TPR} – относительное количество восстановленного никеля при заданной температуре, определённое по кумулятивным профилям ТПВ (см. рисунок 4.5);

ν – количество вещества (в данном случае – наносвитков);

D_p – дисперсность.

Величина D_p (в %) определялась в приближении сферической формы частиц в соответствии с данными работы [216] по уравнению:

$$D_p = \frac{6 \cdot 10^9 V_{Ni}}{\bar{D}_{ТЕМ} S_{Ni}}, \quad (4.21)$$

где $\bar{D}_{ТЕМ}$ – средний взвешенный размер частиц по данным ПЭМ;

V_{Ni} – теоретический объём атома никеля, $1,09 \cdot 10^{-23}$ см³;

S_{Ni} – теоретическая площадь поверхности атома никеля, $6,51 \cdot 10^{-16}$ см².

На рисунке 4.32 приведены ПЭМ микрофотографии наносвитков, обработанных в токе H₂ при различных температурах. Активное образование металлических наночастиц в наносвитках наблюдалось при температурах более 500 °С. Восстановление никеля, как показали приведённые карты элементного состава, могло происходить частичным образом. На рисунке 4.33 приведено сравнение распределений по размерам кристаллитов и частиц никеля, полученных из различных по составу наносвитков. Следует отметить высокую степень соответствия обоих распределений и средних взвешенных значений вплоть до высокой температуры обработки (900 °С), при которой возможны процессы перекристаллизации сращивания близко расположенных частиц. Размер частиц, полученных восстановлением никеля из наносвитков Ni₃Si₂O₅(OH)₄ оказался меньше, чем для случая восстановления из Ni₂MgSi₂O₅(OH)₄, скорее всего, в результате более высокой скорости зародышеобразования.

Удельная площадь поверхности $S_{ВЕТ}$ с ростом температуры обработки в целом уменьшалась, за исключением области 500–600 °С (рисунок 4.34), соответствующей переходу в сепиолитоподобную фазу. Небольшое увеличение $S_{ВЕТ}$ в данном температурном интервале вызвано, по всей видимости, вскрытием межслоевого пространства в результате дегидроксилирования.

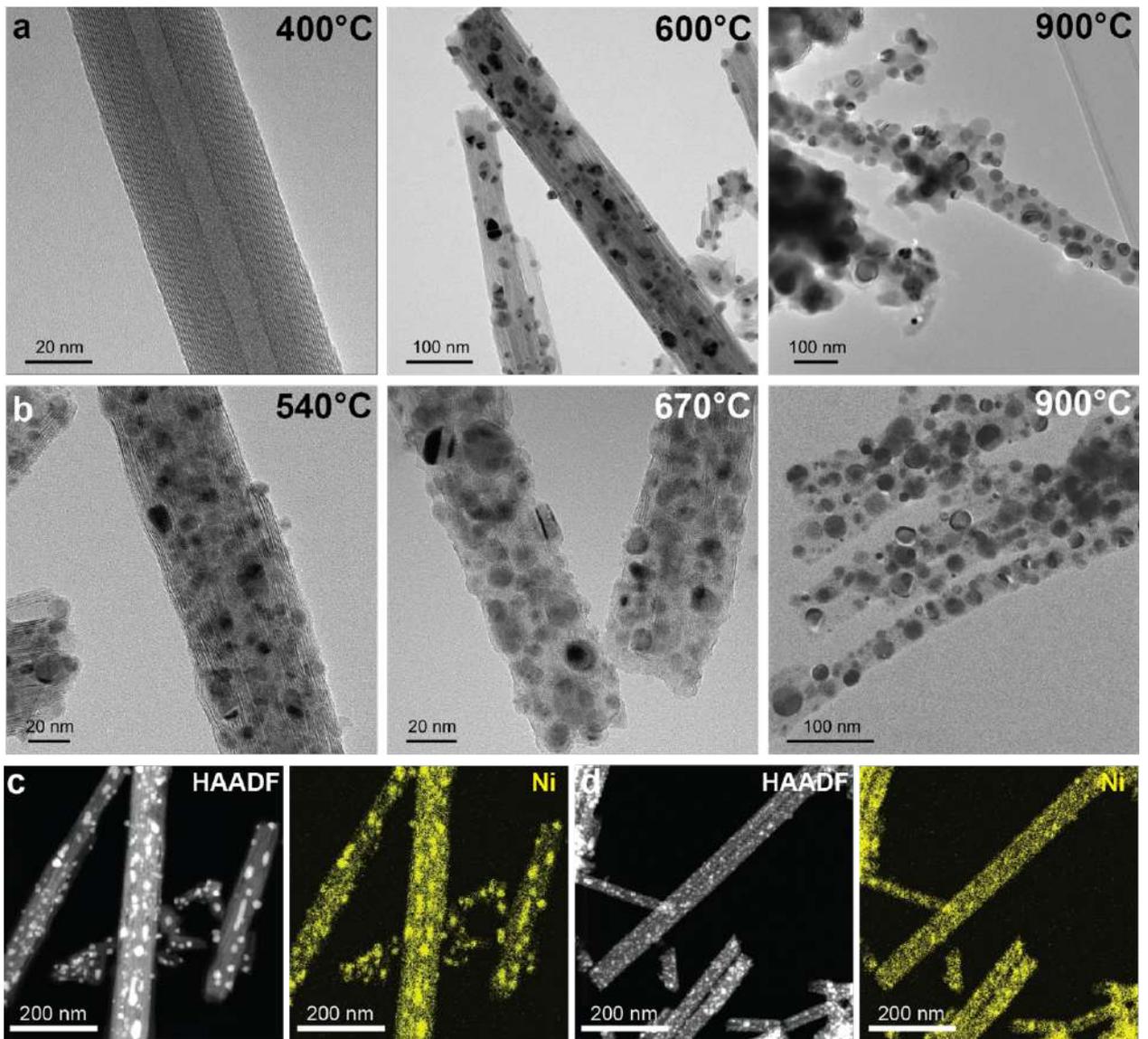


Рисунок 4.32 – ПЭМ микрофотографии продуктов термической обработки в смеси Ar–H₂ при различных температурах наносвитков состава а) Ni₂MgSi₂O₅(OH)₄; б) Ni₃Si₂O₅(OH)₄. СПЭМ микрофотографии и карты распределения никеля в продуктах термической обработки наносвитков состава с) Ni₂MgSi₂O₅(OH)₄ при 600 °С; d) Ni₃Si₂O₅(OH)₄ при 540 °С [219]

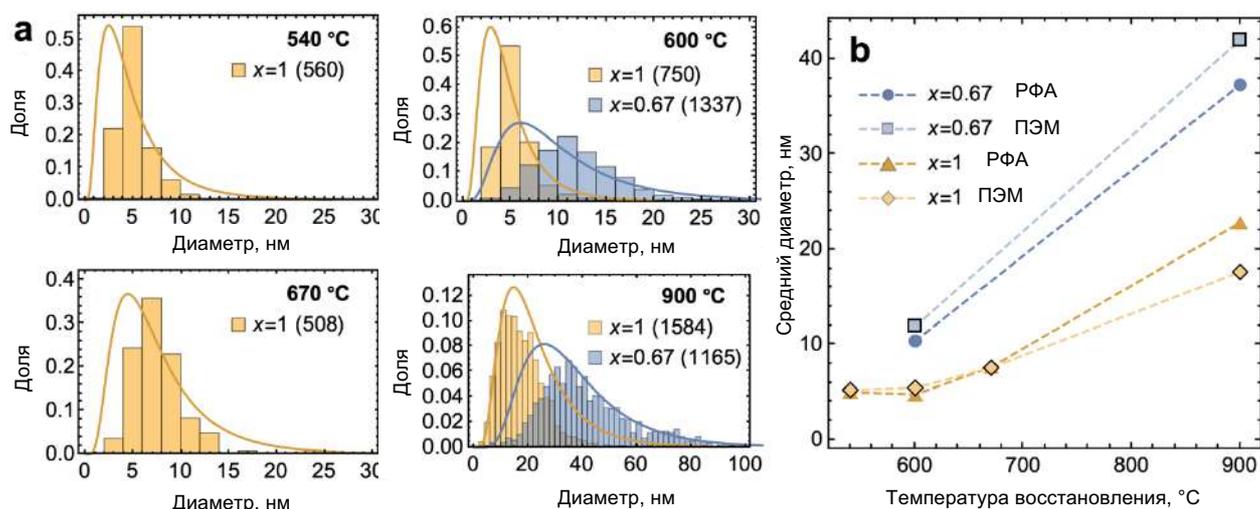


Рисунок 4.33 – а) Распределения по размерам кристаллитов (сплошные линии) и частиц (столбцы) металлического никеля; б) средние взвешенные значения размеров кристаллитов и частиц [219]

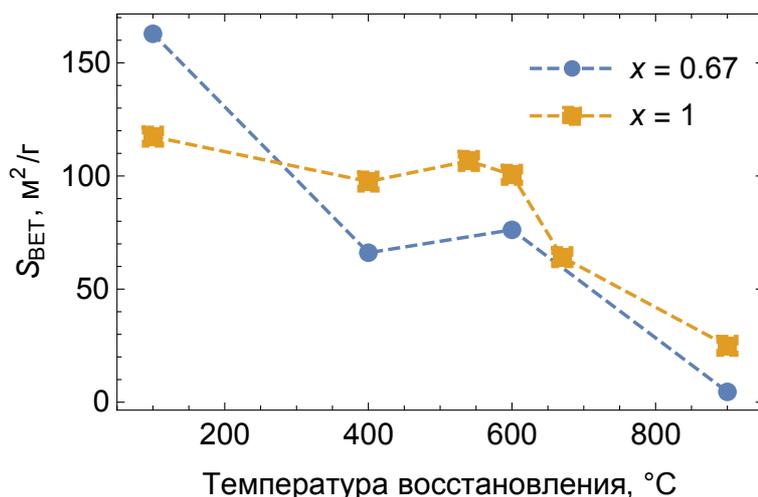


Рисунок 4.34 – Изменение удельной площади поверхности наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в зависимости от температуры обработки в смеси Ar–H₂ [219]

Результаты характеристики и каталитических испытаний сведены в таблицу 4.6. Попытки гидрировать бензол не привели к существенным успехам – содержание циклогексана в продуктах реакции составило около 2 мол.%. В то же время обе серии образцов (с $x = 0,67$ и 1) проявили высокую каталитическую активность в реакции гидрирования гексена-1. Каталитический эффект имел место даже для продуктов термической обработки при 400 °C, что косвенным образом указывает на формирование металлических наночастиц Ni, хотя их не удалось обнаружить с помощью методов РФА и ПЭМ. Данные обстоятельства коррелируют с

результатами работы [52], в которой Ni наночастицы выступали селективными катализаторами превращения алкенов в алканы, но не гидрирования аренов.

Величина x_{NMR} уменьшалась с ростом температуры проведения реакции. В случае с ацетоном в качестве исходного реагента одной из причин снижения x_{NMR} могут быть реакции гидрирования и дегидратации [220, 408] на центрах на поверхности SiO_2 , протекающие с образованием летучих пропилена и пропана. Использованный метод сбора не позволил уловить данные продукты, в связи с чем расчёт TOF для гидрирования ацетона при 240 °C оказался невозможен. Дополнительные исследования методом ГХМС выявили следы фракций пропилена и пропана в продуктах реакции также при 120 °C.

Общее падение величины x_{NMR} с ростом температуры термической обработки в H_2 от 400 до 900 °C было вызвано, скорее всего, наблюдавшимся уменьшением S_{BET} и ростом размеров Ni наночастиц. С точки зрения величины TOF , однако, образцы с $x = 0,67$ оказались несколько более эффективными, чем образцы с $x = 1$.

Таблица 4.6 – Характеристики катализаторов на основе восстановленных наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

x	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$D_p, \%$	$N_s, \text{mkmol}/\text{m}^2$	гексен-1					ацетон						
					120 °C			240 °C		120 °C			240 °C			
					$x_{\text{NMR}}, \text{mol.}\%$	$R_T, \text{mkmol}/(\text{m}^2\text{c})$	TOF, c^{-1}	$x_{\text{NMR}}, \text{mol.}\%$	$R_T, \text{mkmol}/(\text{m}^2\text{c})$	TOF, c^{-1}	$x_{\text{NMR}}, \text{mol.}\%$	$R_T, \text{mkmol}/(\text{m}^2\text{c})$	TOF, c^{-1}	$x_{\text{NMR}}, \text{mol.}\%$	$R_T, \text{mkmol}/(\text{m}^2\text{c})$	TOF, c^{-1}
1	400	98	–	–	100	нд	нд	100	нд	нд	71	27,9	–	13	нд	нд
	600	101	18,4	7,2	100	нд	нд	100	нд	нд	79	31,8	4,4	27	нд	нд
	900	25	5,7	18,0	100	нд	нд	63	114	6,7	45	81,6	4,5	14	нд	нд
0,67	400	66	–	–	–	–	–	–	–	–	23	13,4	–	8	нд	нд
	600	76	8,4	4,4	100	нд	нд	100	нд	нд	45	22,7	5,2	15	нд	нд
	900	4,6	2,4	27,7	100	нд	нд	50	478	17,3	20	191	6,9	12	нд	нд

Примечание – «нд» отмечено недоступное для расчёта вследствие $x_{\text{NMR}} = 100 \text{ mol.}\%$ или из-за потери части легколетучих продуктов

4.6 Суперкислотный катализатор на основе наносвитков $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

При отсутствии в составе химических элементов, подходящих для восстановления, придание каталитической активности возможно за счёт модификации поверхности наносвитков как новыми фазами, так и отдельными функциональными группами, придающими, например, суперкислотные свойства [36]. Суперкислоты – это класс соединений, кислотность которых выше, чем у 100% серной кислоты (кислотность по Гаммету $H_0 \leq -11,99$). Твёрдые суперкислоты на основе оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2) с нанесённым на их поверхность сульфат-анионом являются одним из наиболее распространённых видов суперкислот из-за простого метода приготовления и довольно высокой кислотности [194, 211]. Суперкислотные катализаторы активно используются для производства биотоплив [73, 192, 199, 276, 278], а также в ряде других процессов органического синтеза [185, 364]. Среди них процесс олигомеризации алкенов [285, 293, 318] имеет большую практическую значимость для получения поверхностно-активных веществ, смазочных материалов и полимеров.

В качестве исходного материала использовался природный галлуазит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Sigma Aldrich). Порошок галлуазита (1 г) обрабатывался водными растворами серной кислоты (20 мл) концентрацией (C) 0,25, 0,5 и 1 М при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 часов. Далее наносвитки отделялись от раствора фильтрованием и промывались дистиллированной водой. Очищенные частицы высушивались при температуре 150 °С на воздухе.

При проведении испытаний катализатора в колбу с водяным охлаждением помещали навеску 300 мг предварительно прокаленного при 600 °С в течение 2 часов катализатора и добавляли 3 мл сухого гексена-1. Каталитические превращения осуществлялись в следующих температурно-временных диапазонах: 1 час при 20 °С, 24 часа при 20 °С, 1 час при 40 °С и 1 час при 60 °С. Степень конверсии гексена-1 определялась методом жидкостного ^1H ЯМР по уменьшению интенсивности пика, соответствующего концевой $-\text{C}=\text{C}-$ связи. Спектры ЯМР в апротонном CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта. Анализ продуктов олигомеризации гексена-1 проводили с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе «Кристалл-5000» с программным обеспечением «Хроматэк-аналитик» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия; капиллярная колонка марки Elite 5MS – 30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм; объём пробы 0,2 мкл).

Для определения фазового состава и возможных структурно-фазовых изменений, происходящих в образцах при обработке растворами серной кислоты, использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab SE с медным анодом ($\lambda_{K\alpha} = 0,15406$ нм) и Ni фильтром. Съёмка проводилась в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° с шагом 0,01°. Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Исследование валового элементного состава образцов проводилось на СЭМ FEI Quanta 200 с энергодисперсионным РСМА марки EDAX в режиме низкого вакуума без предварительного напыления проводящего слоя. Морфология образцов исследовалась с помощью СЭМ Carl Zeiss NVision 40.

Удельная площадь поверхности образцов по методу БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) определялась с помощью низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020 в диапазоне P/P_0 от 0,05 до 0,30. С целью удаления адсорбированной воды образцы предварительно выдерживались под вакуумом при температуре 110 °С до постоянной массы.

Оценка функции кислотности по Гаммету (H_0) осуществлялась визуально по изменению окраски индикаторов м-нитротолуола ($H_0 = -11,99$) и 2,4-динитротолуола ($H_0 = -13,75$). Индикаторы (0,2 мг) растворяли в предварительно очищенном хлористом сульфуриле (2 мл), затем раствор добавляли к навеске (0,2 г) образца, предварительно прокаленного при 600 °С и охлажденного до комнатной температуры в токе сухого воздуха. Полученную суспензию встряхивали и следили за переходом окраски порошка из белой в жёлтую.

Для определения типов кислотных центров, присутствующих на поверхности сульфатированных и прокаленных образцов, была проведена ИКФС образцов, на поверхности которых был предварительно адсорбирован пиридин. Спектры регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел 1800–1300 см^{-1} (КВг таблетки, содержание образца 0,25–0,5 мас.%).

Рентгеновские дифрактограммы образцов галлуазита до и после обработки серной кислотой приведены на рисунке 4.35. Все образцы представляли собой преимущественно минерал галлуазит с примесью кварца, а также небольшого количества фазы, определить которую по одному дифракционному максимуму (отмечен звёздочкой на рисунке 4.35) не представлялось возможным. Фаза галлуазита обладала широкими асимметричными дифракционными максимумами, типичными для подобных нанотубулярных структур [429]. Данные максимумы связаны с расстоянием между гидросиликатными слоями в структуре, и их асимметрия может

говорить о различии этого расстояния в разных частицах или в пределах одной частицы. Помимо этого, вклад в уширение пика могут вносить наиболее короткие, тонкие и слабо окристаллизованные наноситки галлуазита. Обработка растворами серной кислоты не привнесла качественных изменений в фазовый состав. Однако, эта обработка привела к повышению симметрии дифракционных максимумов галлуазита с индексами 001 и 002. Такое повышение симметрии может быть связано с тем, что слабо окристаллизованные и тонкие наноситки в большей степени подвержены действию серной кислоты.

Электронные микрофотографии образцов, обработанных растворами серной кислоты, представлены на рисунке 4.36. Во всех образцах наблюдались преимущественно продолговатые частицы со средним диаметром около 60 нм и длиной 700 нм, собранные в сфероподобные агрегаты. Возможные изменения морфологии, возникающие в результате обработки наноситков растворами H_2SO_4 , выявить не удалось. Анализ элементного состава (таблица 4.7) показал, что во всех образцах содержание возможных примесей ниже предела обнаружения, а мольное отношение Al/Si соответствовало стехиометрическому для формулы галлуазита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. После обработки серной кислотой во всех образцах зафиксировано присутствие серы в количестве, практически не зависящим от концентрации кислоты.

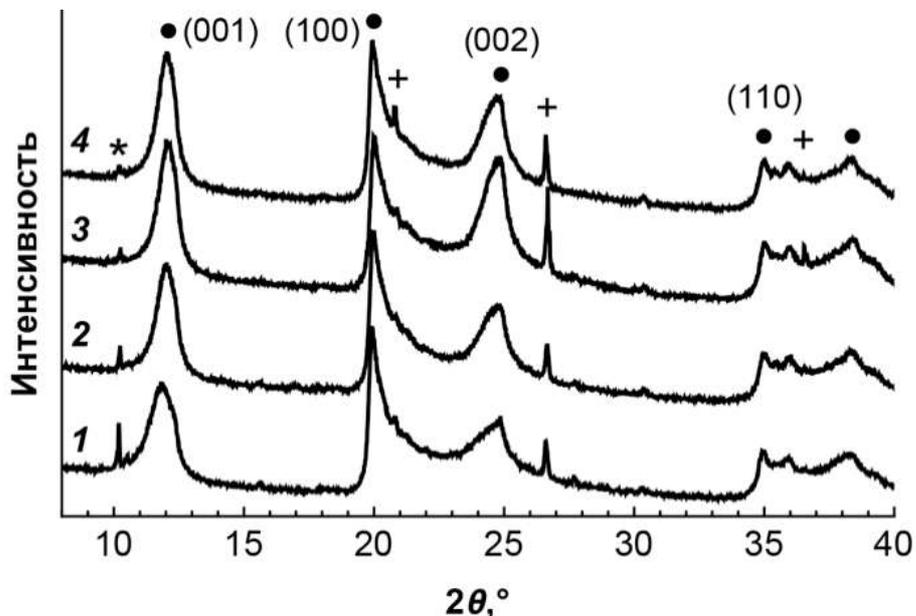


Рисунок 4.35 – Рентгеновские дифрактограммы образцов галлуазита до (кривая **1**) и после обработки в 0.25 М (кривая **2**), 0.5 М (кривая **3**) и 1 М (кривая **4**) растворах серной кислоты. Фазовый состав: • галлуазит (09-453), + кварц (46-1045) [36]

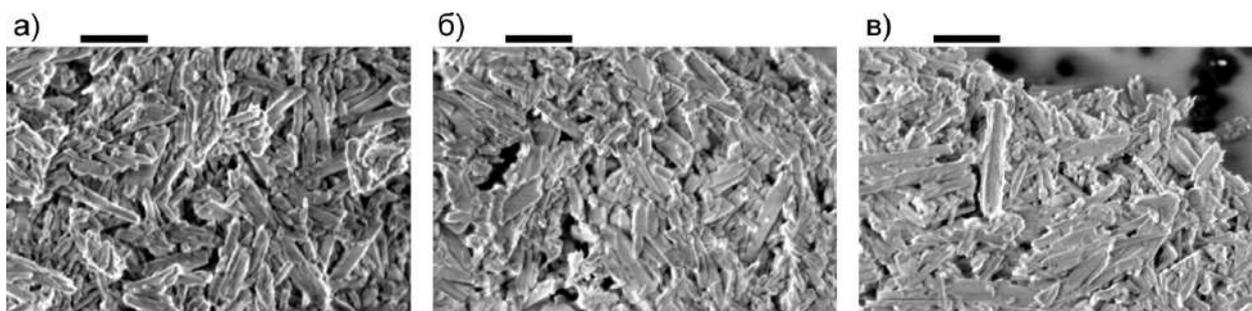


Рисунок 4.36 – Микрофотографии образцов наноситков гидросиликатов со структурой галлуазита, обработанных а) 0.25 М; б) 0.5 М; в) 1 М растворами серной кислоты. Микрон-маркер 500 нм [36]

Таблица 4.7 – Элементный состав и удельная площадь поверхности образцов

Образец	С H ₂ SO ₄ , М	Содержание, ат. %				Al/Si	Al/S	S _{ВЕТ} , м ² /г
		O	Al	Si	S			
1	–	65,22	17,45	17,33	–	1,01	–	38
2	0,25	65,73	17,06	17,03	0,18	1,00	95	32
3	0,5	65,71	17,10	17,04	0,15	1,00	114	31
4	1	66,15	16,88	16,82	0,15	1,00	113	47

Удельная площадь поверхности образцов, определенная по методу БЭТ, приведена в таблице 4.7. Её значение изменялось слабо и достигло максимума при обработке 1 М раствором H₂SO₄. Увеличение удельной площади поверхности вызвано селективным растворением алюминий-кислородного подслоя галлуазита при полном или частичном сохранении нанотубулярной формы кремний-кислородным подслоем. Так, в работе [95] было показано, что обработкой галлуазита в соляной кислоте можно добиться значения удельной площади поверхности около 500 м²/г. В дополнительном эксперименте с помощью обработки галлуазита 1 М раствором H₂SO₄ при 90 °С был получен материал с величиной удельной площади поверхности около 300 м²/г, который, однако, практически не содержал алюминия и серы (по данным РСМА) и, в связи с этим не исследовался на предмет каталитической активности.

ИК-спектры поглощения сульфатированных образцов, на поверхность которых был адсорбирован пиридин, приведены на рисунке 4.37. Установлено, что сульфатирование оксидов металлов может приводить к образованию на их поверхности циклических структур с участием сульфат-иона. Именно присутствие

подобных структур приводит перераспределению электронной плотности и появлению на поверхности материала кислотных центров. Кислотные центры при этом могут быть двух типов: льюисовские (ЛК) и бренстедовские (БК) [99, 365]. Обычно на поверхности твёрдых суперкислот одновременно существуют оба типа кислотных центров, однако некоторые авторы отмечали присутствие только ЛК центров [277]. В данном случае, в образцах проявлялись полосы поглощения, соответствующие только ЛК центрам, в областях 1637 см^{-1} и 1455 см^{-1} . Отсутствие БК центров, по всей вероятности, вызвано высокой температурой отжига образцов, сводящей к минимуму количество гидроксильных групп, необходимых для существования кислотных центров данного типа. Следует отметить, что с ростом концентрации серной кислоты, использованной в процессе сульфатирования, интенсивность полос поглощения уменьшалась. Данный факт может свидетельствовать об уменьшении количества кислотных центров на поверхности наноситка в результате частичного растворения алюминий-кислородного слоя, образующего поверхность внутреннего канала, а также соседних с ним слоев. При этом валовой элементный состав не претерпевал существенных количественных изменений (см. таблицу 4.7) из-за того, что растворение затрагивало только приповерхностные слои. Кислотность образцов, определенная с помощью титрования индикаторами, не зависела от концентрации раствора серной кислоты, использованного для сульфатирования исходных наноситков, и составила $H_0 \leq -13,75$. Такое значение функции кислотности подтверждает, что полученные образцы являются суперкислотами по определению.

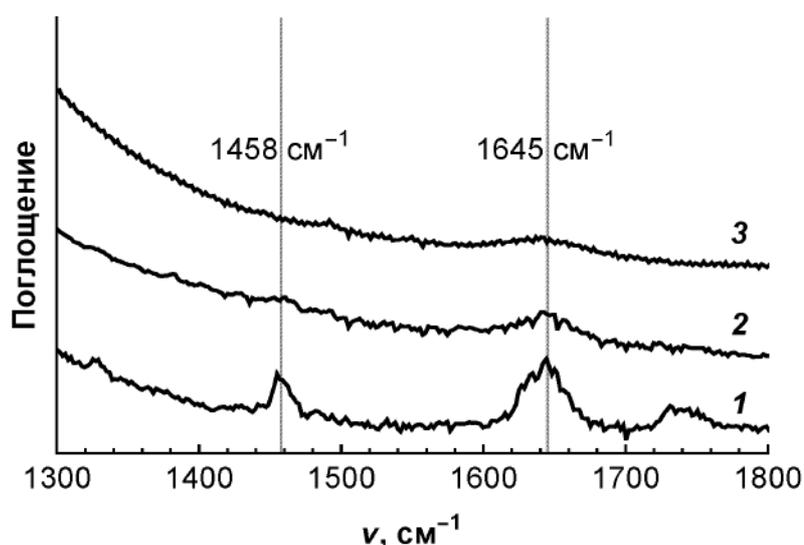


Рисунок 4.37 – ИК-спектры поглощения наноситков галлуазита после обработки 0.25 М (кривая 1), 0.5 М (кривая 2) и 1 М (кривая 3) растворами серной кислоты с последующей адсорбцией пиридина

Схема реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1, использованной в данной работе в качестве модельной реакции, приведена на рисунке 4.38. Оба процесса могут осуществляться при участии кислотных центров. Результаты каталитических экспериментов приведены в таблице 4.8. Представленные данные показывают, что основными продуктами реакции являются изомерные гексены, а также низшие олигомеры: димеры (C_{12}) и тримеры (C_{18}). Доля остальных продуктов мала.

Ранее были проведены исследования каталитической активности твёрдых суперкислот на основе сульфатированного оксида алюминия, находящегося в форме ксерогеля [41] и аэрогеля [42]. Конверсия гексена-1 в присутствии катализатора на основе сульфатированных наносвитков галлуазита оказалась несколько ниже по сравнению с исследованными типами катализаторов на основе сульфатированного оксида алюминия. Вероятно, причиной меньшей степени конверсии является нанотубулярная морфология катализатора, затрудняющая доступ к кислотным центрам на поверхности внутреннего канала, в совокупности с менее развитой поверхностью. Эта же особенность строения сульфатированных наносвитков, по видимому, приводила к существенному увеличению доли тримера, а также всех более тяжёлых фракций. Увеличение температуры каталитического превращения в целом способствовало протеканию олигомеризации (см. таблицу 4.8), уменьшая долю изомеров гексена. Увеличение концентрации кислоты, использованной для обработки наносвитков галлуазита, напротив, при сохранении степени конверсии способствовало изомеризации гексена. Принимая во внимание результаты физико-химической характеристики, в особенности, данных по удельной площади поверхности (таблица 4.7) и ИК-спектроскопии, можно заключить, что при использовании H_2SO_4 высокой концентрации процесс селективного растворения алюминий-кислородного слоя существенно нарушал целостность гидросиликатных слоёв в приповерхностной области и, таким образом, препятствовал образованию системы кислотных центров с конфигурацией (подразумевается количество и регулярность расположения), достаточной для осуществления реакции олигомеризации гексена-1.

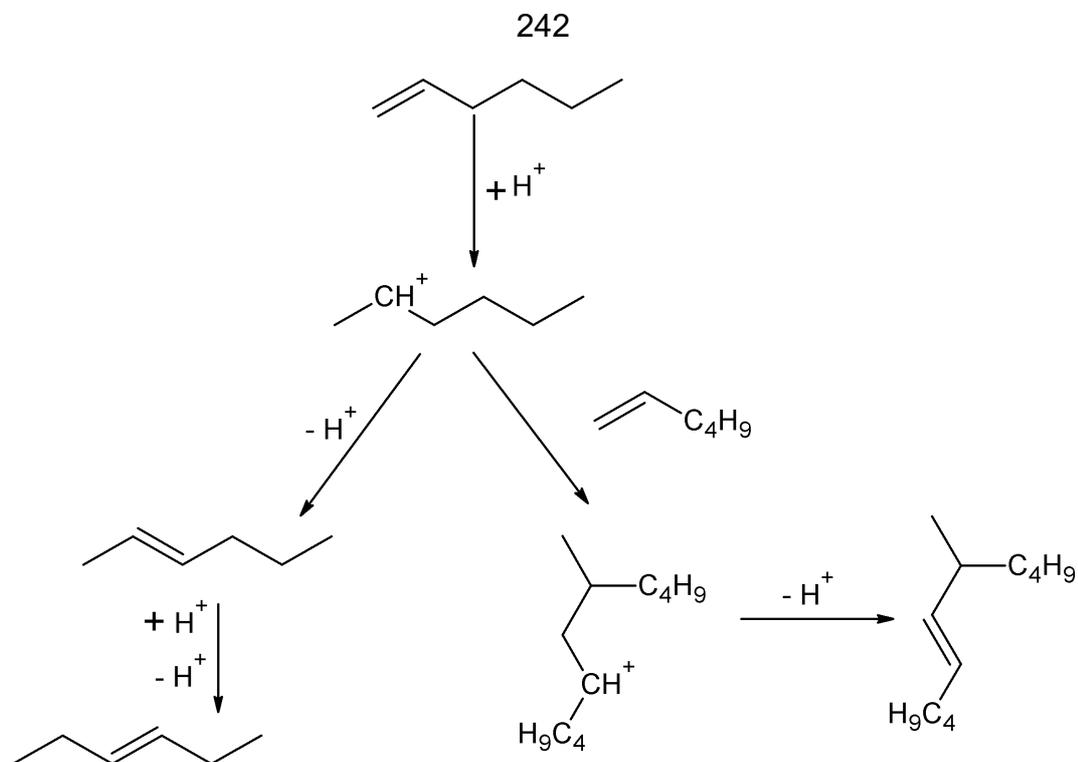


Рисунок 4.38 – Схемы реакций изомеризации и олигомеризации гексена-1

Таблица 4.8 – Условия проведения каталитического эксперимента, степень конверсии q (по результатам ЯМР) и состав продуктов реакции (по результатам ГЖХ)

Образец (C, M)	$T, ^\circ\text{C}$ (τ , час)	q , мол.%	Содержание продуктов, мол.%				
			C_6	C_{12}	C_{18}	C_{24}	C_{30}
2 (0,25)	25 (1)	3,8	–	–	–	–	–
	25 (24)	32	58	20	18	2,9	0,9
	40 (1)	34	52	23	21	3,5	1,1
	60 (1)	43	56	23	17	3,0	0,7
3 (0,5)	25 (1)	2,5	–	–	–	–	–
	25 (24)	18	67	13	15	3,9	1,7
	40 (1)	19	66	14	15	3,8	1,5
	60 (1)	31	58	19	19	3,5	1,2
4 (1)	25 (1)	4,0	–	–	–	–	–
	25 (24)	25	–	–	–	–	–
	40 (1)	29	95	2,3	2,0	0,5	0,1
	60 (1)	50	89	5,7	4,2	0,9	0,2

4.7 Механические свойства индивидуальных Ni- и Fe-содержащих наносвитков

Исследование роли химического состава представляет интерес с точки зрения возможности управления механическими свойствами наносвитков с целью их дальнейшего использования в составе композиционных материалов. В данном разделе рассмотрены результаты экспериментов по определению механических свойств (модулей Юнга и сдвига) отдельных наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1$) и $(Mg,Fe)_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$ с содержанием железа $x_c = 0,02; 0,04; 0,06$ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [236].

4.7.1 Подготовка образцов и АСМ эксперимент

Для экспериментов использовались гидросиликатные наносвитки, полученные по методике, аналогичной описанной в пункте 3.1.1. Для исследования механических свойств наносвитки наносились на специальную подложку путём высушивания на ней капли их суспензии в изопропанол. Суспензия с концентрацией наносвитков около 0,3 г/л готовилась с помощью ультразвукового диспергирования в течение 20–30 минут. В качестве подложки использовались калибровочные решетки TGZ2 и TGZ3 (НТ-МДТ СИ, Россия) с периодичностью 3 мкм и глубиной прямоугольных канавок 120 и 558 нм, соответственно. Подложки с наносвитками визуализировали в СЭМ FEI Quanta 200. Применение СЭМ позволило существенно ускорить обнаружение частиц, образовавших наномостики над канавками решетки и пригодных для АСМ испытаний на изгиб. Для каждого найденного наномостика обычно сохраняли по 5–8 СЭМ микрофотографий (рисунок 4.39) с разным увеличением (100–100000х), а также присваивали наномостику уникальный номер. Сопоставление изображений в оптическом микроскопе Z16 APO (Leica, Германия) и СЭМ данных давало возможность определять местонахождение наномостика, используя различимые в оптическом микроскопе особенности подложки: границы решетки и буквы маркировки на кремниевом чипе, следы высыхания капли суспензии, крупные агломераты наносвитков.

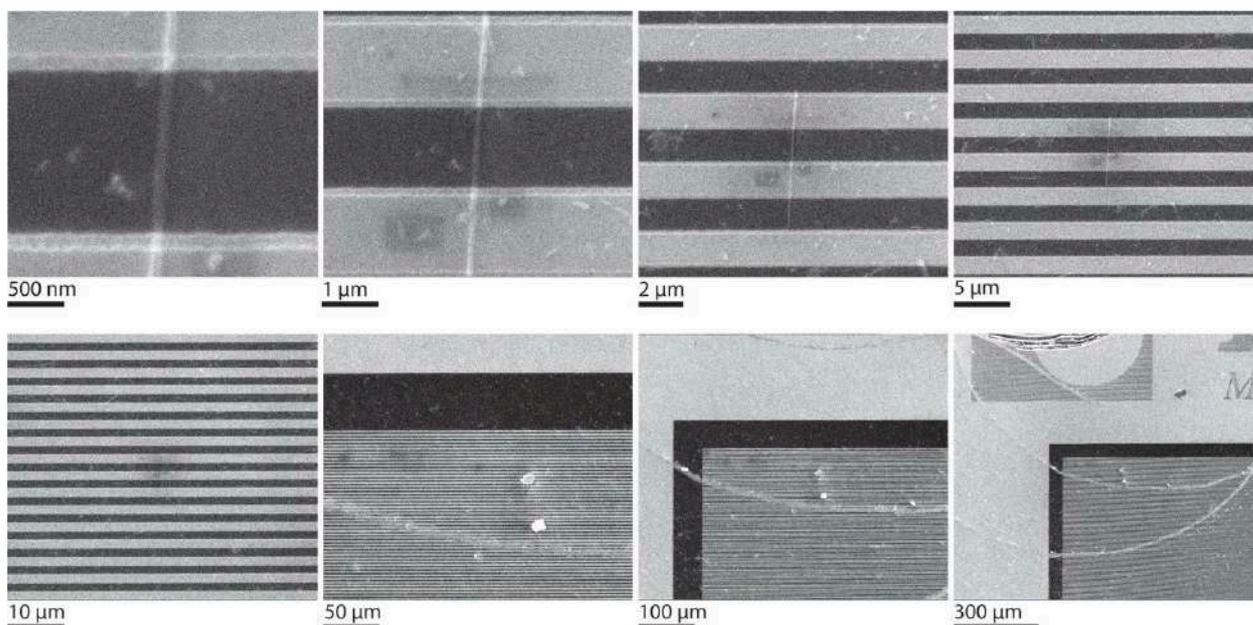


Рисунок 4.39 – СЭМ микрофотографии гидросиликатного наносвитка, образовавшего наномостики над канавкой калибровочной решётки TGZ 2. Серия изображений использовалась для сопряжения с оптической микроскопией [236]

Механические исследования наномостиков велись с помощью атомно-силового микроскопа BioScope Catalyst (Bruker, США) под управлением контроллера Nanoscope V. Измерения проводили в квазистатическом режиме ACM PeakForce QNM, который позволяет поточно индентировать образец, контролируя силу воздействия, а также за счет регистрации и автоматической обработки силовых кривых в каждой точке индентирования вместе с топографией поверхности образца одновременно получать карту распределения величин его локальной деформации. При последующей обработке таких карт можно извлекать профили прогиба наномостиков, возникающего в результате механического давления зонда на подвешенный объект с заданной силой.

В АСМ измерениях использовались кантилеверы FMG01 (НТ-МДТ СИ, Россия) с паспортной постоянной жесткости в диапазоне 1–5 Н/м. Более точно значение жесткости калибровалось методом тепловых шумов [202].

Образец с нанесенными наносвитками помещался в атомно-силовой микроскоп так, чтобы канавки кремниевой решетки располагались перпендикулярно длинной оси консоли зондового датчика. Направление быстрого АСМ сканирования выбиралось также перпендикулярно канавкам. Такие условия измерений позволяли снизить риск отрыва изучаемого наносвитка от подложки благодаря минимизации ошибки обратной связи при сканировании подвешенного наномостика.

При АСМ визуализации и механическом испытании наномостика на изгиб пиковая сила подбиралась индивидуально для каждого наносвитка. Общий принцип заключался в последовательном сканировании участка образца с наномостиком с возрастающей силой в десятки, сотни нН, пока максимальный прогиб наномостика не достигал значения около 10 нм или более. Если после испытания наномостик не смещался относительно своего исходного положения, производилось уточняющее измерение его внешнего диаметра. Для этого сканировали лежащие на выступах решетки фрагменты наносвитка (ось быстрого сканирования приблизительно параллельно канавкам) с пиковой силой 5–10 нН, визуализация объекта осуществлялась только до границы канавки. Полученные два изображения с фрагментами наносвитка анализировали в программе обработки АСМ данных. Внешним диаметром наносвитка считали его среднюю высоту на подложке, исключая места с загрязнениями.

После завершения описанного выше АСМ эксперимента подложку с наносвитками состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ отжигали в среде Ar при температуре 400 °С в течение 8 часов с целью минимизировать присутствие ОН-групп на поверхности наносвитков. Затем с помощью СЭМ выборочно подтверждали сохранение положения ранее пронумерованных и исследованных на изгиб наномостиков и повторяли АСМ эксперимент. Аналогичным образом повторяли измерения после термической обработки той же подложки в среде Ar при температуре 600 °С в течение 8 часов с целью вызвать объёмное дегидроксилирование и переход в сепиолитоподобную фазу (см. подраздел 4.1).

4.7.2 Обработка данных АСМ эксперимента

Использовалось свободное программное обеспечение для визуализации и анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion 2.55 [291], а также программа NanoScope Analysis 1.80 (Bruker). Профили прогиба наномостиков, извлеченные из АСМ-изображения сигнала деформации (δ), обрабатывались по алгоритму [81], позволяющему по единственному параметру подгонки теоретической зависимости к экспериментальному профилю количественно охарактеризовать условия закрепления наномостика (опертая, защемленная балка и все промежуточные случаи) и, учитывая их, рассчитать значение модуля Юнга материала.

Экспериментальные данные корректировались для компенсации методических вкладов в величину деформации. Во-первых, устранялась недооценка величины отображаемого сигнала деформации δ . Автоматически, величина δ определяется по 85% контактной части силовой кривой, чтобы уменьшить влияние шума

базовой линии силовой кривой в таком измерении. Во-вторых, значения сигнала деформации, соответствующие действительной пиковой силе, были пересчитаны для заданной фиксированной пиковой силы F_{SP} . Действительная сила взаимодействия зонд-образец – это сумма F_{SP} и величины ошибки обратной связи, F_E . Такая ошибка обусловлена конечными значениями коэффициента усиления обратной связи и времени сканирования и имеет положительный знак на восходящем и отрицательный – на нисходящем склоне исследуемой поверхности. В-третьих, учитывался вклад проскальзывания АСМ зонда на наклоненных участках образца в сигнал деформации, рассмотренный в работе [2]. Использовался упрощенный вариант предложенного в этой работе фильтра, который сводится к умножению сигнала деформации на квадрат косинуса угла θ_f между направлением нормали к поверхности в точке измерения и вертикалью. Таким образом, скорректированные значения деформации δ_c рассчитывались по выражению:

$$\delta_c = \frac{\delta}{0,85} \frac{F_{SP}}{F_{SP} + F_E} \cos^2 \theta_f. \quad (4.22)$$

Из АСМ карты скорректированной деформации извлекались два профиля сигнала δ_c вдоль наномостика. Протяженность первого профиля соответствовала длине пролета наномостика по топографии (l_t), расстоянию между точками закрепления на границах канавки калибровочной решетки, определенному по АСМ изображениям топографии. Протяженность второго профиля соответствовала длине пролета наномостика по жесткости (l_s). Начальная и конечная точки данного профиля устанавливались в местах, где сигнал деформации превышал горизонтальную базовую линию нулевой деформации подложки. В ряде случаев поверхность наноситков имела загрязнения, которые приводили к всплескам на профиле сигнала деформации. Такие всплески удалялись вручную, поскольку они могли негативно повлиять на дальнейшую обработку профилей деформации.

Предварительно нормированные по обеим осям профили прогиба с длиной пролета l_s и l_t аппроксимировали выражением:

$$\zeta_\delta(\chi) = 4^{n_b} (\chi - \chi^2)^{n_b}, \quad (4.23)$$

где ζ_δ – теоретическая нормированная деформация;

χ – нормированная координата вдоль пролёта наномостика;

n_b – показатель степени, ответственный за тип механического поведения.

Значение показателя степени n_b указывает на приоритетный характер закрепления наномостика на подложке. При $n_b = 1$ изучаемый объект деформируется

по типу натянутой струны, при $n_b = 2$ – опертой балки, а при $n_b = 3$ – зажатой балки. При $n \notin [2; 3]$ считалось, что наномостик не проявляет себя при изгибе как балка, и он исключался из рассмотрения [81]. Выбор в пользу длины пролёта l_s или l_t делали на основании минимальной величины одной из двух невязок:

$$R_s, R_t = \frac{1}{N_p - 1} \sum_{j=1}^{N_p} [\zeta_{\text{exp}}(\chi_j) - \zeta_\delta(\chi_j)]^2 < 0,01, \quad (4.24)$$

где N_p – число точек профиля;

ζ_{exp} – нормированная деформация, определённая экспериментально.

Поведение наномостика считалось удовлетворяющим теоретическому если хотя бы одна из невязок была меньше 0,01.

Для определения смешанных условий закрепления отобранный профиль подгонялся комбинацией функций, описывающих изгиб зажатой и опертой балок [81]:

$$\zeta_\lambda(\chi) = 4^3(\chi - \chi^2)^3 \frac{(2 + \lambda_\chi)}{(1 + 2\lambda_\chi)(2 + 3\lambda_\chi)} + 4^2(\lambda_\chi - \lambda_\chi^2)^2 \frac{6\lambda_\chi(1 + \lambda_\chi)}{(1 + 2\lambda_\chi)(2 + 3\lambda_\chi)}, \quad (4.25)$$

где λ_χ – подгоночный параметр, равный 0 для зажатой балки и ∞ для опертой балки.

Полученный в результате аппроксимации параметр λ_χ был использован для расчёта корректирующего фактора (принимающего значения от 1 до 4) по уравнению:

$$\Phi(\lambda) = \frac{4\lambda_\chi + 2}{\lambda_\chi + 2}. \quad (4.26)$$

Модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления, определялся затем для случая изгиба стержня [40] по уравнению:

$$Y_{\text{cor}} = \Phi(\lambda)Y_{\text{CB}} = \Phi(\lambda) \frac{k_{s,\text{min}}l_j^3}{3\pi D^4} = \Phi(\lambda) \frac{F_{\text{SP}}l_j^3}{3\pi\delta_c D^4} \quad (j = s, t), \quad (4.27)$$

где Y_{CB} – модуль Юнга зажатой балки;

$k_{s,\text{min}}$ – минимальная изгибная жёсткость наномостика.

При использовании модели балки на упругих основаниях [83] подгоночная зависимость (4.25) имела более сложный вид:

$$\zeta_\beta(\chi) = 32 \frac{3(6 + 12\beta + 12\beta^2 + 6\beta^3 + \beta^4) + 6(3 + 4\beta + \beta^2)\beta^3(\chi - \chi^2)}{(2 + \beta)(12 + 12\beta + 6\beta^2 + \beta^3)(24 + 12\beta + 6\beta^2 + \beta^3)} + 32 \frac{6(1 + 3\beta + \beta^2)\beta^4(\chi - \chi^2)^2 + 2(2 + \beta)\beta^6(\chi - \chi^2)^3}{(2 + \beta)(12 + 12\beta + 6\beta^2 + \beta^3)(24 + 12\beta + 6\beta^2 + \beta^3)}, \quad (4.28)$$

здесь β – подгоночный параметр.

Соответствующий корректирующий фактор (вместо $\Phi(\lambda)$) для уравнения (4.27) имел вид:

$$\Phi(\beta) = 1 + \frac{24 + 12\beta + 6\beta^2}{\beta^3}. \quad (4.29)$$

В дополнение к экспериментам по определению модуля Юнга последний, а также модуль сдвига G были рассчитаны методами DFT. Подробности расчётов приведены в подразделе приложения Б.1.

4.7.3 Морфология наносвитков и учёт внутреннего диаметра

На рисунке 4.40 представлены данные измерений внешнего и внутреннего диаметров гидросиликатных наносвитков (размерных параметров) с помощью ПЭМ. Для каждого состава было исследовано более 200 частиц (см. подраздел 3.1). Независимо от содержания никеля в гидросиликате, у большинства наносвитков внешний и внутренний диаметры находятся в интервалах 18–60 и 4–14 нм, соответственно. В случае одновременного присутствия катионов магния и никеля наблюдаются частицы с внешним диаметром более 80 нм. Максимальное число наносвитков с большим внешним диаметром достигается при содержании никеля 0,5. Следует отметить, что вклад наносвитков большого диаметра приводит к увеличению разброса значений внешнего, существенно не влияя на средние значения.

В отличие от внешнего диаметра, размеры внутреннего канала наносвитка недоступны для АСМ измерений. Исключение из момента инерции в формуле (4.27) вклада внутреннего диаметра приводит к недооценке величины модуля Юнга, пропорциональной d^4/D^4 . Используя результаты ПЭМ измерений диаметра внутреннего канала. В имеющемся наборе экспериментальных данных максимально возможная величина недооценки модуля Юнга составила около 10% для отдельных наномостиков с внешним диаметром 35–50 нм. У основного количества наномостиков бóльшего диаметра эта величина не превышала нескольких процентов.

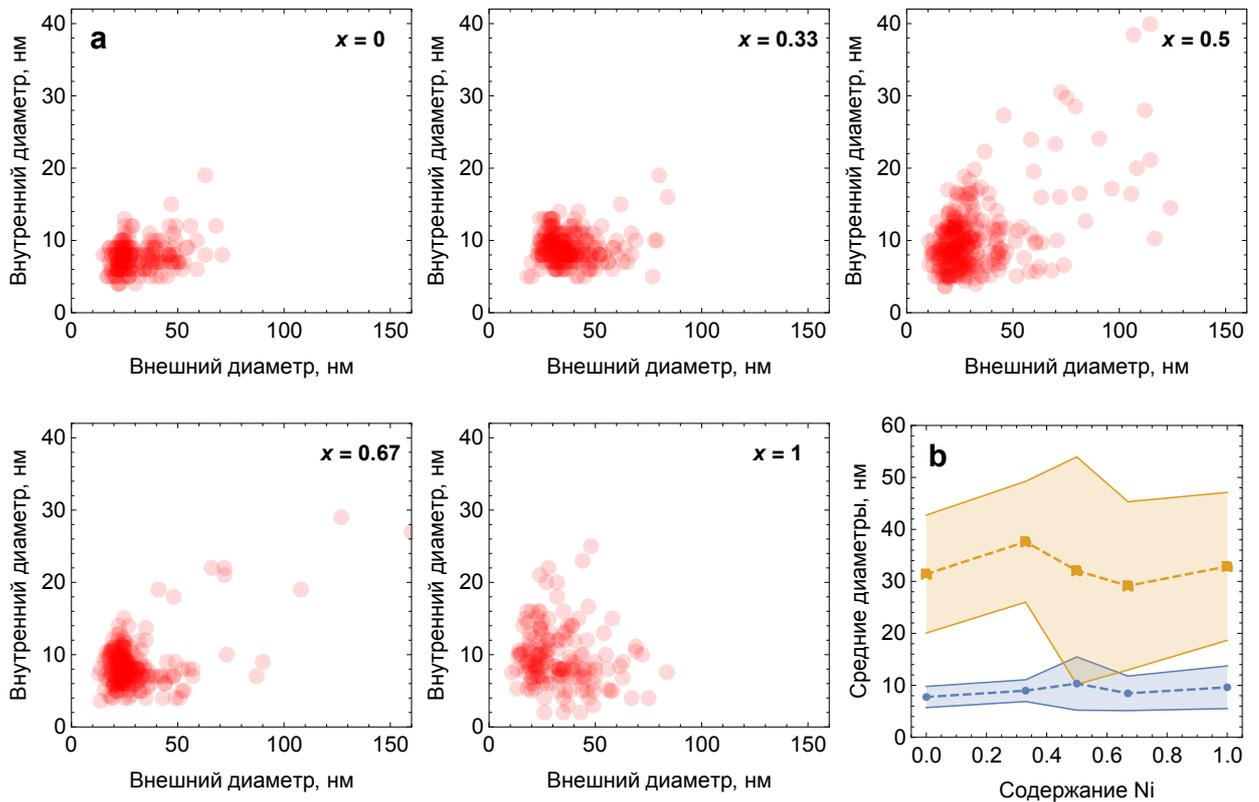


Рисунок 4.40 – а) Корреляция внутреннего и внешнего диаметров наносвистков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$; б) средние взвешенные значения диаметров в зависимости от содержания никеля. Цветовыми областями указано стандартное отклонение [236]

На рисунке 4.41 приведены ПЭМ изображения некоторых морфологических особенностей гидросиликатных наносвистков, являющихся важными при определении механических свойств. Следует отметить формирование наносвистков конической морфологии, получившихся в результате сворачивания вдоль различных кристаллографических направлений. Данные частицы обладают вариацией диаметра вдоль своей оси, что может внести искажения в наблюдаемый профиль изгиба, а также в итоговую величину модуля Юнга (см. уравнение (4.27)). Помимо этого, к локальной вариации диаметра приводят дефекты в виде выемок в стенках некоторых наносвистков (отмечены стрелками на рисунке 4.41.d). Такие выемки могли получиться в результате прорастания перпендикулярных друг другу. Поскольку данные вариации морфологии не всегда удавалось отследить с помощью АСМ (в данной геометрии эксперимента) в сигнале топографии, то, скорее всего, они проявлялись в сигнале деформации и в последующим за этим невыполнении критерия (4.24).

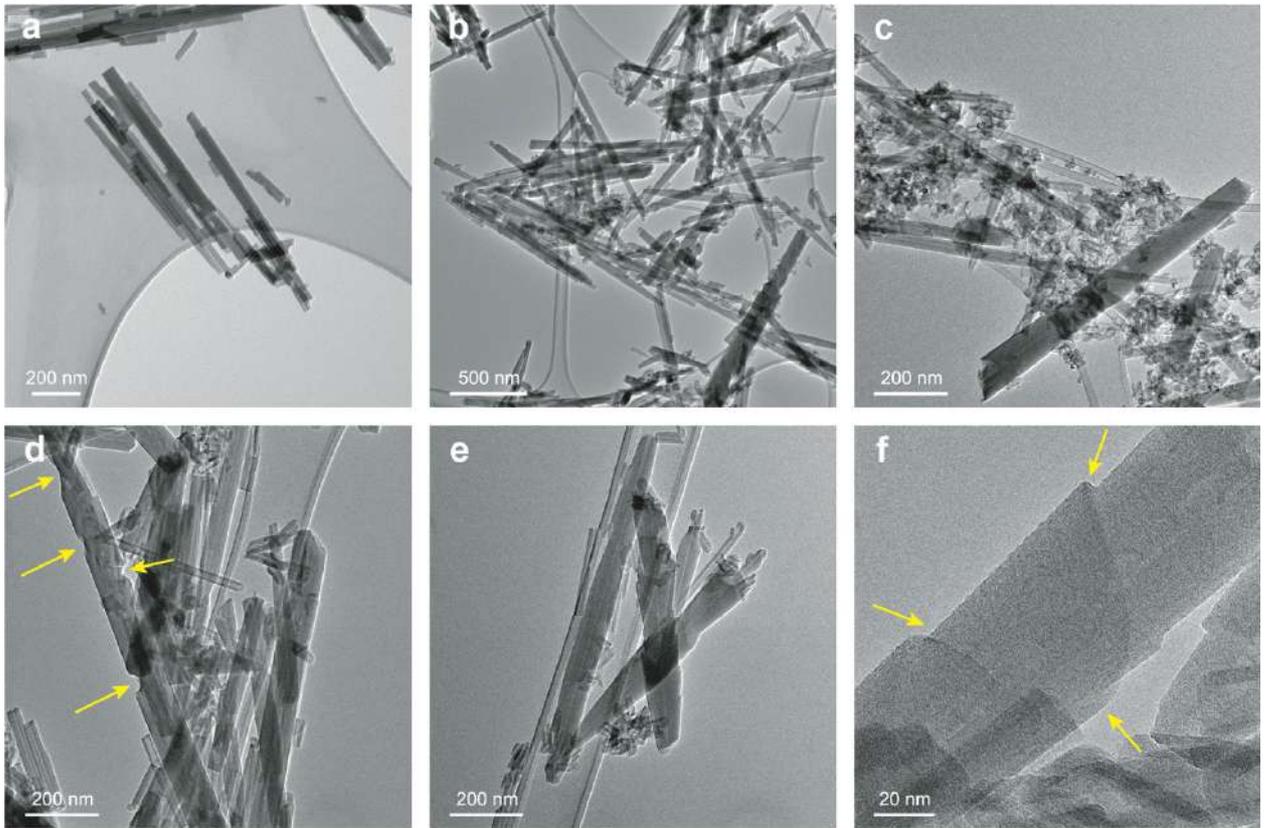


Рисунок 4.41 – ПЭМ микрофотографии наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ с $x =$ a) 0; b) 0,33; c) 1. d) Дефекты в виде выемок на боковой поверхности наносвитка ($x = 0,33$); e, f) конические наносвитки ($x = 0,5$) [236]

4.7.4 Условия закрепления и размерная зависимость модуля Юнга наномостиков

На рисунке 4.42 для наносвитков с различным содержанием никеля показаны зависимости параметра $\Phi(\lambda)$ от аспектного отношения L/D (L – полная длина частицы). С увеличением L/D также увеличивалась вероятность наблюдать деформацию наносвитка по типу зажатой балки. Отдельные случаи, не подчинявшиеся этой закономерности, как правило, были связаны с присутствием дополнительных частиц в непосредственной близости от наномостика, в том числе, в качестве опоры – под наномостиком. У длинных наносвитков протяжённые участки не образовывали пролёт, в связи с чем была велика сила адгезии таких длинных концов наносвитка к подложке. Поэтому наномостик на его основе с большей вероятностью деформировался как зажатая балка. И наоборот, у короткого наносвитка с длиной близкой к длине пролёта был более вероятен отрыв от подложки коротких концов при изгибе наномостика, то есть деформации по типу опёртой балки. В целом, большинство исследованных наномостиков вели себя скорее как зажатые балки.

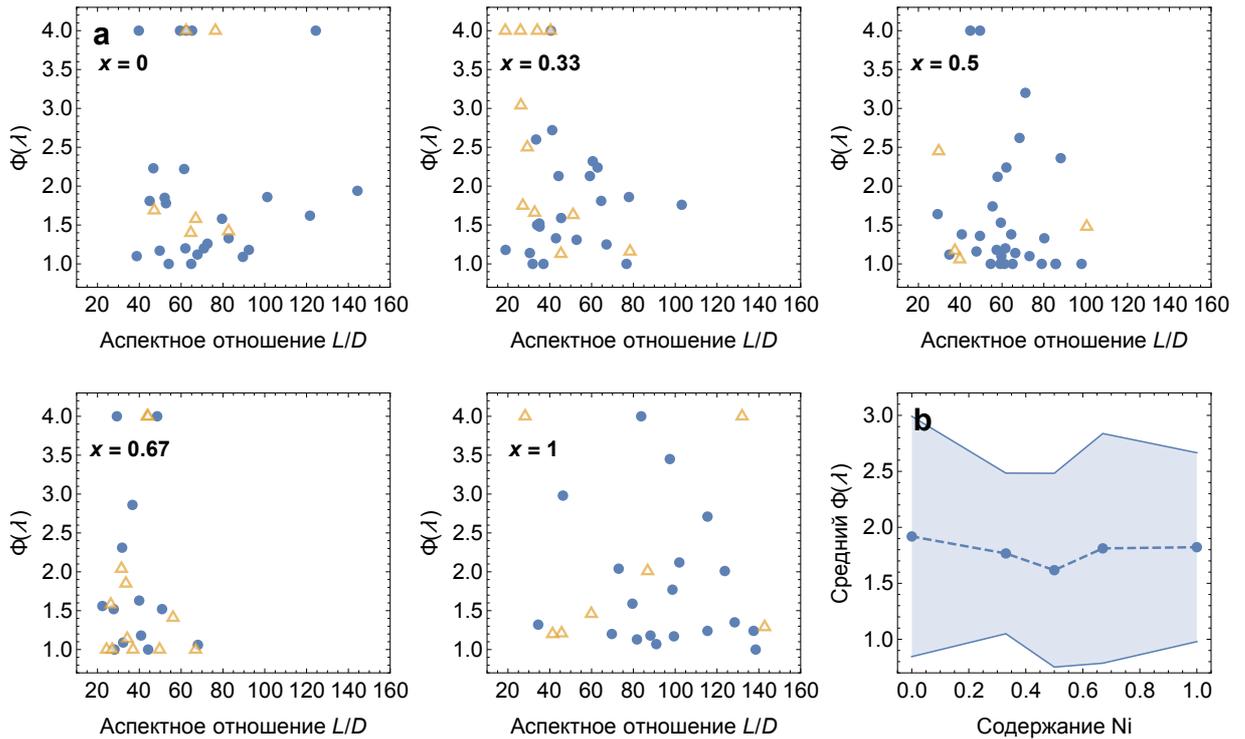


Рисунок 4.42 – а) Зависимость условий закрепления от аспектного отношения наномостиков. Кружками обозначены наномостики с $R_s < 0,01$ или $R_t < 0,01$; б) среднее взвешенное значение параметра $\Phi(\lambda)$ от содержания никеля. Цветовой областью указано стандартное отклонение [236]

Таблица 4.9 – ПЭЯ и модуль Юнга гидросиликатных слоёв состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ по результатам DFT расчётов

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$Y_{100}, \text{ГПа}$	$Y_{010}, \text{ГПа}$
0	5,36	9,27	14,35	90,8	214	231
0,33	5,35	9,27	14,35	90,8	214	231
0,5	5,34	9,26	14,35	90,7	214	232
0,67	5,35	9,26	14,38	90,7	213	225
1	5,36	9,26	14,42	90,7	211	218

На рисунке 4.43 представлены результаты определения модуля Юнга наномостиков с различным содержанием никеля. По сравнению с результатами DFT расчётов (см. таблицу 4.9) экспериментальные значения модуля Юнга в среднем оказались ниже. Помимо этого, следует отметить две общие для всех пяти составов тенденции:

а) увеличение разброса значений модуля с уменьшением внешнего диаметра частиц;

б) уменьшение модуля Юнга с ростом внешнего диаметра.

Тенденция «б» наблюдалась и для других нанобъектов, например, серебряных и свинцовых наностержней [133], нанотрубок и наносвистков галлуазита [250].

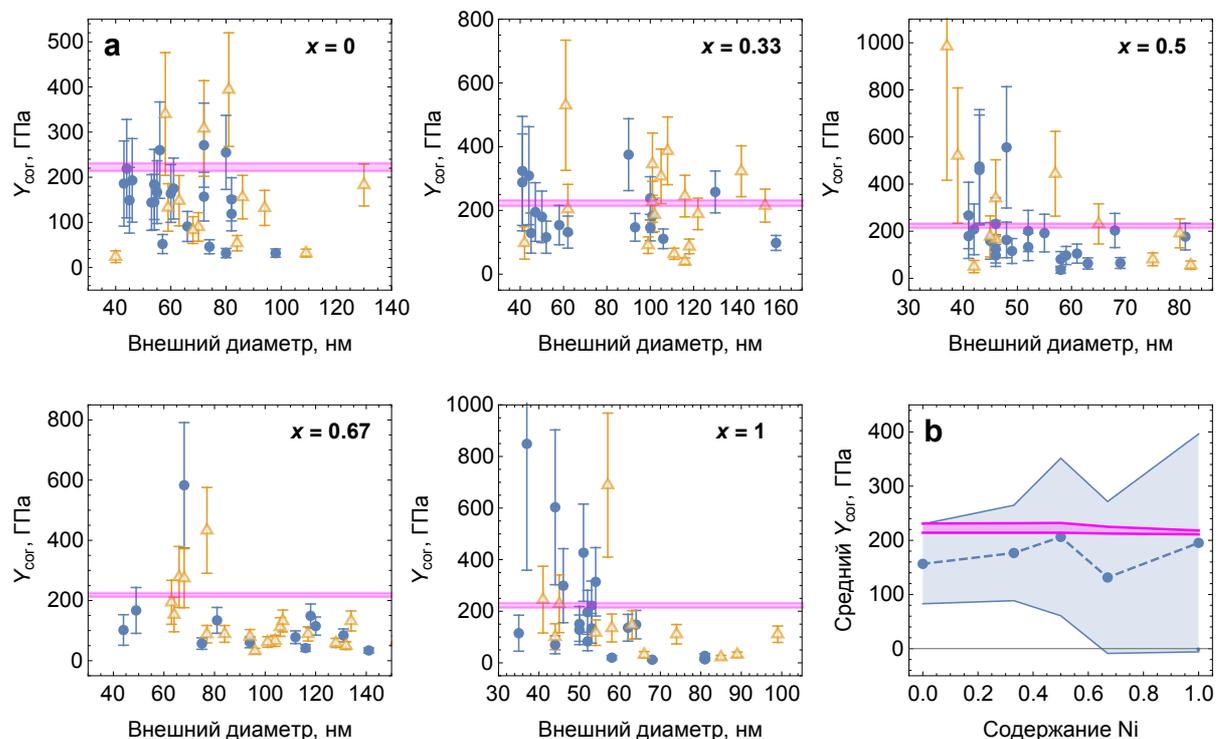


Рисунок 4.43 – а) Зависимость модуля Юнга от внешнего диаметра наномостиков.

Кружками отмечены наномостики с $R_s < 0,01$ или $R_t < 0,01$. Пурпурной областью указаны результаты DFT моделирования; б) среднее взвешенное значение в зависимости от содержания никеля с указанием стандартного отклонения, а также средние значения модуля Юнга по результатам DFT моделирования (пурпурным цветом) [236]

Была проведена линейризация по уравнению (4.27):

$$k_{s,\min} = Y_{\text{cor}} \frac{3\pi D^4}{\Phi(\lambda) l_{\text{svt}}^3}, \quad (4.30)$$

Данная процедура также не позволила описать полученные данные с помощью одной прямой (см. рисунок 4.44). В качестве основных факторов появления размерной зависимости и роста разброса значений модуля Юнга рассматривались индивидуальная дефектность (см. рисунок 4.41), неоднородность состава (см. подразделы 2.6 и 3.2) и различная морфология частиц (являются ли они по форме

цилиндрами или конусами, и соответствует ли их сечение нанотрубке или наносвитку), а также вклады поверхностного натяжения [40, 133] и сдвиговой деформации [164, 218, 250]. Последние два фактора, энергия единицы площади внешней поверхности гидросиликатных наночастиц и их модуль сдвига, могут быть оценены количественно в рамках теории упругости.

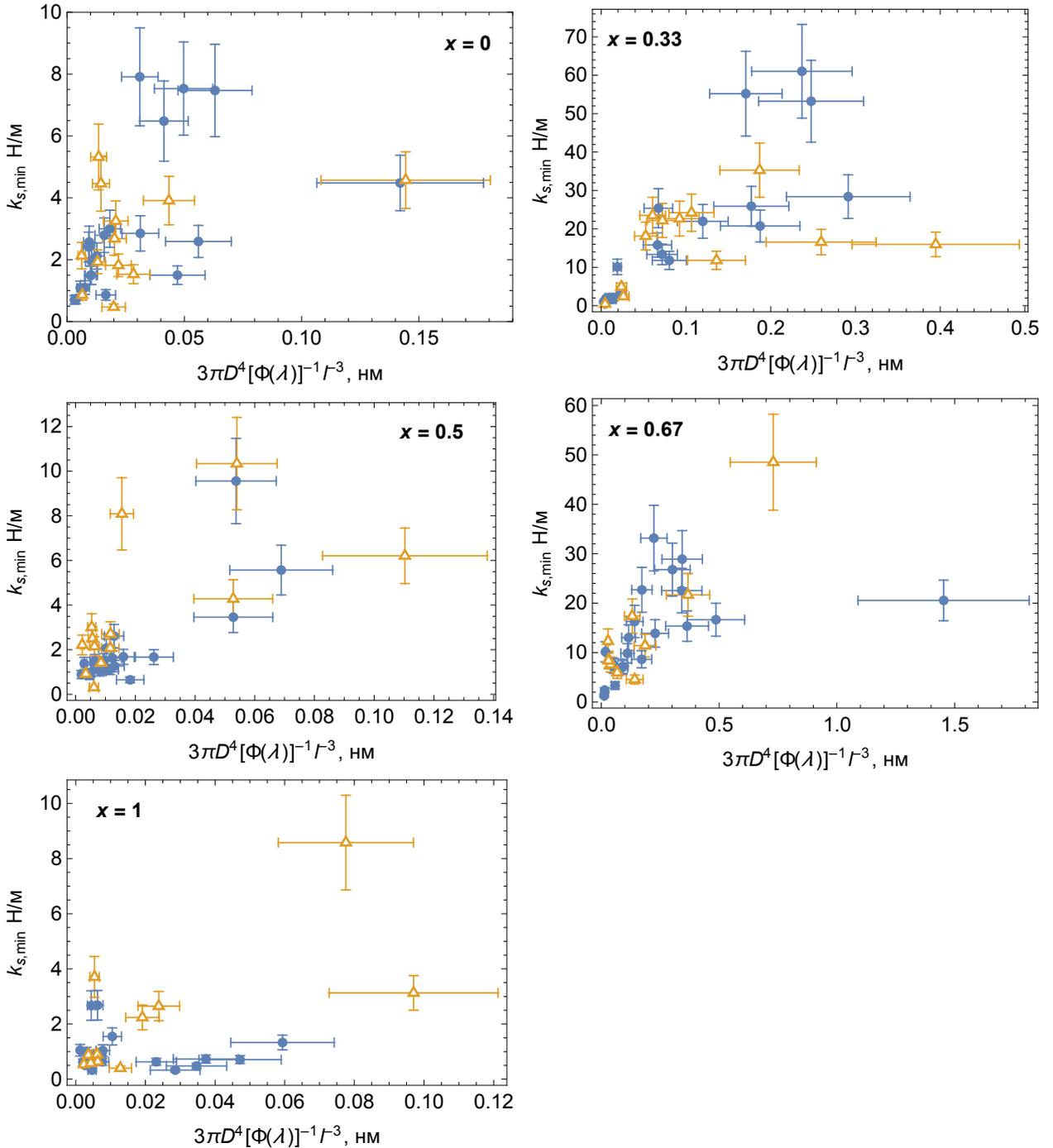


Рисунок 4.44 – Результаты линейризации данных по уравнению (4.30). Кружками отмечены наномостики с $R_s < 0,01$ или $R_t < 0,01$

Предполагалось, что индивидуальная дефектность должна выступать причиной нарушения критерия (4.24) по величине параметра невязки. Такие, условно, дефектные наномостики исключались не учитывались при расчёте среднего значения модуля Юнга, хотя в целом они не выбивались из отмеченной выше тенденции к уменьшению модуля Юнга с ростом внешнего диаметра. Неравномерность состава (соотношения Mg/Ni в зависимости от диаметра), по всей видимости, не являлось определяющим фактором наблюдаемого разброса значений модуля Юнга, поскольку в противном случае величина разброса должна была бы резко возрасти для наносвитков переменного состава по сравнению с крайними членами ряда $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Совокупный вклад методических факторов, морфологической и структурной неоднородности частиц в вариацию величины модуля Юнга можно оценить путём сопоставления данных по двухпролётным наномостикам (рисунок 4.45 и таблица 4.10). Длина наносвитка, образующего такой объект, должна быть не менее 6 мкм, что редко реализуется в синтетических нанотубулярных гидросиликатах со структурой хризотила, по сравнению с природными образцами. Наблюдаемое расхождение значений модуля Юнга, полученных на соседних пролётах, находилось в интервале от 3,3 до 30 % (таблица 4.10), что существенно меньше показанного на рисунке 4.43 разброса. Это свидетельствует в пользу воспроизводимости определения модуля Юнга нанотубулярных гидросиликатов по примененному в работе подходу к АСМ испытаниям наномостиков на изгиб, а также в пользу существования других причин разброса.

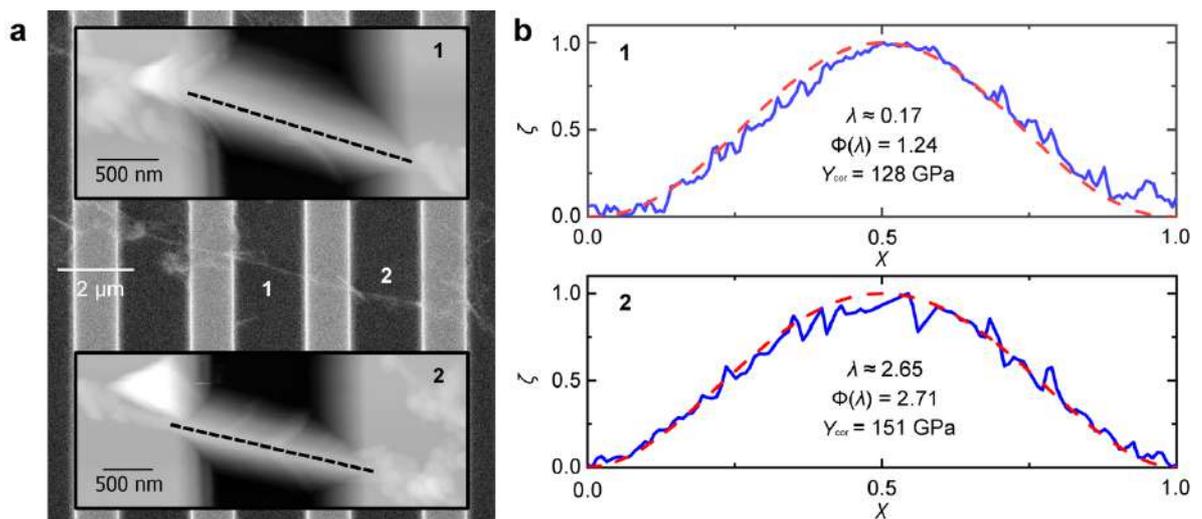


Рисунок 4.45 – а) СЭМ и АСМ изображения двухпролётного наномостика; б) экспериментальные и расчётные профили деформации каждого из пролётов в нормированных координатах [236]

Таблица 4.10 – Модуль Юнга двухпролётных наномостиков

D , нм	$\Phi(\lambda)$	Y_{CB} , ГПа	Y_{cor} , ГПа	Расхождение, %
50	2,71	56	151	15
	1,24	104	128	
44	1,24	57	70	30
	1,29	78	101	
50	3,41	28	97	26
	4	33	131	

4.7.5 Учёт вкладов поверхностного натяжения и сдвиговой деформации в величину модуля Юнга

Поскольку деформация изменяет площадь поверхности наномостика, поверхностное натяжение может увеличивать наблюдаемые значения модуля Юнга при уменьшении размеров нанобъекта. В работе [133] в соответствии с [40] был рассмотрен фактор поверхностного натяжения при изгибе заземленного наномостика из наностержня или нанотрубки. Этот фактор смог объяснять рост наблюдаемого модуля Юнга с уменьшением диаметра нанобъекта. Результаты работы [133], полученные для изгиба нанобъекта как балки с заземленными концами, были модифицированы для учёта смешанных условий закрепления наномостика (см. подраздел Б.2 приложения Б). Было получено следующее итоговое уравнение:

$$\frac{5l_{svt}}{24\pi\varphi(\lambda)D} k_{s,min} = Y_{\gamma} \frac{5D^3}{8\varphi(\lambda)\Phi(\lambda)l_{svt}^2} + \gamma_t(1 - \mu), \quad (4.31)$$

$$\varphi(\lambda) = 1 - 3\lambda_{\chi} \frac{\lambda_{\chi}^2 + 3\lambda_{\chi} + 2}{2(6\lambda_{\chi}^2 + 7\lambda_{\chi} + 2)^2},$$

где γ_t – коэффициент поверхностного натяжения;

Y_{γ} – модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления и вклад поверхностного натяжения.

Используя уравнение (4.31), можно провести линейную аппроксимацию данных, по углу наклона определить модуль Юнга нанобъектов и, задав коэффициент Пуассона, по пересечению с осью ординат оценить коэффициент поверхностного натяжения. На рисунке 4.46.а приведены результаты такой линеаризации. Ни один состав не удалось описать одной линейной зависимостью, однако, в таком представлении данные распределяются по группам, которые описываются зависимостями разного наклона, что позволяет предположить наличие у наномостиков нескольких вариантов механического поведения. В большинстве случаев линейные

зависимости обладали разным наклоном (модулем Юнга Y_γ) и близкими друг к другу точка пересечения с осью ординат (произведением $\gamma_t(1 - \mu)$).

Большинство наномостиков относились к группе 1, в которой модуль Юнга Y_γ изменялся в интервале 70–170 ГПа (рисунок 4.46.b). Группа 2 характеризовалась относительно низкими значениями Y_γ в диапазоне 0–100 ГПа. Наименьшее число точек составляло группу 3 с наиболее высокими значениями Y_γ (250–650 ГПа), за исключением случая $x = 0,67$, для которого выделение данной группы было затруднительно. Предполагая величину μ равной 0,35 [153], диапазон расчётных коэффициентов поверхностного натяжения γ_t для большинства наномостиков составил 0–2 Н/м (рисунок 4.46.c), что соответствует значениям удельных поверхностных энергий ряда составляющих оксидов и гидроксидов: SiO_2 1,5 Дж/м², MgO и NiO; 0,05 Дж/м² для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [128, 156, 352]. В ряде случаев линейная аппроксимация приводила к отрицательному значению произведения $\gamma_t(1 - \mu)$, что могло быть вызвано недостаточным количеством частиц в группе и высокой погрешностью аппроксимации.

Помимо этого, обращают на себя внимание сравнительно высокие значения γ_t от 4 до 20 Н/м, в несколько раз превышающие литературные данные. Такие величины могли получиться в том числе из-за различных μ у наномостиков. Так, схема на рисунке 4.47 поясняет возможность формирования отрицательного μ при деформации в виде смещения друг относительно друг стенка свёрнутого в трубку квадратного листа. При этом формально увеличиваются как внешний диаметр, так и длина структуры, что приводит к отрицательному μ . Возможно, некоторая аналогия данной схемы может осуществляться при изгибе наномостиков, приводя к большим наблюдаемым значениям произведения $\gamma_t(1 - \mu)$.

В целом, рассмотренная модель позволила достаточно корректно оценить величину поверхностного натяжения. Однако похоже, что его вклад не является определяющим. Хотя учёт поверхностного натяжения способствовал выявлению групп наномостиков, но не позволил определить причины этой группировки.

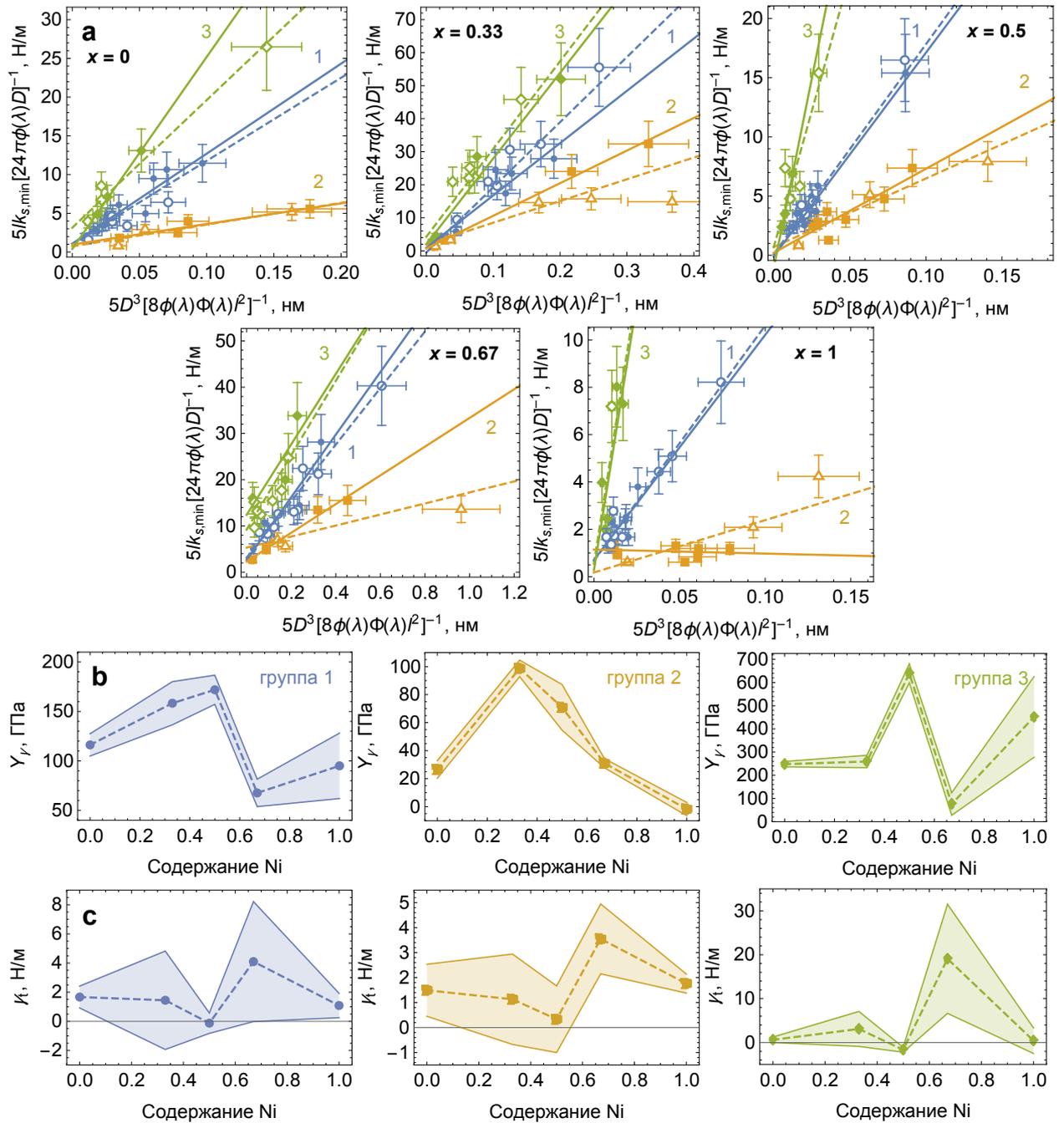


Рисунок 4.46 – а) Линеаризация данных по уравнению (4.31). Сплошными линиями показана аппроксимация для наномостиков (заштрихованные точки) с $R_s < 0,01$ или $R_t < 0,01$, штриховыми – для всех наномостиков; б) Среднее значение модуля Юнга, скорректированного на условия закрепления и вклад поверхностного натяжения, в зависимости от содержания никеля; в) Расчётный коэффициент поверхностного натяжения в зависимости от содержания никеля

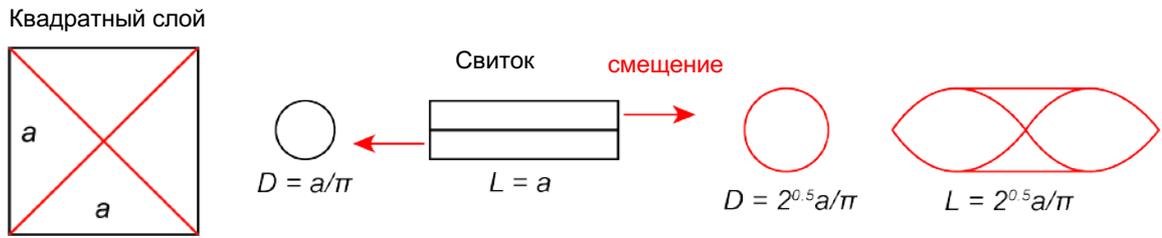


Рисунок 4.47 – схема образования отрицательного коэффициента Пуассона μ у свитка [236]

В рамках второй модели проводился учёт сдвиговой деформации [164, 218, 250], возникающей в процессе испытаний наномостика на изгиб. В отличие от рассмотренного выше вклада поверхностного натяжения, увеличивающего наблюдаемый модуль Юнга Y_{cor} , сопутствующая сдвиговая деформация будет способствовать его снижению в связи со сравнительно меньшей величиной модуля сдвига G . Введение в имеющуюся модель корректирующего фактора $\Phi(\lambda)$ дало следующее уравнение для линеаризации экспериментальных данных:

$$\frac{1}{Y_{\text{cor}}} = \frac{1}{G} \frac{10D^2}{3\Phi(\lambda)l_{\text{svt}}^2} + \frac{1}{Y_G}, \quad (4.32)$$

где Y_G – модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления и вклад сдвиговой деформации.

Используя уравнение (4.32), данные измерений можно аппроксимировать линейной зависимостью с коэффициентом наклона обратно пропорциональным модулю сдвига и константой, обратно пропорциональной Y_G . Результаты такой линеаризации представлены на рисунке 4.48.

Для последующего анализа принимались во внимание следующие обстоятельства. Во-первых, линеаризация с учётом поверхностного натяжения позволила выявить группы наномостиков с высоким значением модуля Юнга, близким к расчётному модулю Юнга одностенной нанотрубки хризотила 282 ± 21 ГПа [266] (см. также результаты DFT расчётов в таблице 4.9), особенно для случая $x = 0$. Во-вторых, в соответствии с данной моделью, при изгибе наномостика вклад сдвиговой деформации не существенен, если выполняется условие:

$$\frac{l_{\text{svt}}}{D} > 2 \sqrt{\frac{Y_{\text{cor}}}{G}}. \quad (4.33)$$

В первом приближении, при $l_{\text{svt}} = 1500$ нм, $Y_{\text{cor}} = 300$ ГПа и $G = 1,5$ ГПа [250], и условие (4.33) эквивалентно $D < 50$ нм для внешнего диаметра наномостика. В координатах графиков 4.48.а это эквивалентно $10D^2[3\Phi(\lambda)l_{\text{svt}}^2]^{-1} < 0,005$.

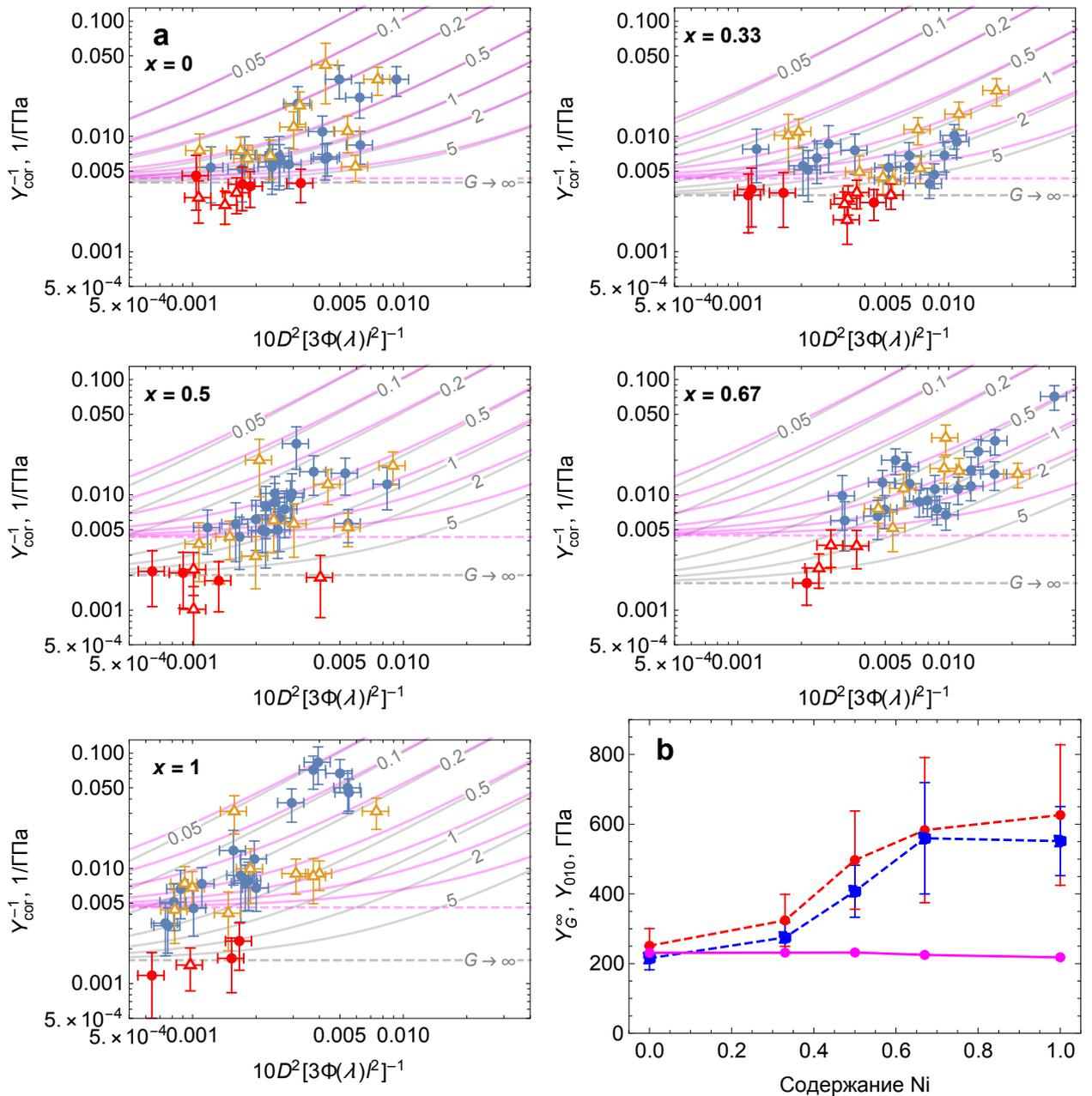


Рисунок 4.48 – а) Линеаризация (в логарифмических координатах) данных по уравнению (4.32). Серые линии проведены для постоянных значений G_m и $Y_G = Y_G^\infty$, пурпурные линии – для постоянных значений G_m и $Y_G = Y_{010}$. Заштрихованными точками показаны наномостики с $R_s < 0,01$ или $R_t < 0,01$; б) модули Юнга Y_G^∞ (красный и синий, соответственно, без и с коррекцией на поверхностное натяжение с параметрами $\gamma_t = 1$ Н/м и $\mu = 0,35$) и Y_{010} (пурпурный цвет) в зависимости от содержания никеля [236]

В соответствии с критерием (4.33), в общей статистике были выделены наиболее тонкие наномостики с высоким аспектным отношением и большим значением Y_{cor} , которые, предположительно, изгибались без сдвиговой деформации.

Среднее значение Y_{cor} принималось за Y_G^∞ , подразумевая бесконечно большой модуль сдвига. В координатах графиков 4.48.а данные по таким наномостикам выстраивались вдоль горизонтальной базовой прямой на высоте $1/Y_G^\infty$, обозначенной как $G \rightarrow \infty$. Оставшиеся наносвитки в процессе изгиба испытывали также сдвиговую деформацию в соответствии с уравнением (4.32) с величиной модуля сдвига G_m , имея при этом модуль Юнга $Y_G = Y_G^\infty$. В качестве второй базовой прямой была выбрана величина $1/Y_{010}$ (см. таблицу 4.9), полученная по результатам DFT расчётов. Сравнение Y_G^∞ и Y_{010} в зависимости от состава (рисунок 4.48.б) выявило систематическое увеличение расхождения между ними с ростом содержания никеля, которое не устраняется попыткой дополнительной коррекции на вклад поверхностного натяжения (с параметрами $\gamma_t = 1$ Н/м и $\mu = 0,35$). Одной из вероятных причин расхождения являются неучтённые методические факторы, например переоценка точности измерения диаметра. Высокие значения Y_G^∞ были получены, в основном, для наномостиков с малым внешним диаметром, для которых проблема его точного определения особенно важна. Второй вероятной причиной является наблюдающаяся в некоторых случаях высокая величина произведения $\gamma_t(1 - \mu)$, получающаяся за счёт формально отрицательного μ для наносвитка в целом (см. схему на рисунке 4.47).

Уравнение (4.32) было также применено для расчёта значений модуля сдвига отдельных наномостиков, предполагая $Y_G = Y_G^\infty$ или $Y_G = Y_{010}$. Получившиеся в результате расчёта распределения по модулю сдвига G , а также средние значения модуля сдвига в зависимости от содержания никеля приведены на рисунке 4.49. Большинство полученных значений находились в интервале 0–3 ГПа, который соответствует полученным ранее данным для гидросиликатных минералов со структурой галлуазита [250] практически вне зависимости от того, какая величина модуля Юнга (Y_G^∞ или Y_{010}) использовалась в качестве базовой.

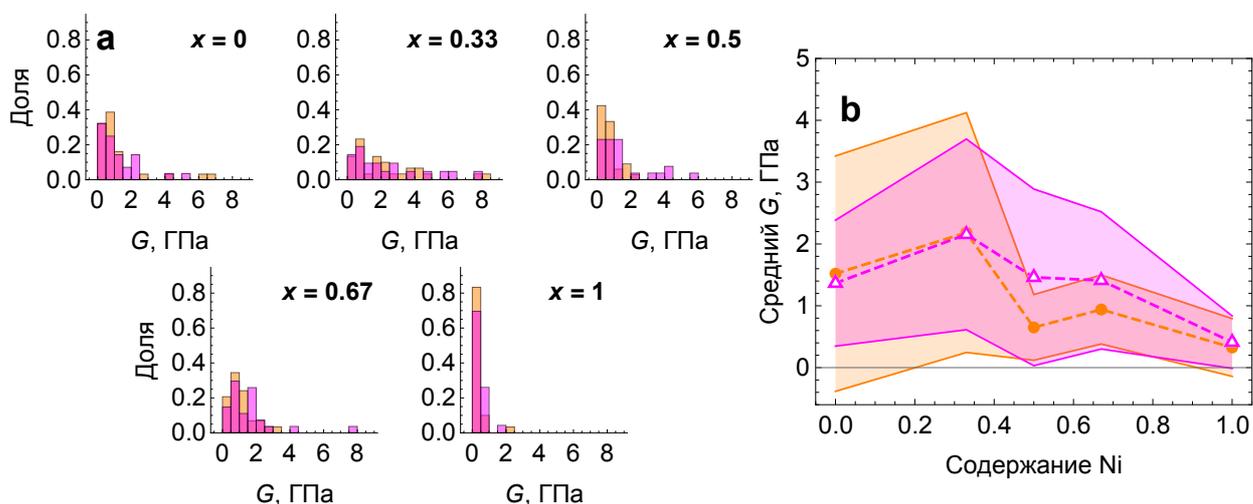


Рисунок 4.49 – а) Распределение по модулю сдвига всех исследованных наносвистиков в предположении $Y_G = Y_G^\infty$ (оранжевый) и $Y_G = Y_{010}$ (пурпурный); б) Средний модуль сдвига наносвистиков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в зависимости от содержания никеля. Цветовыми областями отмечено стандартное отклонение [236]

Следует отметить сужение распределения по модулю сдвига, а также уменьшение его среднего значения с ростом содержания никеля. Величину модуля сдвига можно интерпретировать как вероятность возникновения сдвиговой деформации. В этом случае уменьшение модуля сдвига будет отражаться в виде роста разброса значений модуля Юнга, что и наблюдалось на практике (см. рисунок 4.43.б). Природа возникновения распределения по модулю сдвига может быть понята исходя из результатов энергетического моделирования (см. подраздел 2.7) и определения размеров кристаллитов (см. пункт 3.1.10). В указанных частях работы было показано, что для гидросиликатных слоёв существует обоснованная возможность сворачивания вдоль различных направлений, приводящая как к отклонению морфологии свитков от цилиндрической, так и к изменениям в сетке водородных связей, что в свою очередь может повлиять на величину модуля сдвига. Сравнение распределений по модулю сдвига (рисунок 4.49) и размеров кристаллитов вдоль различных направлений (рисунок 3.20) позволяет заключить, что наносвистки $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, обладая наиболее узким распределением по G , обладают также и наименьшей вариативностью по D_{XRD} . Напротив, для наносвистиков другого состава было обнаружено несколько максимумов D_{XRD} и, соответственно, более широкое распределение по величине G . Данное обстоятельство, с учётом всех сделанных предположений, говорит в пользу взаимосвязи направления сворачивания гидросиликатного слоя и наблюдаемых механических свойств наносвистка.

4.7.6 Зависимость механических свойств наносвитков состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ от температуры термической обработки

Термическая обработка в инертной среде привела к изменению как размерных, так и механических характеристик наносвитков [237]. На рисунке 4.50 представлены зависимости изменения основных характеристик наномостиков. Изгибная жёсткость наномостиков с увеличением температуры обработки увеличивалась сравнительно слабо, в то время как внешний диаметр (входящий в уравнение (4.27) определения модуля Юнга как D^{-4}) уменьшался за счёт дегидроксилирования внешней поверхности и межслоевого пространства.

Существенный вклад в итоговую величину модуля Юнга внесли также изменившиеся условия закрепления – большинство наномостиков с увеличением температуры обработки переходили ближе к механическому поведению по типу опёртой балки. Следует отдельно отметить необходимость ввода параметра $\Phi(\beta)$, учитывающего условия закрепления в приближении упругого основания, вместо $\Phi(\lambda)$, полученного в приближении основания с бесконечной жёсткостью. Согласно значениям параметра $\Phi(\lambda)$, большинство наномостиков при повышенных температурах обработки переходили к чисто опёртому поведению, что значительно увеличивало их наблюдаемый модуль Юнга Y_{cor} (см. уравнение (4.27); увеличение происходило до 1 ТПа и выше, а в среднем – до 650 ГПа). Основание с конечной жёсткостью могло возникнуть под действием температуры вследствие аморфизации поверхностного слоя самой подложки, а также частичной аморфизации наномостика. Использование параметра $\Phi(\beta)$ позволило получить значительно более адекватные результаты. Переход к более опёртому типу поведения был вызван, скорее всего, существенным ослабеванием сил адгезии к подложке после дегидроксилирования поверхности наномостика.

В результате совокупного влияния указанных параметров наблюдаемый модуль Юнга наномостиков Y_{cor} также увеличился в среднем в 2 раза. Увеличился также и разброс значений Y_{cor} , при этом размерная зависимость модуля Юнга от внешнего диаметра в пределах погрешности измерений практически исчезла (рисунки 4.51).

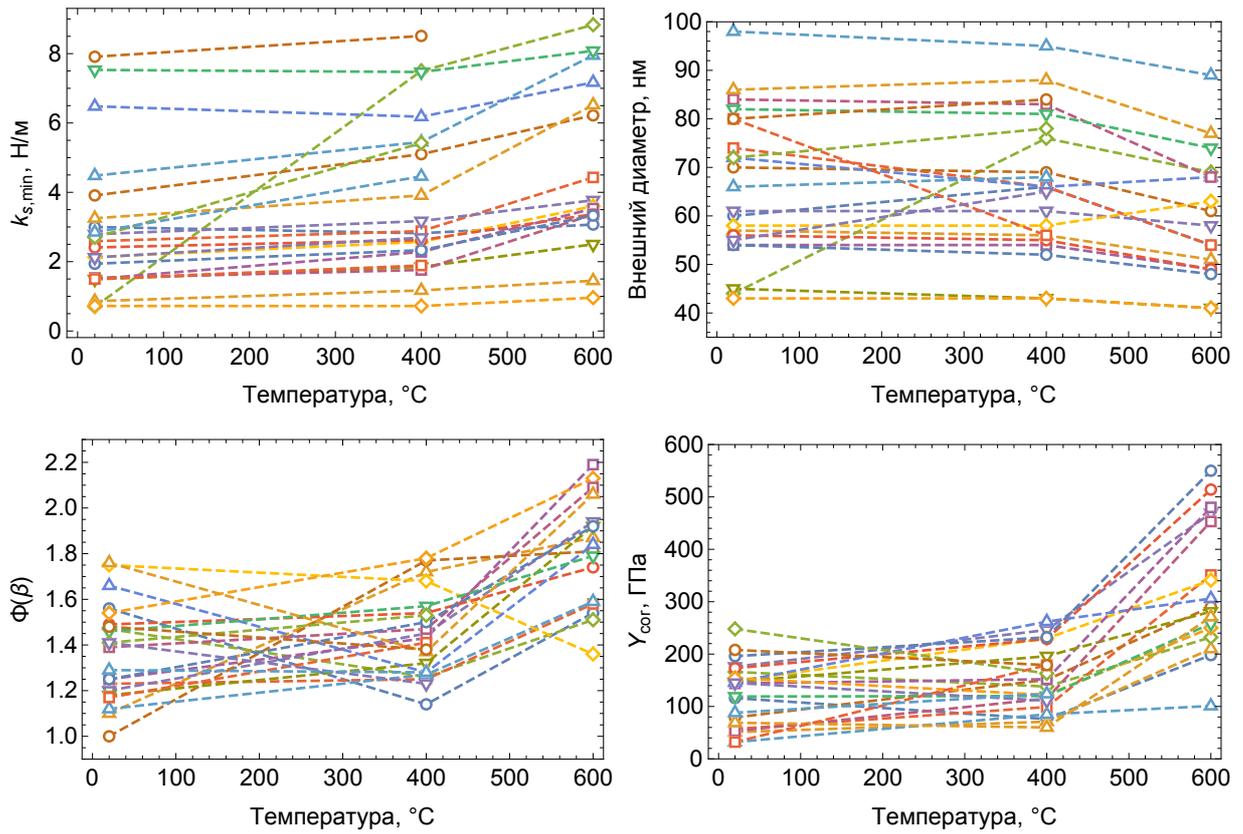


Рисунок 4.50 – Изменения изгибной жёсткости, внешнего диаметра, параметра $\Phi(\beta)$ и модуля Юнга Y_{cor} индивидуальных наностиков исходного состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в зависимости от температуры термической обработки [237]

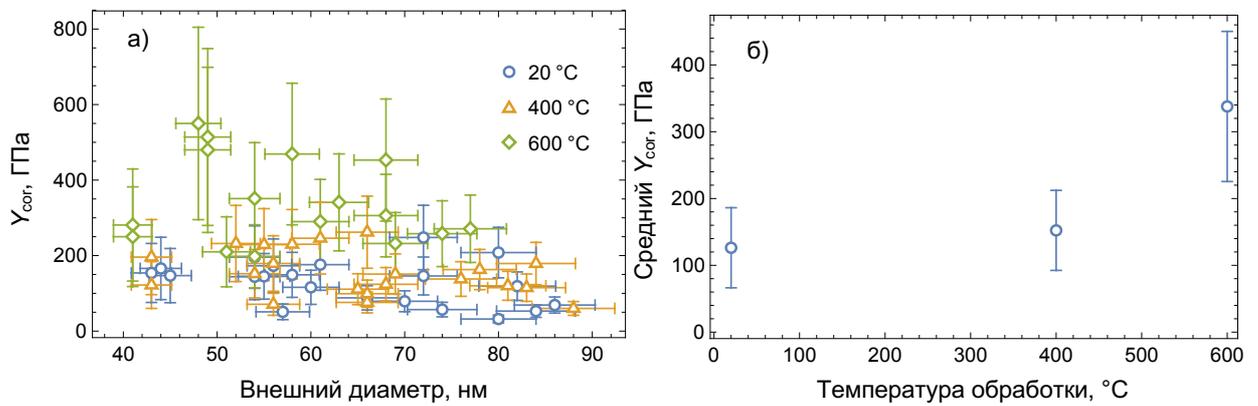


Рисунок 4.51 – а) Зависимость модуля Юнга от внешнего диаметра наностиков до и после термической обработки; б) средний взвешенный модуль Юнга в зависимости от температуры термической обработки [237]

Наиболее показательными в плане исчезновения размерной зависимости модуля Юнга наностиков с ростом температуры термической обработки являются графики в координатах уравнения (4.30) (рисунок 4.52), свидетельствующие о формировании относительно линейной зависимости (за исключением двух

экспериментальных точек). Более успешная линейаризация с ростом температуры термической обработки говорит как в пользу хорошего методического обеспечения эксперимента, так и о нивелировании роли различных физико-химических факторов в формировании размерной зависимости модуля Юнга.

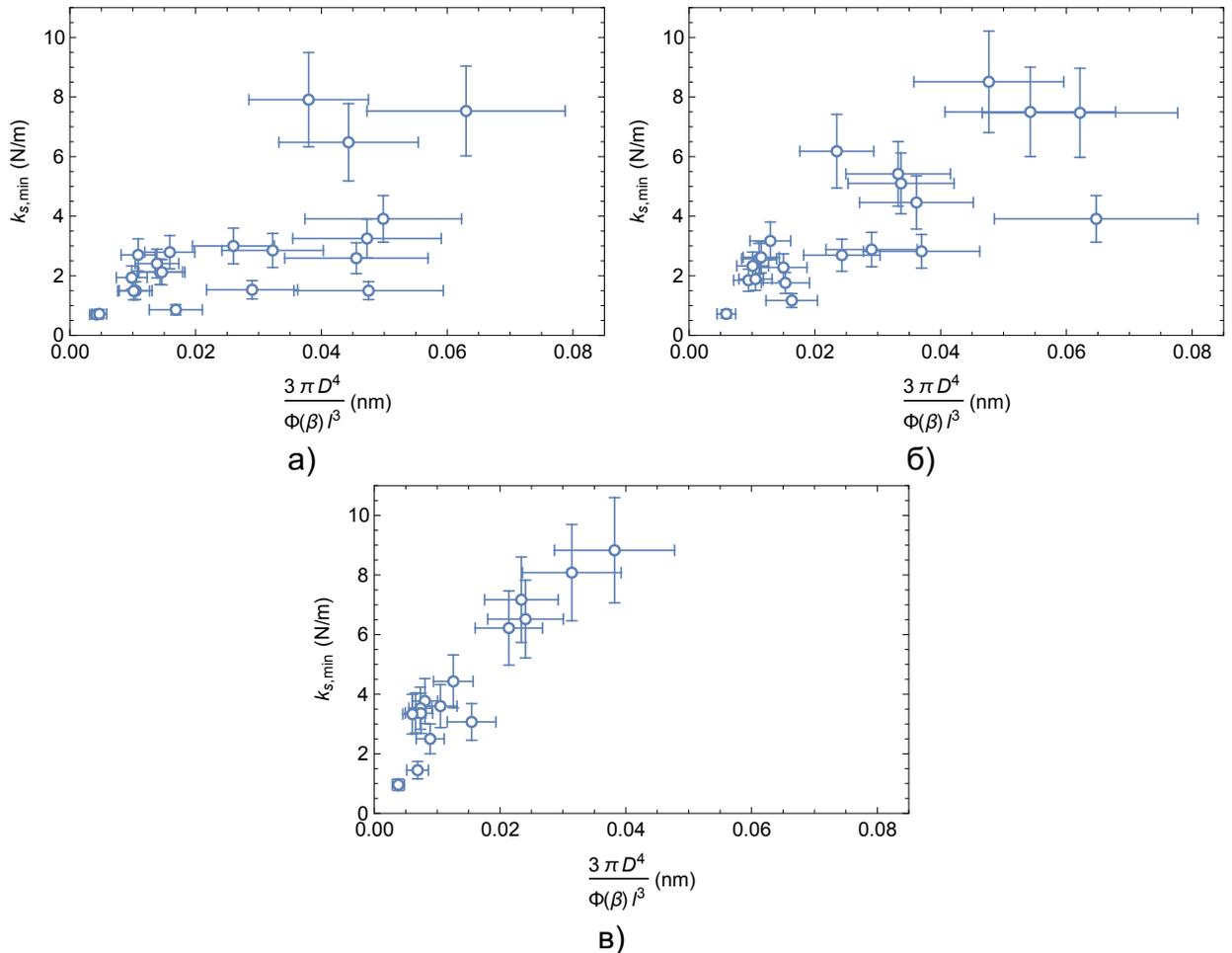


Рисунок 4.52 – Линейаризация данных в координатах уравнения (4.30) для наномостиков а) до термической обработки; б) после обработки при 400 °С; в) после обработки при 600 °С

В связи с увеличением степени линейности экспериментальных данных в рамках теории Бернулли-Эйлера (см. уравнение (4.30)) приложение модифицированных уравнений (4.31) и (4.32) приводило либо к недооценке модуля Юнга (высокой роли поверхностного энергии), либо к его переоценке (за счёт высокой роли сдвиговой деформации). В таблице 4.11 приведены результаты DFT моделирования (методика расчёта приведена в подразделе Б.1 приложения) механических свойств оптимизированных ячеек гидросиликатов со структурой хризотила и сепиолита (об образовании сепиолитоподобной фазы в процессе термической обработки

см. пункт 4.1.4). Ключевым отличием двух структур является наличие у сепиолита ковалентных Si–O–Si связей между слоями (рисунок 4.53), что, по всей видимости, выразалось в виде существенного увеличения модуля сдвига (более 200% для среднего значения) по сравнению со структурой хризотила при уменьшении расчётного модуля Юнга около 40%. Возникновение Si–O–Si связей после дегидроксилирования в процессе термической обработки, таким образом, затрудняло сдвиговые деформации в наносвитках (в том числе свёрнутых вдоль различных направлений) и приводило к увеличению наблюдаемого модуля Юнга Y_{cor} . Следует отметить, что количественное сравнение модулей Юнга Y_{cor} и теоретических Y_{DFT} затруднено из-за того, что моделирование проводилось для ячеек, не отражавших в себе последствий температурного воздействия. Так, полости сепиолитоподобной фазы могли быть заполнены продуктами аморфизации гидросиликатного слоя, что увеличило бы модуль Юнга по сравнению с расчётным значением.

Таблица 4.11 – ПЭЯ, модуль Юнга и модуль сдвига вдоль различных кристаллографических направлений гидросиликатов со структурой хризотила и сепиолита, определённые с помощью DFT моделирования

Структура		Хризотил	Сепиолит
ПЭЯ	$a, \text{Å}$	5,33	12,75
	$b, \text{Å}$	9,23	27,43
	$c, \text{Å}$	14,47	5,32
	$\beta, ^\circ$	91,1	90
$Y_{\text{DFT}}, \text{ГПа}$	[100]	222	48
	[010]	196	153
	[001]	–	164
$G_{\text{DFT}}, \text{ГПа}$	[100]	18,5	13,4
	[010]	4,4	54
	[001]	–	40

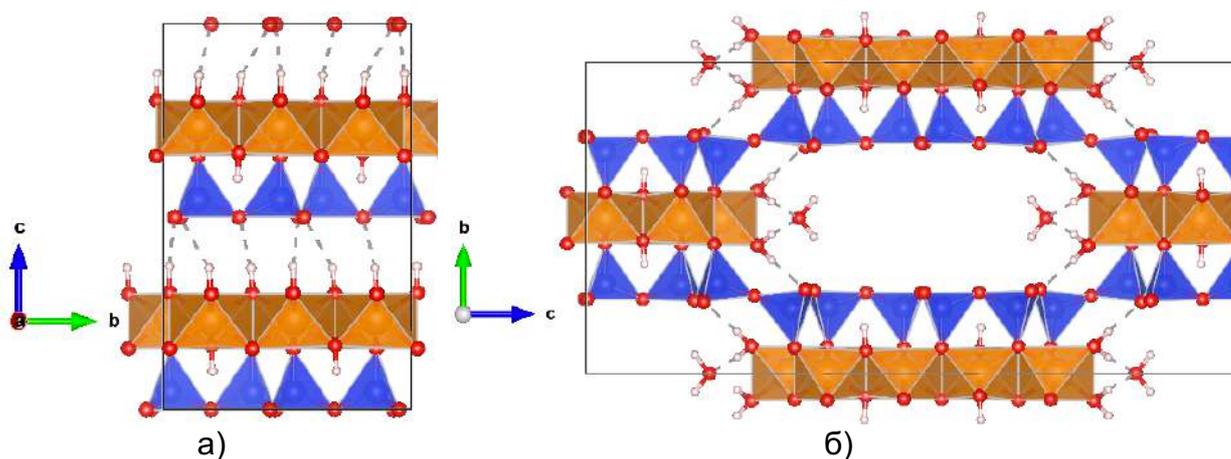


Рисунок 4.53 – Элементарные ячейки а) хризотила; б) сепиолита, использованные в DFT моделировании [237]

На рисунке 4.54 представлены результаты линейризации экспериментальных данных по модели, учитывающей модуль сдвига (см. уравнение (4.32) с заменой $\Phi(\lambda)$ на $\Phi(\beta)$), а также серии расчётных прямых со значениями параметров Y_G и G на основании результатов, приведённых на рисунках 4.49, 4.51 и в таблице 4.11. Применяя результаты DFT моделирования, удалось удовлетворительно описать большинство экспериментальных точек до термической обработки и после обработки при 400 °С. Точки, лежащие выше расчётных прямых, обладали меньшим модулем сдвига (см. также рисунок 4.48) вследствие отмеченных ранее вариаций направления сворачивания. При более высокой температуре обработки использование расчётных значений Y_{hkl} в качестве Y_G приводило к недооценке большинства экспериментальных точек. Однако, использование увеличенного G (по сравнению со структурой хризотила), то есть уменьшение наклона прямой, находилось в хорошем согласии с результатами эксперимента.

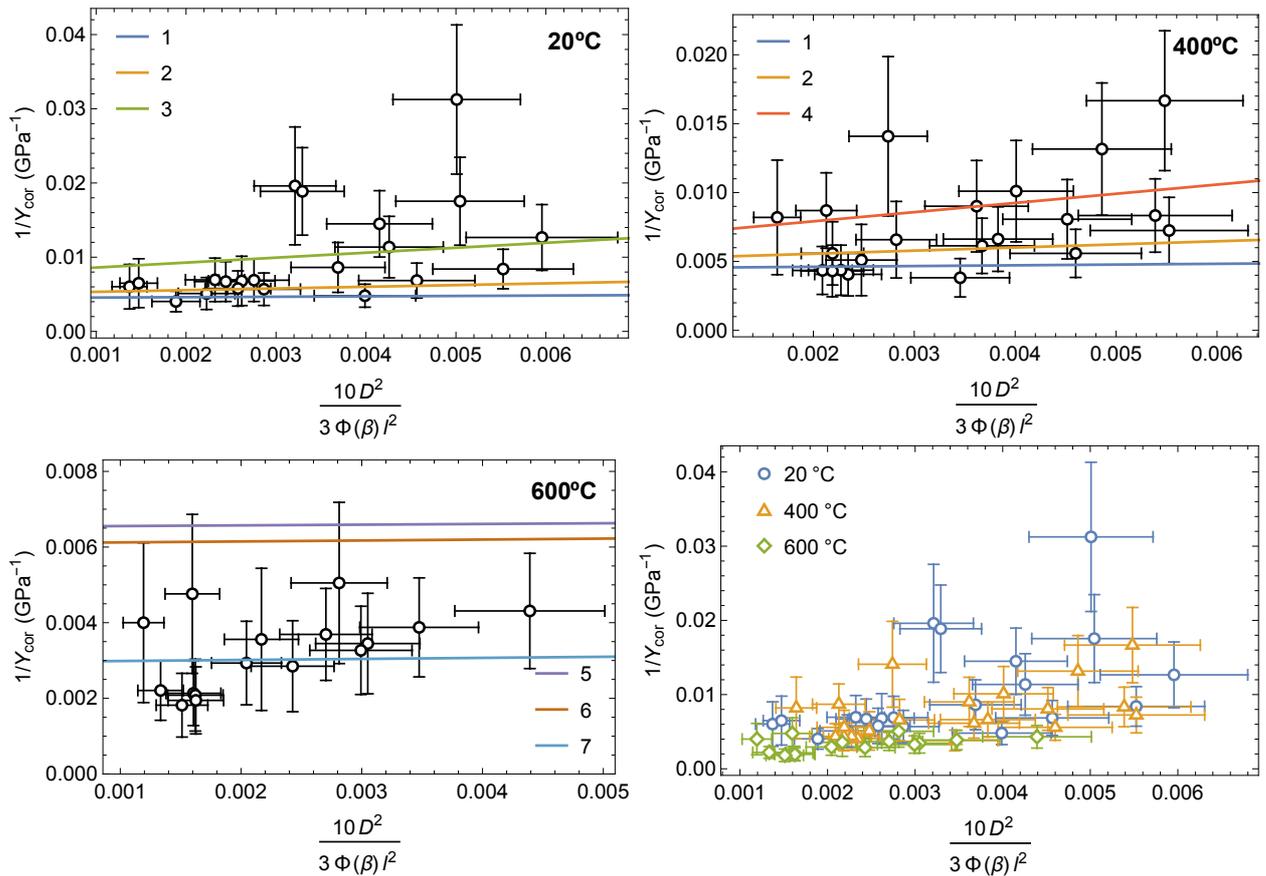


Рисунок 4.54 – Результаты линейаризации экспериментальных данных по модели, учитывающей модуль сдвига (см. уравнение (4.32)). Прямыми отмечены результаты подстановки в уравнение (4.32) следующих параметров (полученных экспериментально или в результате моделирования) Y_G и G , ГПа: 1 – 222 и 18,5; 2 – 196 и 4,4; 3 – 126 и 1,5; 4 – 152 и 1,5; 5 – 153 и 54; 6 – 164 и 40; 7 – 338 и 36 [237]

Следует отметить ещё одно обстоятельство (хотя количественного подтверждения путём анализа экспериментальных данных с помощью уравнения (4.31) получить не удалось) – дегидроксилирование должно приводить к увеличению удельной поверхностной энергии на порядок по некоторым направлениям (по данным работы [235], см. также таблицу 2.4 в пункте 2.5.6), а следовательно, и коэффициента поверхностного натяжения γ_t . В соответствии с уравнением (4.31), это должно дополнительно увеличить наблюдаемый модуль Юнга Y_{cor} , особенно наносвистков малого внешнего диаметра.

4.7.7 Механические свойства Fe-содержащих наносвистков

В отличие от случая изовалентного замещения Mg^{2+} на Ni^{2+} предполагалось, что замещение на Fe^{3+} приведёт к возникновению в наносвистках точечных дефектов (например, по схеме замещения (3.21) с образованием вакансии в октаэдрическом подслое, см. пункт 3.4.2) и окажет влияние на механические свойства

наносвитков. На рисунке 4.55 приведены результаты определения условий закрепления и модуля Юнга наномостиков с различным содержанием железа (см. пункт 3.4.3). Все АСМ измерения проводились по аналогии с Ni-содержащими наносвитками.

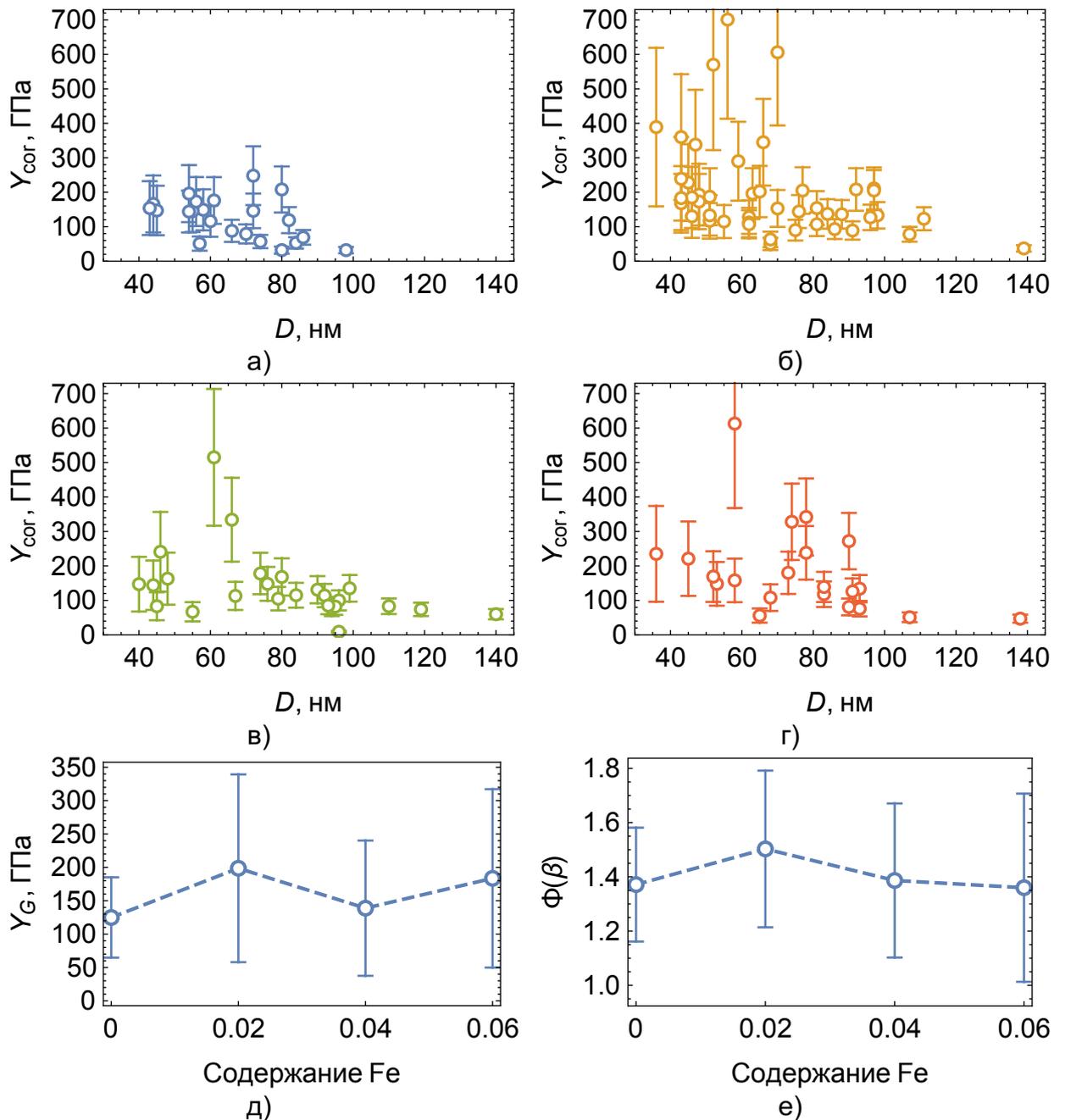


Рисунок 4.55 – Зависимость модуля Юнга (в приближении упругого основания) наномостиков на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила с содержанием Fe^{3+} x_c а) 0; б) 0,02; в) 0,04; г) 0,06. Средние значения д) модуля Юнга; е) параметра $\Phi(\beta)$ в зависимости от содержания Fe^{3+}

Так же, как и при замещении на Ni^{2+} , введение Fe^{3+} сопровождалось увеличением значений стандартного отклонения модуля Юнга в связи с увеличением разброса наблюдаемых значений. Наномостики с высоким модулем Юнга изгибались в основном по типу опёртой балки. Ярко выраженной зависимости от химического состава в данном случае также обнаружить не удалось. Уменьшение количества экспериментальных точек с ростом содержания железа в системе обусловлено уменьшением количества частиц, подходящих для измерения, из-за приближения к концентрационному пределу стабилизации пластинчатой морфологии.

4.8 Магнитный зонд на основе гидросиликатных наносвитков с наночастицами металла

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

Наносвитки состава $Ni_2MgSi_2O_5(OH)_4$, восстановленные водородом при $600\text{ }^\circ\text{C}$, исследовались методом МСМ на предмет наличия магнитного отклика при комнатной температуре. Для получения МСМ изображения поверхности использовалась двухпроходная методика. С помощью пьезовибратора возбуждались колебания кантилевера на частоте вблизи резонанса. На первом проходе в полуконтактном режиме записывался рельеф поверхности. На втором проходе колеблющийся с резонансной частотой кантилевер двигался над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке было постоянным. МСМ изображение формировалось посредством регистрации изменений фазы колебаний кантилевера. Предварительно зонд МФМ-НС (56 кГц) намагничивался с помощью постоянного магнита с напряжённостью около 0,2 Тл (рисунок 4.56). Во втором проходе сигнал изменения фазы снимался в прямом и обратном направлении. Это было сделано для того, чтобы проверить истинность сигнала на границах между наносвитком и подложкой. Качественный вид обоих сигналов не отличался, то есть зависимость от направления сканирования

отсутствовала. Далее по методике, представленной в приложении app2301212_16-15 производился пересчёт величины изменения фазы в величину магнитного поля в локальной области над образцом.

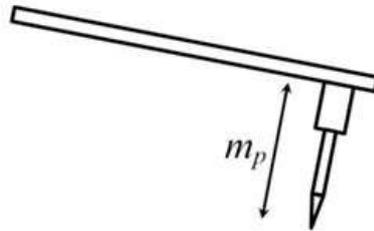


Рисунок 4.56 – Направление намагниченности зонда

На рисунке 4.57 приведены MCM изображения и соответствующие им результаты моделирования. Сопоставляя экспериментальные и расчётные изображения можно заключить, что после восстановления наночастиц металла в гидросиликатных наносвитках существует одно выделенное направление намагниченности вдоль или поперёк их оси. Для проверки устойчивости к изменению направления намагниченности подложка с наносвитками была помещена магнитное поле электромагнита величиной 10^4 Гс на несколько минут, после чего проводилось повторное MCM картирование. Между изображениями магнитного контраста до и после внешнего воздействия различий не наблюдалось. Также были проведены MCM измерения непосредственно во внешнем поле: проводилась визуализация магнитного отклика наносвитка, пока последний находился в постоянном поле величиной 300 и -300 Гс, направленным параллельно плоскости образца. При данной величине магнитного поля магнитный отклик свитка не зависел от его наличия (рисунок 4.58).

Поскольку в наносвитках реализуется одно направление намагниченности, они могут быть использованы для модификации зондов атомно-силового микроскопа и придания последним магнитных свойств. В перспективе зонды с закреплёнными на их конце наносвитками длиной около 1 мкм и диаметром 50–200 нм позволят достичь большего пространственного разрешения, а также избежать артефактов изображения, связанных с пирамидальной формой стандартных АСМ зондов.

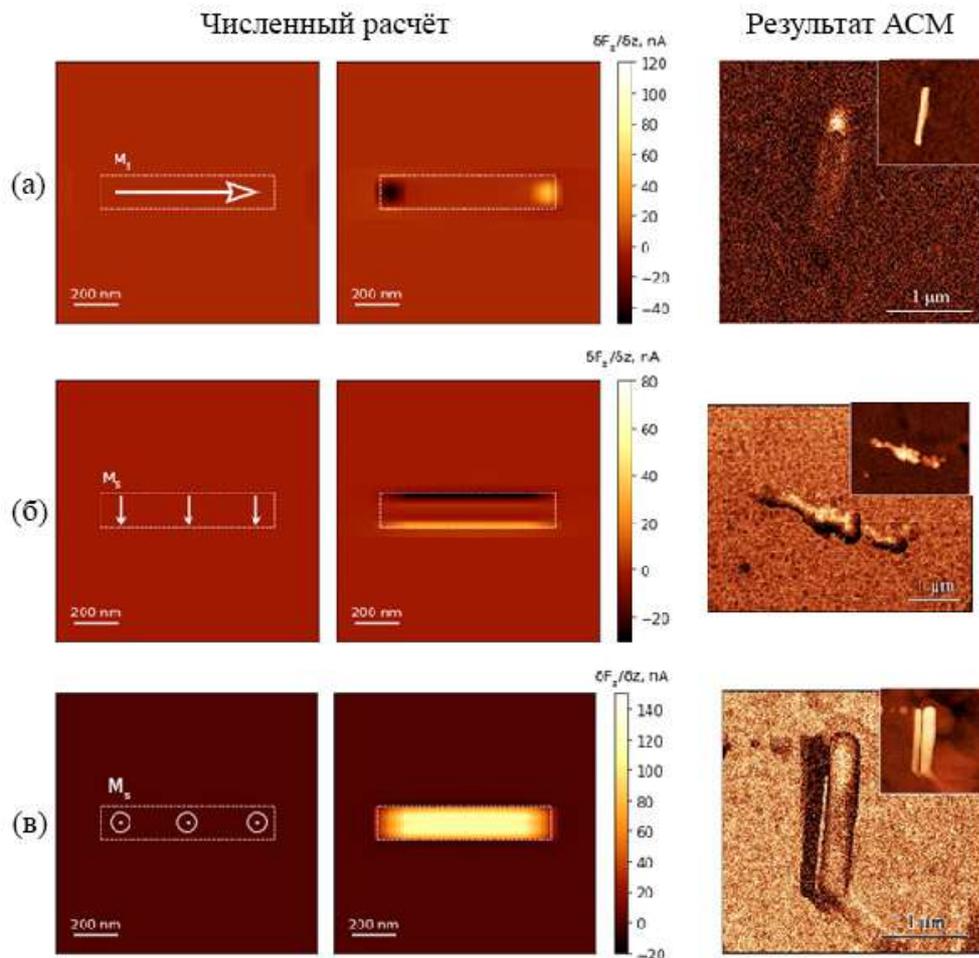


Рисунок 4.57 – Численный расчёт МСМ изображений для намагниченного цилиндра с различным направлением магнитного момента (левая часть) и сопоставленное рассмотренному случаю реальное МСМ изображение (правая часть). Пунктиром обозначены границы наносвитка

Также стоит отметить недолговечность стандартных зондов для МСМ. Магнитные свойства стандартных зондов обеспечиваются за счёт напылённого на их поверхность магнитного покрытия (Co, CoCr, CoFe и т.п.). Две главные проблемы таких кантилеверов: быстрый износ покрытия на острие и короткий срок жизни зонда. Первая возникает из-за взаимодействия зонда с образцом при записи топографии поверхности в полуконтактном режиме во время первого прохода МСМ. Вторая связана с коррозией металлического покрытия – несмотря на защитный слой, покрытие быстро окисляется и теряет свои магнитные свойства, ограничивая срок своей службы несколькими месяцами. Зонд с наконечником в виде магнитного наносвитка лишён этих недостатков. Во-первых, свиток прочно зафиксирован на острие с помощью капли клея, а разрушение части свитка не приведёт к потере его магнитных свойств. Во-вторых, никелевые наночастицы, ответственные за

намагниченность свитка в целом, надёжно изолированы от внешней среды силикатной матрицей, а потому защищены от окисления.

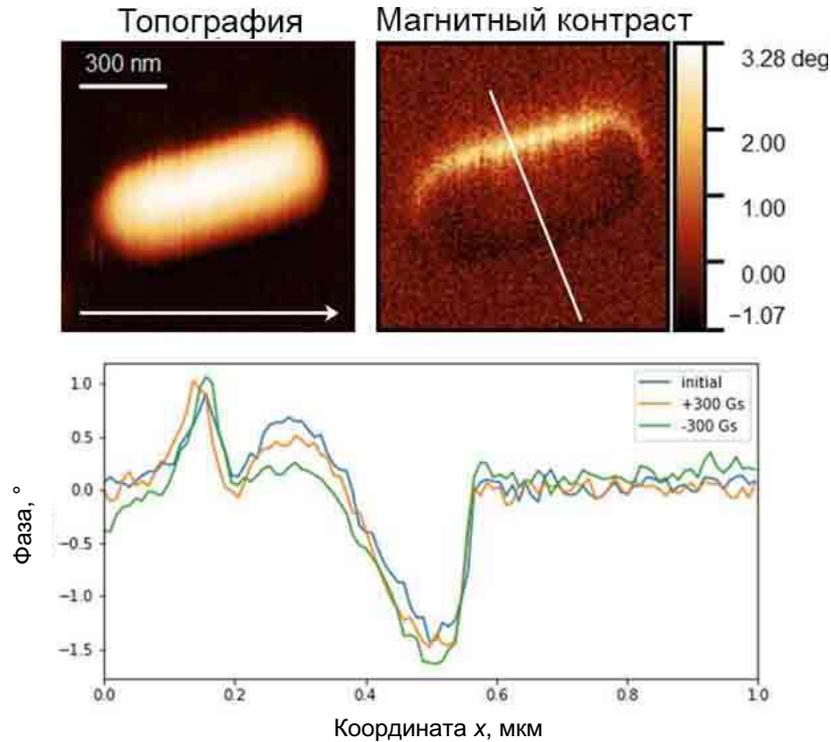


Рисунок 4.58 – Топография и магнитный отклик наносвитка в отсутствие поля, а также профили магнитного сигнала, взятые вдоль белой линии, при величине поля 0 (синий), 300 (оранжевый) и -300 Гс (зелёный). Стрелкой показано направление магнитного поля

Наносвитки $\text{MgNi}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ после восстановления никеля при 600°C (см. подраздел 4.1) захватывались на кончики промышленных АСМ зондов по методике, разработанной ранее для изготовления зондов с субмикронной сферической частичкой калиброванного радиуса кривизны [1, 54, 84]. Сначала с помощью АСМ визуализировали расположение коллоидных частиц, предварительно осажденных на гладкую подложку, и выбирали из них кандидата для закрепления. Затем с помощью АСМ и клея закрепляли частицу на острие. Для фиксации частички на зонде использовался полиуретановый клей UV50 в микроскопических количествах, твердеющий при облучении ультрафиолетовым светом.

Последовательность операций по закреплению приведена на рисунке 4.59. Сначала выбранный наносвиток был помещен на частички-опоры. Для этого зонд, приведенный с силой прижима около $0,5$ мкН в контакт с обозначенным синим кружком участком поверхности слева от свитка, перемещался вдоль синей пунктирной

стрелки (см. рисунок 4.59.а). Непосредственно сразу после манипуляции в теппинг режиме было получено изображение на рисунке 4.59.б. Затем, в результате аналогичной манипуляции, наносвиток удалось с частичек–опор перенести на острие. Этот факт подтверждался по зафиксированному в АСМ удлинению острия примерно на 400 нм (рисунок 4.59.г), и отсутствию самого наносвитка в области сканирования (рисунок 4.59.в), полученного в теппинг режиме с помощью модифицированного зонда.

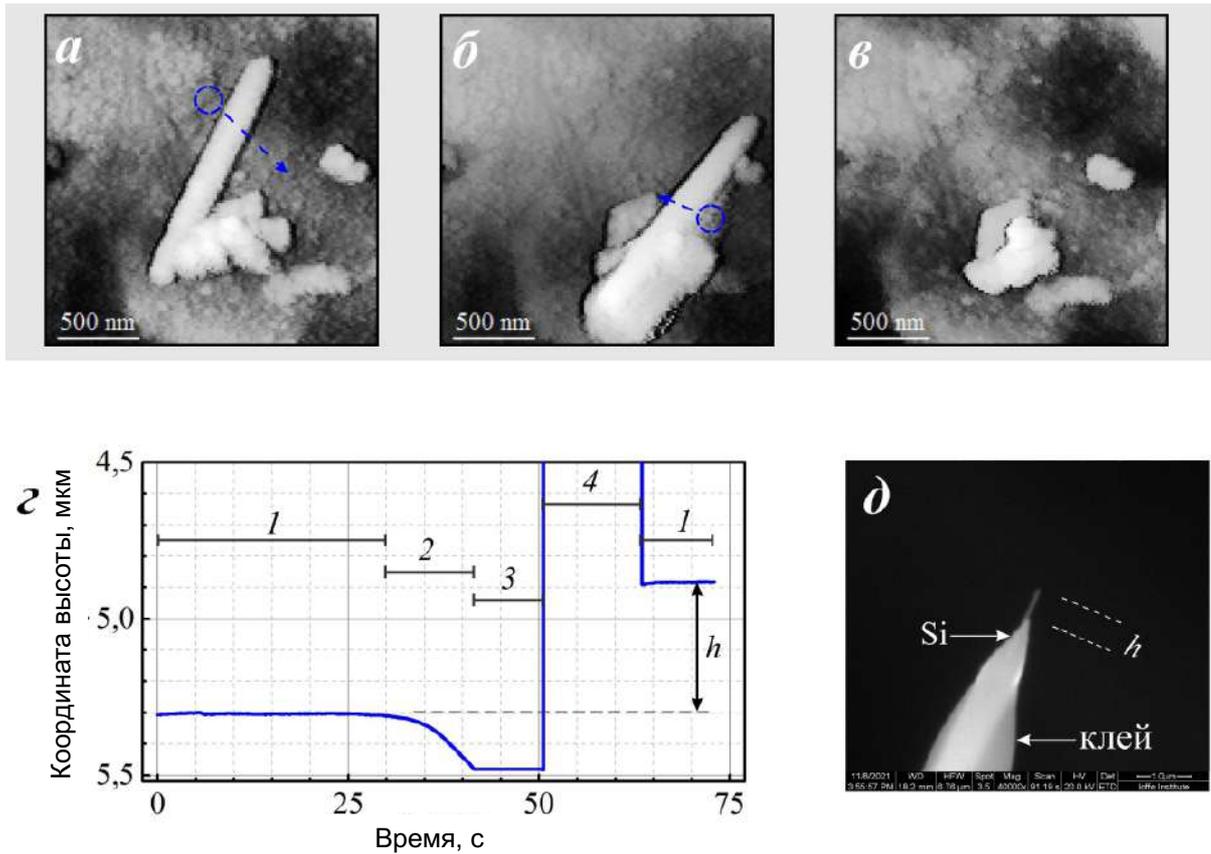


Рисунок 4.59 – Изготовление зонда с $\text{MgNi}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ наносвитком на острие. а,б) АСМ изображения наносвитка (отожженные при 600°C частицы) на участке поверхности Ag/Si подложки до и после перемещения на частички-опоры; в) АСМ изображение участка подложки после захвата наносвитка на острие; г) показания сигнала удлинения сканера в процессе захвата: полуконтактный режим, 1; переход в контактный режим (сила прижима ~ 0.5 мкН), 2; фиксация удлинения сканера и перемещение зонда вдоль стрелки из точки контакта, обозначенной кружком на (б), 3; отведение образца от зонда, 4; возвращение в полуконтактный режим, 1. д) СЭМ микрофотография острия зонда с захваченным наносвитком [84]

В качестве тестового образца была выбрана тонкая плёнка CoPt с ярко выраженной доменной структурой. На рисунке 4.60 приведено сравнение MCM картин, полученных с помощью стандартного магнитного зонда и зонда, модифицированного намагниченным наносвитком.

В качестве стандартного зонда использовался MFM_LM (магнитное покрытие CoCr толщиной 20 нм), резонансная частота 60,8 кГц, паспортный радиус закругления зонда 30 нм. Изображение модифицированного зонда приведено на рисунок 4.59.д; зонд обладает следующими характеристиками: резонансная частота 126,7 кГц, длина наносвитка – 1460 нм, радиус – 100 нм. При сканировании для обоих зондов во втором проходе (непосредственно при измерении магнитного отклика) расстояние между острием и поверхностью подбиралось примерно равным 5 нм. Рисунок 4.60 показывает, что попытка модификации ACM зонда магнитным наносвитком оказалась успешной – с его помощью удалось выявить доменную структуру тестового образца.

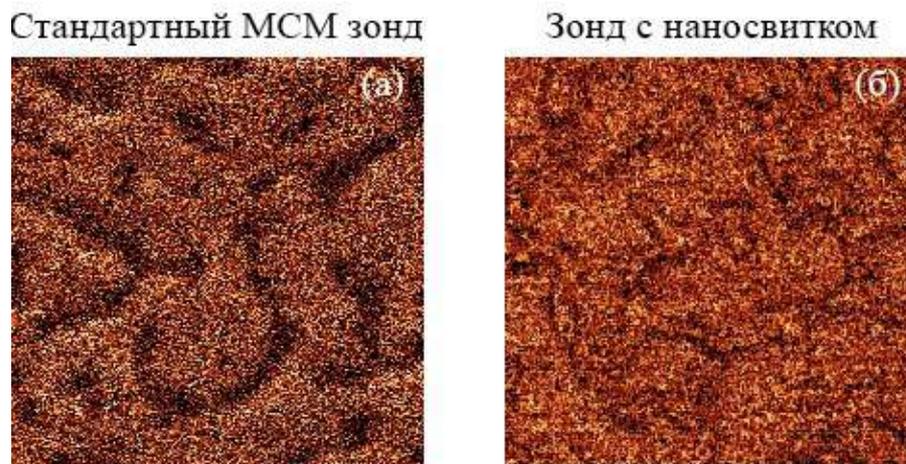


Рисунок 4.60 – MCM изображения магнитного отклика, полученные на плёнке CoPt при помощи а) стандартного магнитного зонда; б) модифицированного зонда с наносвитком на острие. Размер скана 2x2 мкм [84]

Заключение раздела 4

Выявлено формирование сепиолитоподобной фазы в процессе термической обработки наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в области 600 °С, строение которой оказывает существенное влияние на адсорбционные и механические свойства за счёт перезарядки поверхности и возникновения ковалентных

связей между соседними слоями. Помимо этого, сепиолитоподобная фаза оказывает структурно-стабилизирующий эффект при восстановлении катионов Ni^{2+} до металла.

Продемонстрирована эффективность нанотубулярных гидросиликатов и композитов на их основе в качестве адсорбентов, катализаторов и анодов Li-ионных аккумуляторов.

Выявлено сложное механическое поведение гидросиликатных наносвитков, величина модуля Юнга которых во многом определяется возможностью сдвиговых деформаций. В свою очередь величина модуля сдвига определяется типом химической связи (водородной, ковалентной) соседних слоёв друг с другом. Последнее может быть существенно нарушено из-за нерегулярности сетки водородных связей, вызванной меняющейся кривизной и сворачиванием под углом к основным кристаллографическим направлениям. Тип химического связывания может быть изменён посредством термической обработки.

Восстановление никеля в виде металлических наночастиц в объёме свитка придаёт получившемуся нанокомпозиту магнитный отклик при комнатной температуре. С помощью магнитно-силовой микроскопии показано, что каждый наносвиток с наночастицами металла имеет одно направление намагниченности. Показана работоспособность магнитного зонда на основе гидросиликатного наносвитка с восстановленными наночастицами металла.

Заключение и выводы

1. Разработана энергетическая теория процесса сворачивания гидросиликатных слоёв в свиток, позволяющая прогнозировать морфологию и линейные размеры частиц гидросиликатов со структурой хризотила и их аналогов конечной массы в зависимости от состава. Теоретически и экспериментально определены предельные содержания ряда катионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+}), нивелирующие размерное несоответствие между подслоями гидросиликатов.

2. Разработан метод оценки возможности и направления сворачивания гидросиликатных слоёв, основанный на определении величины радиуса механически ненапряжённого слоя. На основе данных о кристаллической структуре предсказаны величины радиусов кривизны механически ненапряжённого слоя для ряда соединений состава $M_xM'_yO_z(\text{OH})_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ni}, \text{Co}^{2+/3+}, \text{Fe}^{2+/3+}$; $M' = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}$) – структурных аналогов галлуазита ($x = 1, y = 1, z = 5$), имоголита ($x = 2, y = 1, z = 3$) и хризотила ($x = 3, y = 2, z = 5$).

3. Теоретически предсказан эффект распределения катионов по растущему слою переменной кривизны в наносвитках гидросиликатов переменного состава. Показана возможность понижения мольной энергии Гиббса смешения (на примере замещения Mg^{2+} на Ni^{2+}) от существования распределения при характерных для гидротермального синтеза гидросиликатов со структурой хризотила температурах. Экспериментально подтверждено существование эффекта неравномерного распределения ионов по спиральной координате.

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

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

6. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность существования в продуктах гидротермальной обработки смеси из гидросиликатных слоёв, свёрнутых по ряду кристаллографических направлений, отличных от

[100] или [010]. Данная возможность позволяет интерпретировать наличие у наносвитков распределения по величине модуля сдвига.

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

8. Показана роль термохимической обработки наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в окислительных и восстановительных газовых средах в изменении адсорбционных характеристик, механического поведения и магнитных свойств. Предложен ряд функциональных применений продуктов термической обработки, включающий адсорбенты, катализаторы различного принципа действия и устройства диагностики магнитной структуры.

Список сокращений и условных обозначений

Список сокращений

АСМ	атомно-силовая микроскопия;
БК	бренстедовский кислотный центр;
БЭТ	теория Брунауэра-Эммета-Теллера;
ГЖХ	газо-жидкостная хроматография;
ГТО	гидротермальная обработка;
ГХМС	газовая хроматография с масс-спектрометрией;
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДТА	дифференциальный термический анализ;
ИК	инфракрасный;
ИКФС	инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье;
ИС	изомерный сдвиг;
КР	квадрупольное расщепление;
ЛИА	литий-ионный аккумулятор;
ЛК	льюисовский кислотный центр;
МД	молекулярная динамика;
МС	масс-спектрометрия;
МСМ	магнитно-силовая микроскопия;
ОКР	область когерентного рассеяния;
ПШПВ	полная ширина на половине высоты;
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия;
ПЭЯ	параметры элементарной ячейки;
РСМА	рентгеноспектральный микроанализ;
РФА	рентгенофазовый анализ;
СПЭМ	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия;
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия;
ТГ	термогравиметрия;
ТПВ	термопрограммируемое восстановление;
УФ	ультрафиолет;
ФП	метод фундаментальных параметров;
х.ч.	химически чистый;
ЯМР	ядерный магнитный резонанс;

COD	crystallography open database (открытая кристаллографическая база данных);
COD ID	идентификационный номер файла открытой кристаллографической базы данных;
CV	кристаллический фиолетовый (crystal violet);
DFT	density functional theory (теория функционала плотности);
Gau	гауссов профиль;
ICDD	International centre for diffraction data (международный центр дифракционных данных);
LDF	linear drive force model (модель линейной движущей силы);
Lor	лоренцевский профиль;
pV	профиль псевдо-Фойгта;
SEI	solid electrolyte interphase (интерфейс твёрдая фаза – электролит);
TOF	turnover frequency (частота оборотов);
WHP	график Вильямсона-Холла.

Список условных обозначений

Примечание – условные обозначения раздела 1 приведены в соответствии с источником и не включены в данный список.

a	параметр элементарной ячейки вдоль направления [100];
a_0, a_1, a_2	коэффициенты полинома 2-ой степени;
a_{ML}	безразмерная константа Ленгмюра;
a_{MLF}	безразмерная константа Ленгмюра–Фрейндлиха;
a_{oct}^{chr}	размер октаэдрического подслоя хризотила вдоль направления [100];
a_{tet}^{chr}	размер тетраэдрического подслоя хризотила вдоль направления [100];
a_{oct}^{hls}	размер октаэдрического подслоя галлуазита вдоль направления [100];
a_{tet}^{hls}	размер тетраэдрического подслоя галлуазита вдоль направления [100];
a_{oct}^{img}	размер полости октаэдрического подслоя имоголита вдоль направления [100];
a_{tet}^{img}	размер тетраэдра в слое имоголита вдоль направления [100];

A	коэффициент пропорциональности в уравнении Аррениуса;
A_1, A_2	коэффициенты пропорциональности кинетических уравнений (4.15) и (4.17);
A_c	площадь элементарной ячейки, на которую действовала сила;
b	параметр элементарной ячейки вдоль направления [010];
$b_{\text{oct}}^{\text{chr}}$	размер октаэдрического подслоя хризотила вдоль направления [010];
$b_{\text{tet}}^{\text{chr}}$	размер тетраэдрического подслоя хризотила вдоль направления [010];
$b_{\text{oct}}^{\text{hls}}$	размер октаэдрического подслоя галлуазита вдоль направления [010];
$b_{\text{tet}}^{\text{hls}}$	размер тетраэдрического подслоя галлуазита вдоль направления [010];
$b_{\text{oct}}^{\text{img}}$	размер полости октаэдрического подслоя имоголита вдоль направления [010];
$b_{\text{tet}}^{\text{img}}$	размер тетраэдра в слое имоголита вдоль направления [010];
B	отношение интегральной интенсивности к интенсивности в максимуме;
$B_{\text{iso}}^{\text{over}}$	изотропный температурный фактор;
c	параметр элементарной ячейки вдоль направления [001];
$c_{0,i}$	для $i = 1..3$ – кривизна механически ненапряжённых слоёв различных гидросиликатов (см. формулу (2.44));
c_U	константа в уравнении (2.58) теории изоморфной смесимости, зависящая от класса соединения;
cR_p	фактор сходимости профиля с учётом фоновой линии;
cR_{wp}	взвешенный фактор сходимости профиля с учётом фоновой линии;
C	концентрация;
C_0	начальная концентрация красителя в растворе;
C_e	равновесная концентрация красителя в растворе;
C_i, C_k	«истинная» концентрация никеля в области на расстоянии R_i, R_k от центра наносвитка;
C_{ip}	константа в уравнении (4.14) внутримолекулярной диффузии, связанная со вкладом граничного слоя;
C_K	константа пропорциональности (в уравнении (2.18));

C_s	концентрация красителя в насыщенном растворе;
C_t	концентрация красителя в растворе в момент времени t_a
C_W	константа (в уравнении (2.18));
$C_{\lambda 1}, C_{\lambda 2}$	коэффициенты уравнения (Б.4) линейной комбинации профилей деформации в случае смешанных условий закрепления;
C_k^*	наблюдаемая концентрация никеля на расстоянии R_k от центра наносвитка;
Ct	символ элемента – катиона в тетраэдрической позиции;
d	внутренний диаметр;
d_{Ct-O}	длина связи $Ct-O$;
d_{hkl}	равновесное значение межплоскостного расстояния;
d_{Mg-O}	длина связи (межатомное расстояние) $Mg-O$;
d_{Me-O}	длина связи $Me-O$;
d_{Ni-O}	длина связи (межатомное расстояние) $Ni-O$;
d_{Si-O}	длина связи (межатомное расстояние) $Si-O$;
D	внешний диаметр;
D_i	внешний диаметр i -ой частицы;
D_{ip}	коэффициент диффузии в модели внутричастичной диффузии;
D_p	дисперсия частиц;
\bar{D}_{TEM}	средний взвешенный размер частиц по данным ПЭМ;
D_{XRD}	размер кристаллита;
E_a	энергия активации;
E_i	энергия связи i -го типа;
E_{Mg-O}	энергия связи $Mg-O$;
E_{Si-O}	энергия связи $Si-O$;
$E_s^@$	упругая энергия изогнутого состояния слоя;
$E_s^<$	упругая энергия конической нанотрубки;
E_s^o	упругая энергия цилиндрической нанотрубки;
$E_s^/$	упругая энергия плоского состояния слоя;
$E_s^{@g}$	упругая энергия наносвитка с неравномерным распределением катионов по спирали;
$E_s^{<g}$	упругая энергия одностенной конической нанотрубки с неравномерным распределением катионов по длине;
f	константа спирали Архимеда;

F	расход реагента;
F_E	ошибка обратной связи;
F_{SP}	заданная пиковая сила;
F_z	z -компонента силы, действующей за кантилевер;
g	отношение размеров октаэдрического и тетраэдрического подслоёв;
G	модуль сдвига;
G_{DFT}	модуль Юнга гидросиликатного слоя, полученный методом DFT;
h	толщина гидросиликатного слоя;
h_{in}	толщина внутреннего подслоя;
h_{out}	толщина внешнего подслоя;
h_{\perp}	толщина области по нормали к электронному пучку;
h_i^*	эффективная толщина i -ой области наносвитка;
hkl	индексы Миллера;
H_0	функция кислотности Гаммета;
H_{eff}	эффективное магнитное поле;
$H_{ТЕМ}$	толщина стенки по данным ПЭМ;
I_0	интенсивность пика поглощения CV в момент добавления красителя;
$I_{calc,hkl}$	расчётная интегральная интенсивность дифракционного максимума с индексами hkl ;
$I_{obs,hkl}$	наблюдаемая интегральная интенсивность дифракционного максимума с индексами hkl ;
I_{τ}	интенсивность пика поглощения CV в момент времени τ ;
k	константа скорости реакции;
k_{a1}, k_{a2}	константы скорости кинетических уравнений (4.15) и (4.17);
k_b	изгибная жёсткость объёмной части материала;
k_c	жёсткость кантилевера;
k_D	коэффициент диффузии;
k_{fo}	константа скорости уравнения псевдо-первого порядка, мин ⁻¹ ;
k_s	изгибная жёсткость;
$k_s(l)$	изгибная жёсткость слоя переменного состава, зависящая от координаты длины;
$k_s(\varphi)$	изгибная жёсткость слоя переменного состава, зависящая от угловой координаты;
$k_{s,min}$	минимальная изгибная жёсткость наномостика;

k_{Sch}	постоянная Шеррера;
k_{so}	константа скорости уравнения псевдо-второго порядка
k_{SW}	коэффициент уравнения Стокса-Вилсона (3.13);
k_γ	дополнительная изгибная жёсткость, связанная со вкладом поверхностного натяжения;
l	координата длины; длина пролёта в подразделе Б.2;
l_c	начальная длина элементарной ячейки, ортогональная к направлению сдвига;
l_i	размер i -го типа подслоя;
l_{in}	длина внутреннего подслоя;
l_{in}^*	размер эквивалентного числа полиэдров внутреннего подслоя нового состава;
l_{out}	длина внешнего подслоя;
l_{out}^*	размер эквивалентного числа полиэдров внешнего подслоя нового состава;
l_s	длина пролёта наномостика по жёсткости;
l_t	длина пролёта наномостика по топографии;
l_{svt}	длина пролёта наномостика по жёсткости или по топографии в зависимости от величин невязок (см. критерий (4.24));
L_1	длина ребра плоского слоя, вдоль которой происходит сворачивание;
$L_1^@$	длина спирали на середине толщины слоя;
$L_{1,in}^@$	длина спирали внутренней поверхности слоя;
$L_{1,out}^@$	длина спирали внешней поверхности слоя;
L_2	длина ребра плоского слоя, соответствующая оси цилиндра;
$L_2^{\bar{}}$	длина ребра многослойной пластины;
$L_2^@, L$	длина наносвитка;
$L^<$	длина боковой поверхности конуса;
L_2^o	длина нанотрубки;
$L_{[hkl]}$	размер кристаллита вдоль направления $[hkl]$, определённый с помощью макроса [146];
L_{TEM}	длина наносвитка по данным ПЭМ;
m	масса;
\vec{m}_p	намагниченность диполя, моделирующего острие МСМ зонда;

\vec{m}_s^j	намагниченность элементарного объёма образца;
M	молярная масса;
M_i	масса атома сорта i ;
Me	символ элемента – катиона в октаэдрической позиции;
Mod	обозначение модели кристаллита;
n	число витков;
$n_{a,i}$	число атомов в i -м простом оксиде;
n_b	показатель степени, ответственный за тип механического поведения;
n_h	безразмерный параметр, характеризующий степень гомогенности поверхности адсорбента;
n_i^{br}	число связей i -го типа, пересечённых плоскостью (hkl) ;
N_A	число Авогадро;
N_H	количество водородных связей между соседними слоями в пределах элементарной ячейки;
N_i	число атомов сорта i ;
N_p	число точек профиля изгиба наномостика;
N_{refl}	число рефлексов;
N_s	количество активных центров;
p	число слоёв в многослойной пластине или в многостенной трубке;
p_{Me}	коэффициент занятости октаэдрической позиции;
p_o	занятость позиции;
P_τ	обесцвечивание суспензии за время τ ;
P_∞	равновесное обесцвечивание;
P/P_0	относительное давление;
q	степень конверсии;
q_e	удельное количество адсорбированного вещества в равновесии с раствором;
q_m	теоретическая ёмкость монослоя, мг/г;
q_t	удельное количество адсорбированного вещества в момент времени τ ;
q_{TPR}	относительное количество восстановленного вещества по данным ТПВ;
Q	добротность колебаний кантилевера;
r	радиус кривизны;

$r(\varphi)$	радиус кривизны, заданный в полярных координатах;
r_0	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя;
r_0^*	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя нового состава;
$r_{0,i}$	для $i = 1..3$ – радиусы кривизны механически ненапряжённых слоёв различных гидросиликатов (см. формулы (2.43));
r_0^{chr}	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя хризотила;
r_0^{hls}	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя галлуазита;
r_0^{img}	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя имоголита;
$r_0(l)$	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя переменного состава, зависящий от координаты длины;
$r_0(\varphi)$	радиус кривизны механически ненапряжённого слоя переменного состава, зависящий от угловой координаты;
r_i	радиус кривизны i -го слоя;
r_{in}	начальный радиус кривизны спирали на половине толщины слоя;
r_{ipd}	радиус частиц в модели внутрочастичной диффузии;
$r^<$	радиус кривизны меньшего из концов усечённого конуса на середине толщины слоя;
R	универсальная газовая постоянная;
R_{adj}^2	скорректированный коэффициент детерминации;
R_{B}	фактор сходимости Брэгга;
R_i, R_k	расстояние от центра наносвитка;
R_{p}	фактор сходимости профиля;
R_{r}	удельная скорость реакции;
$R_{\text{s}}, R_{\text{t}}$	невязка экспериментального и теоретического профилей изгиба наномостика с длинами пролёта, взятых по сигналу жёсткости или по топографии, соответственно;
R_{wp}	взвешенный фактор сходимости профиля;
$R_{[hkl]}$	радиус эллиптического кристаллита в макросе [146] вдоль $[hkl]$;
$R_x, R_{[001]}$	радиус эллиптического кристаллита в макросе [146] вдоль $[100]$;
$R_y, R_{[010]}$	радиус эллиптического кристаллита в макросе [146] вдоль $[010]$;
$R_z, R_{[001]}$	радиус эллиптического кристаллита в макросе [146] вдоль $[001]$;
$S_{\text{БЭТ}}$	удельная площадь поверхности по методу БЭТ;
S_i	площадь i -ой поверхности слоя;

S_{hkl}	площадь поверхности плоскости (hkl), ограниченная периодическими условиями;
S_{Ni}	теоретическая площадь поверхности атома никеля, $6,51 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$;
$S_1^<$	площадь поверхности меньшего торца усечённого конуса;
$S_1^>$	площадь поверхности бóльшего торца усечённого конуса;
$S_{in}^<$	площадь внутренней боковой поверхности конуса;
$S_{out}^<$	площадь внешней боковой поверхности конуса;
t	расстояние между слоями;
T	температура;
TOF	частота оборотов катализатора;
u_a	удельная энергия межслоевого взаимодействия;
$U_a^@$	энергия межслоевого взаимодействия изогнутого состояния;
U_a^o	энергия межслоевого взаимодействия многостенной нанотрубки;
U_a^-	энергия межслоевого взаимодействия многослойной пластины;
v	вакансия;
V	объём;
V_i	объём i -ой частицы;
V_{Ni}	теоретический объём атома никеля, $1,09 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$;
V_s	объём раствора;
w_n	координационное число;
w_i	вес i -ой точки рентгеновской дифрактограммы;
W	экспериментальная ПШПВ;
W_{cor}	ПШПВ, скорректированная на инструментальное уширение;
W_{inst}	инструментальное уширение;
W_s	уширение, связанное с микронапряжениями;
W_{size}	уширение, связанное с размерами кристаллитов;
x	молярное содержание;
$x(l)$	молярное содержание, зависящее от координаты длины;
$x(\varphi)$	молярное содержание, зависящее от угловой координаты;
$x'(\varphi)$	молярное содержание, квадратично зависящее от угловой координаты (см. формулу (2.52));
\bar{x}	среднее молярное содержание замещающего катиона при отсутствии распределения;

x_a	относительная координата положения атома в элементарной ячейке по оси a ;
x_c	мольное содержание замещающего катиона, нормированное на сумму количеств веществ всех катионов в слое;
x_i	для $i = 1..3$ – мольные содержания, принимающие значения от 0 до 1 (см. формулы (2.42));
x_i^∞	для $i = 1..3$ – мольные содержания, при которых размерное несоответствие нивелируется (см. формулы (2.45));
x_{EDS}	мольное содержание, полученное по результатам анализа методом РСМА;
x_{in}	мольное содержание катиона в начале спирали;
x_{NMR}	содержание продукта реакции, определённое методом ЯМР;
x_{XRD}	мольное содержание, полученное при уточнении заселённости позиций кристаллической структуры по данным рентгеновской дифракции;
X	степень конверсии;
y	координата профиля деформации;
y_b	относительная координата положения атома в элементарной ячейке по оси b ;
$y_{bkg,i}$	интенсивность фоновой линии в i -ой точке рентгеновской дифрактограммы;
$y_{calc,i}$	расчётная интенсивность в i -ой точке рентгеновской дифрактограммы;
$y_{obs,i}$	наблюдаемая интенсивность в i -ой точке рентгеновской дифрактограммы;
Y	модуль Юнга;
Y_{DFT}	модуль Юнга гидросиликатного слоя, полученный методом DFT;
Y_{010}	модуль Юнга гидросиликатного слоя, полученный методом DFT, при деформации вдоль направления $[010]$;
Y_{100}	модуль Юнга гидросиликатного слоя, полученный методом DFT, при деформации вдоль направления $[100]$;
Y_{CB}	модуль Юнга зажатой балки (кругового сечения);
Y_{cor}	модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления;

Y_G	модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления и вклад сдвиговой деформации;
Y_γ	модуль Юнга, скорректированный на условия закрепления и вклад поверхностного натяжения;
z_c	относительная координата положения атома в элементарной ячейке по оси c ;
z_i^+	заряд катиона в i -м простом оксиде;
z_i^-	заряд аниона в i -м простом оксиде;
$Z(y)$	линейная комбинация профилей деформации в случае смешанных условий закрепления;
$Z_{CB}(y)$	профиль деформации зажатой балки;
$Z_{SB}(y)$	профиль деформации опертой балки;
α	параметр элементарной ячейки, угол между направлениями $[010]$ и $[001]$;
α_{oct}	валентный угол связей $O-Me-O$;
α_{tet}	валентный угол связей $O-Ct-O$;
2α	угол раствора конуса конического наносвитка;
β	параметр элементарной ячейки, угол между направлениями $[100]$ и $[001]$; подгоночный параметр в уравнении (4.28);
β_a	параметр в кинетических уравнениях адсорбции (4.12) и (4.13);
γ	параметр элементарной ячейки, угол между направлениями $[100]$ и $[010]$;
γ_t	коэффициент поверхностного натяжения;
δ	деформация;
δ_c	скорректированная величина деформации;
δ_{max}	деформация по центру балки;
Δd_{hkl}	отклонение межплоскостного расстояния от равновесного значения;
ΔE_γ°	энергетический эффект сворачивания плоского слоя в свиток;
$\Delta E_\gamma^<$	энергетический эффект сворачивания плоского слоя в коническую трубку;
ΔE_γ°	энергетический эффект сворачивания плоского слоя в трубку;
$\Delta E_\gamma^=$	энергетический эффект образования многослойной пластины;
$\Delta E_o^<$	энергетический эффект образования конической трубки из цилиндрической;

$\Delta E_{/}^{\textcircled{g}}$	энергетический эффект сворачивания плоского слоя в свиток и образования распределения катионов по спирали;
$\Delta E_{\textcircled{a}}^{\textcircled{g}}$	энергетический эффект образования распределения катионов по спирали;
$\Delta E_{/}^{<\textcircled{g}}$	энергетический эффект сворачивания плоского слоя в коническую трубку с распределением катионов;
$\Delta E_{<}^{<\textcircled{g}}$	энергетический эффект образования распределения катионов в конической трубке;
$\Delta E_{s/}^{\textcircled{a}}$	изменение упругой энергии при сворачивании плоского слоя в свиток;
$\Delta G^{\textcircled{a}}$	изменение энергии Гиббса при сворачивании;
ΔG^{M}	изменение энергии Гиббса при смешении;
$\Delta G_{\text{g}}^{\text{M}}$	изменение энергии Гиббса при смешении и возникновении распределения катионов;
$\Delta H^{\textcircled{a}}$	изменение энтальпии при сворачивании;
ΔH^{M}	изменение энтальпии при смешении;
$\Delta H_{\text{g}}^{\text{M}}$	изменение энтальпии смешения при неравномерном распределении катионов;
Δl	изменение длины пролёта в результате деформации;
$\Delta S^{\textcircled{a}}$	изменение энтропии при сворачивании;
ΔS^{M}	изменение энтропии при смешении;
$\Delta S_{\text{g}}^{\text{M}}$	изменение энтропии смешения при неравномерном распределении катионов;
ΔS_{δ}	изменение площади поверхности при изгибе;
$\Delta U_{a/}^{\textcircled{a}}$	изменение энергии межслоевого взаимодействия при сворачивании плоского слоя в свиток;
Δx	смещение в формуле (Б.2) расчёта модуля сдвига;
$\Delta \sigma$	разность между удельными поверхностными энергиями на внешней и внутренней сторонах слоя;
$\Delta \Sigma_{/}^{\textcircled{a}}$	изменение поверхностной энергии при сворачивании плоского слоя в свиток;
$\Delta \varphi$	сдвиг по фазе колеблющегося кантилевера;
ε	величина микронапряжений;
ζ	электрокинетический потенциал, дзета-потенциал;

ζ_{exp}	нормированная деформация, определённая экспериментально;
ζ_{p}	параметр, зависящий от числа атомов и зарядов ионов компонентов;
ζ_{δ}	теоретическая нормированная деформация;
ζ_{λ}	нормированная деформация, аппроксимирующая экспериментальный профиль по уравнению (4.25);
θ	брегговский угол;
θ_{f}	угол между направлением нормали к поверхности в точке измерения и вертикалью при проведении АСМ эксперимента;
λ	длина волны рентгеновского излучения;
$\lambda_{K\alpha}$	средняя длина волны характеристического излучения $K\alpha$ -серии;
$\lambda_{K\alpha 1}$	длина волны характеристического излучения $K\alpha 1$ -линии;
λ_{χ}	подгоночный параметр в уравнении профиля изгиба наномостика с промежуточными условиями закрепления (4.25);
μ	коэффициент Пуассона;
ν	количество вещества;
ν_i	количество вещества i -го типа;
ρ	плотность вещества слоя;
ρ_{XRD}	рентгеновская плотность;
σ	удельная поверхностная энергия;
$\sigma(D_{\text{XRD}})$	стандартное отклонение размера кристаллита;
σ_1	удельная поверхностная энергия торцевой поверхности слоя, вдоль которой происходит сворачивание;
σ_2	удельная поверхностная энергия торцевой поверхности слоя, расположенной параллельно оси цилиндра;
σ_e	удельная поверхностная энергия торцевой поверхности слоя;
σ_{hkl}	удельная поверхностная энергия поверхности, образованной плоскостью с индексами Миллера (hkl);
σ_i	удельная поверхностная энергия i -ой поверхности слоя;
σ_{in}	удельная поверхностная энергия внутренней поверхности слоя;
σ_{out}	удельная поверхностная энергия внешней поверхности слоя;
Σ	поверхностная энергия;
$\Sigma^{\textcircled{a}}$	поверхностная энергия изогнутого состояния;
$\Sigma^{<}$	поверхностная энергия конической нанотрубки;
Σ°	поверхностная энергия цилиндрической нанотрубки;

$\Sigma^=$	поверхностная энергия многослойной пластины;
Σ'	поверхностная энергия плоского состояния;
τ	время;
φ	угловая координата;
$\varphi_{001\wedge hkl}$	угол между плоскостями (001) и (hkl);
$\varphi_{010\wedge hkl}$	угол между плоскостями (010) и (hkl);
$\varphi_{100\wedge hkl}$	угол между плоскостями (100) и (hkl);
$\Phi(\beta)$	фактор, корректирующий условия закрепления в приближении упругого основания;
$\Phi(\lambda)$	фактор, корректирующий условия закрепления (в приближении бесконечно жёсткого основания);
χ	нормированная координата вдоль пролёта наномостика в АСМ эксперименте.

Список литературы

1. **Анкудинов, А. В.** Патент № 2481590 РФ. Способ изготовления коллоидного зондового датчика для атомно-силового микроскопа : заявл. 17.08.2010 : опубл. 10.05.2013 / А. В. Анкудинов, В. А. Быков, И. А. Няпшаев [и др.] ; заявитель ЗАО «Нанотехнология МДТ». – 9 с.
2. **Анкудинов, А. В.** Измерения контактной жесткости в атомно-силовом микроскопе / А. В. Анкудинов, М. М. Халисов // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, № 11. – С. 1951–1957. – DOI 10.21883/JTF.2020.11.49989.117-20.
3. **Аргунова, Т. С.** Механизмы формирования морфологических особенностей микротрубок в объемных кристаллах карбида кремния / Т. С. Аргунова, М. Ю. Гуткин, В. Г. Кон, Е. Н. Мохов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 4. – С. 733–740. – eLIBRARY ID 24195518.
4. **Атращенко, А. В.** Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А. В. Атращенко, А. А. Красилин, И. С. Кучук [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 31–51. – URL: http://nanojournal.ifmo.ru/files/volume8/03_atrashchenko.pdf (дата обращения 15.03.2023).
5. **Бартницкая, Т. С.** Синтез, структура и механизм образования нитридборных нанотрубок / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, А. В. Покропивный, В. В. Покропивный // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 145–150. –
6. **Бодалёв, И. С.** Температурный фактор при взаимодействии нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с парами тетрахлорида титана и воды / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 2. – С. 168–176. – eLIBRARY ID 42837769.
7. **Булатов, Ф. М.** Типоморфизм и кристаллохимические особенности слоистых силикатов по данным мессбауэровской спектроскопии / Ф. М. Булатов // Георесурсы. – 2012. – Т. 6, № 48. – С. 3–8. – eLIBRARY ID 19062503.
8. **Васильев, Р. Б.** Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантово-размерных наноструктур CdSe / Р. Б. Васильев, М. С. Соколикова, А. Г. Витухновский [и др.] // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, № 9. – С. 853–857. – eLIBRARY ID 24850488.

9. **Волков, В. Л.** Синтез и свойства новых ванадий-оксидных тубуленов / В. Л. Волков, Г. С. Захарова, М. В. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1165–1169. – eLIBRARY ID 17394561.
10. **Голубева, О. Ю.** Сорбция ионов свинца (II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией / О. Ю. Голубева, Т. П. Масленникова, Н. Ю. Ульянова, М. П. Дякина // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 323–330. – eLIBRARY ID: 21448847.
11. **Гофман, И. В.** Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией / И. В. Гофман, В. М. Светличный, В. Е. Юдин В.Е. [и др.] // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, № 7. – С. 1075–1080. – eLIBRARY ID 9556021.
12. **Григорьева, А. В.** Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V) / А. В. Григорьева, А. В. Аникина, А. Б. Тарасов [и др.] // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 410, № 4. – С. 482–486. – eLIBRARY ID 9316832.
13. **Григорьева, А. В.** Синтез, структура и свойства нанотрубок пентаоксида ванадия / А. В. Григорьева, А. Б. Тарасов, Е. А. Гудилин [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 327–333. – eLIBRARY ID 9519993.
14. **Губанова, Г. Н.** Анализ морфологии поверхности, структуры и транспортных свойств полиамидоимидных нанокомпозитов с тубулярными гидросиликатами / Г. Н. Губанова, Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 10. – С. 26–37. – DOI 10.7868/S0207352817100043.
15. **Гулина, Л. Б.** Взаимодействие газообразного фтористого водорода с поверхностью раствора хлорида лантана с образованием слоя $\text{LaF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и получение нанотрубок на его основе / Л. Б. Гулина, В. П. Толстой // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 8. – С. 1243–1246. – eLIBRARY ID 21759772.
16. **Елецкий, А. В.** Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
17. **Ивановский, А. Л.** Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А. Л. Ивановский // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 3. – С. 203–224. – DOI 10.1070/RC2002v071n03ABEH000709

18. **Кононова, С. В.** Полимер-неорганические наноккомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей / С. В. Кононова, Э. Н. Корыткова, Т. П. Масленникова [и др.] // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 6. – С. 966–972.

19. **Кононова, С. В.** Ароматические полиамидоимиды, модифицированные гидросиликатными наночастицами различной структуры и морфологии, для мембранных технологий / С. В. Кононова, Г. Н. Губанова, К.А. Ромашкова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43, № 2. – С. 231–235. – eLIBRARY ID 29077126.

20. **Корыткова, Э. Н.** Формирование нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, Л. Н. Пивоварова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 72–78. – eLIBRARY ID 48752147.

21. **Корыткова, Э. Н.** Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлениях / Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, Л. Н. Пивоварова [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 849–855. – eLIBRARY ID 9152227.

22. **Корыткова, Э. Н.** Гидротермальный синтез Со-Мг-гидросиликатов со структурой хризотила / Э. Н. Корыткова, Л. Н. Пивоварова, И. А. Дроздова, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, № 10. – С. 1600–1607. – eLIBRARY ID 17831164.

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

24. **Корыткова, Э. Н.** Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов $(Mg, Fe, Co, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ / Э. Н. Корыткова, Л. Н. Пивоварова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 1. – С. 69–78. – eLIBRARY ID 17050793.

25. **Корыткова, Э. Н.** Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ на затравках в гидротермальных условиях / Э. Н. Корыткова, А. С. Бровкин, Т. П. Масленникова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 215–228. – eLIBRARY ID 16401991.

26. **Корыткова, Э. Н.** Синтез и рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH, F)_4$ в гидротермальных условиях / Э. Н. Корыткова, М. П. Семяшкіна, Т. П. Масленникова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 3. – С. 294–300. – eLIBRARY ID 19106785.

27. **Красилин, А. А.** Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния / А. А. Красилин, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1222–1226. – eLIBRARY ID 16893008.

28. **Красилин, А. А.** Влияние соотношения компонентов в соединении $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 11. – С. 1681–1685. – eLIBRARY ID 43815427.

29. **Красилин, А. А.** Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 12. – С. 1937–1941. – eLIBRARY ID 22593743.

30. **Красилин, А. А.** Энергетическая модель сворачивания бислоистой нанопластины: образование наносветка хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1605–1608. – eLIBRARY ID 24226945.

31. **Красилин, А. А.** Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносветков / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 12. – С. 1681–1688. – eLIBRARY ID 42833040.

32. **Красилин, А. А.** Формирование конических наносветков $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. Н. Неведомский, В. В. Гусаров // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460, № 5. – С. 558–560. – DOI 10.7868/S0869565215050163.

33. **Красилин, А. А.** Формирование железо(III)содержащих гидросиликатов переменного состава со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Панчук, В. Г. Семенов, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 12. – С. 1943–1950. – eLIBRARY ID 28776698.

34. **Красилин, А. А.** Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 1–8. – eLIBRARY ID 25669667.

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

36. **Красилин, А. А.** Сульфатированные наносвитки галлуазита в качестве суперкислотных катализаторов олигомеризации гексена-1 / А. А. Красилин, Е. А. Страумал, Л. Л. Юркова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 9. – С. 1170–1178. – DOI 10.1134/S004446181909010X.

37. **Кривцов, А. М.** О механических характеристиках наноразмерных объектов / А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 12. – С. 2158–2163. – eLIBRARY ID 21324377.

38. **Кряжева, К. С.** Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах / К. С. Кряжева, Э. Н. Корыткова, Т. П. Масленникова, В. Л. Уголков // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 144–155. – eLIBRARY ID 17703377.

39. **Ландау, Л. Д.** Теоретическая физика : Учебное пособие. В 10 т. Т. II. Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 5-е изд., стереот. / ред. Л. П. Питаевский. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 536 с. – ISBN 5-9221-0056-4 (Т. II).

40. **Ландау, Л. Д.** Теоретическая физика : Учебное пособие. В 10 т. Т. VII. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 5-е изд., стереот. / ред. Л. П. Питаевский. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 264 с. – ISBN 978-5-9221-0122-6 (Т. VII).

41. **Лермонтов, С. А.** Сульфатированный оксид алюминия в реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена / С. А. Лермонтов, А. Н. Малкова, Л. Л. Юркова [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 113–119. – URL: <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P113.pdf> (дата обращения 14.03.2023).

42. **Лермонтов, С. А.** Суперкислотные катализаторы олигомеризации гексена-1 на основе сульфатированного аэрогеля оксида алюминия / С. А. Лермонтов, Л. Л. Юркова, Е. А. Страумал [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 9–12. – DOI 10.7868/S0044457X1601013X.

43. **Люпис, К.** Химическая термодинамика материалов / К. Люпис ; перевод с английского А. Ф. Майоровой [и др.] ; под редакцией Н. А. Ватолина, А. Я. Стомахина. – М. : Металлургия, 1989. – 502 с. – ISBN 5-229-00001-5.

44. **Масленникова, Т. П.** Взаимодействие водного раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магния / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова, И. А. Дроздова, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 3. – С. 361–364. – eLIBRARY ID 44517276.

45. **Масленникова, Т. П.** Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 3. С. 427–435. – eLIBRARY ID 17046287.

46. **Масленникова, Т. П.** Закономерности заполнения гидросиликатных нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ растворами гидроксида и хлорида натрия / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 4. С. 563–572. – eLIBRARY ID 16545736.

47. **Масленникова, Т. П.** Гидротермальный синтез нанотрубок состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ со структурой галлуазита / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова, Л. Н. Пивоварова // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № S6. С. 890–893. – eLIBRARY ID 20352034.

48. **Масленникова, Т. П.** Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 99–107. – eLIBRARY ID 18835520.

49. **Масленникова, Т. П.** Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии / Т. П. Масленникова, Э. Н. Гатина // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 238–243. – eLIBRARY ID 32588759.

50. **Масленникова, Т. П.** Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация / Т. П. Масленникова, Э. Н. Гатина, М. Е. Котова [и др.] // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 11. – С. 1192–1201. – eLIBRARY ID 49991179.

51. **Миронов, В. Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии : Учебное пособие для студентов старших курсов ВУЗов / В. Л. Миронов // Нижний Новгород : ИФМ РАН, 2004. – 110 с.

52. **Мохов, В. М.** Гидрирование алкенов на наночастицах никеля при атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 339–343. – eLIBRARY ID 25630444.

53. **Няпшаев, И. А.** Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / И. А. Няпшаев, Б. О. Щербин, А. В. Анкудинов [и др.] // Наносистемы:

физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 48–57. – URL: <http://nanojournal.ifmo.ru/files/volume3/paper4.pdf> (дата обращения 14.03.2023).

54. **Няпшаев, И. А.** Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны / И. А. Няпшаев, А. В. Анкудинов, А. В. Стовпяга [и др.] // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 109–116. – eLIBRARY ID 20325709.

55. **Осадчий, В. М.** Разделение носителей заряда в свернутых гетероструктурах / В. М. Осадчий, В. Я. Принц // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, № 6. – С. 451–456.

56. **Радужкевич, Л. В.** О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 88–95.

57. **Раков, Э. Г.** Методы получения углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59. – eLIBRARY ID 14953020.

58. **Ремпель, А. А.** Нанотрубки диоксида титана: синтез, структура, свойства и применение / А. А. Ремпель, А. А. Валеева, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 11. – С. 1397–1414. – DOI 10.1070/RCR4991.

59. **Русаков, В. С.** Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем / В. С. Русаков // Изв. РАН. Серия физическая. – 1999. – Т. 63, № 7. – С. 1389.

60. **Русаков, В. С.** Мессбауэровские исследования состояния атомов железа в природных и синтетических силикатных стеклах методом восстановления функций распределения сверхтонких взаимодействий / В. С. Русаков, А. А. Котельникова, А. М. Бычков // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25, № 4. – С. 466.

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

62. **Семиохин, И. А.** Кинетика химических реакций: Учебное пособие / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – М. : Изд-во МГУ, 1995. – 351 с. – ISBN 5-211-03051-6.

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

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

65. **Храпова, Е. К.** Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в растворе Na_2SO_3 / Е. К. Храпова, Д. А. Козлов, А. А. Красилин // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 770–781. – DOI 10.31857/S0044457X22060125.

66. **Чивилихин, С. А.** Моделирование процессов формирования наноразмерных свитков / С. А. Чивилихин, И. Ю. Попов, И. В. Блинова // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 4. – С. 442–448. – eLIBRARY ID 9556615.

67. **Чивилихин, С. А.** Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой / С. А. Чивилихин, И. Ю. Попов, А. И. Свитенков [и др.] // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 429, № 2. – С. 185–186. – eLIBRARY ID 12989538.

68. **Шариков, Ф. Ю.** Влияние термической предыстории компонентов на процесс гидратации и кристаллизацию нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Ф. Ю. Шариков, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 5. – С. 710–717. – eLIBRARY ID 9576862.

69. **Шариков, Ф. Ю.** Развитие научных основ гидротермальной технологии получения дисперсных неорганических материалов : специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Шариков Феликс Юрьевич ; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб, 2022. – 44 с.

70. **Abbasov, V. M.** Acid treated halloysite clay nanotubes as catalyst supports for fuel production by catalytic hydrocracking of heavy crude oil / V. M. Abbasov, H. C. Ibrahimov, G. S. Mukhtarova, E. Abdullayev // Fuel. – 2016. – V. 184. – P. 555–558. – DOI 10.1016/j.fuel.2016.07.054.

71. **Ackerman, W. C.** Gas/vapor adsorption in imogolite: a microporous tubular aluminosilicate / W. C. Ackerman, D. M. Smith, J. C. Huling [et al.] // Langmuir. – 1993. – V. 9, Iss. 4. – P. 1051–1057. – DOI 10.1021/la00028a029.

72. **Ahmad, P.** Catalytic growth of vertically aligned neutron sensitive ^{10}B boron nitride nanotubes / P. Ahmad, M. U. Khandaker, Y. M. Amin [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – V. 18, N. 25. – 7 p. – DOI 10.1007/s11051-016-3326-0.

73. **Alaba, P. A.** Efficient biodiesel production via solid superacid catalysis: a critical review on recent breakthrough / P. A. Alaba, Y. M. Sani, W. M. Ashri Wan Daud // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, Iss. 82. – P. 78351–78368. – DOI 10.1039/C6RA08399D.

74. **Alkan, M.** Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite / M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 101, Iss. 3. – P. 388–396. – DOI 10.1016/j.micromeso.2006.12.007.

75. **Allen, S. J.** Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems / S. J. Allen, G. McKay, J. F. Porter // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 280, Iss. 2. – P. 322–333. – DOI 10.1016/j.jcis.2004.08.078.

76. **Almjasheva, O. V.** Formation mechanism of core-shell nanocrystals obtained via dehydration of coprecipitated hydroxides at hydrothermal conditions / O. V. Almjasheva, A. A. Krasilin, V. V. Gusarov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – V. 9, Iss. 4. – P. 568–572. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-4-568-572.

77. **Alvarez-Ramírez, F.** *Ab initio* simulation of the structural and electronic properties of aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes with imogolite-like structure / F. Alvarez-Ramírez // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, Iss. 12, N. 125421. – 14 p. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.125421.

78. **Alvarez-Ramírez, F.** Theoretical Study of $(\text{OH})_3\text{N}_2\text{O}_3\text{MOH}$, $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ and $N = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, with Imogolite-Like Structure / F. Alvarez-Ramírez // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2009. – V. 6, N. 5. – P. 1120–1124. – DOI 10.1166/jctn.2009.1152.

79. **Alvarez-Ramírez, F.** Complete Structural Characterization of $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanotubes: Theoretical and Experimental Comparison / F. Alvarez-Ramírez, J. A. Toledo-Antonio, C. Angeles-Chavez [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, Iss. 23. – P. 11442–11446. – DOI 10.1021/jp201941x.

80. **Amara, M.-S.** Single-step formation of micron long $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{OH})$ imogolite-like nanotubes / M.-S. Amara, E. Paineau, M. Bacia-Verloop [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, Iss. 96. – P. 11284–11286. – DOI 10.1039/c3cc46839a.

81. **Ankudinov, A. V.** A New Algorithm for Measuring the Young's Modulus of Suspended Nanoobjects by the Bending-Based Test Method of Atomic Force Microscopy

/ A. V. Ankudinov // Semiconductors. – 2019. – V. 53, N. 14. – P. 1891–1899. – DOI 10.1134/S1063782619140021.

82. **Ankudinov, A. V.** On the accuracy of the probe-sample contact stiffness measured by an atomic force microscope / A. V. Ankudinov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2019. – V. 10, Iss. 6. – P. 642–653. – DOI 10.17586/2220-8054-2019-10-6-642-653.

83. **Ankudinov, A.** Atomic force microscopy bending tests of a suspended rod-shaped object: Accounting for object fixing conditions / A. Ankudinov, M. Dunaevskiy, M. Khalisov [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 2023. – V. 107, Iss. 2, N. 025005 – 8 p. – DOI 10.1103/PhysRevE.107.025005.

84. **Ankudinov, A. V.** Mechanical and magnetic properties of Mg-Ni hydrosilicate nanoscrolls as study objects for atomic force microscopy / A. V. Ankudinov, N. A. Belskaya, D. A. Kozlov [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2023. – V. 604, Iss. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1080/00150193.2023.2168972.

85. **Apel, P.** Track etching technique in membrane technology / P. Apel // *Radiation Measurements.* – 2001. – V. 34, Iss. 1–6. – P. 559–566. – DOI 10.1016/S1350-4487(01)00228-1.

86. **Ashok, J.** Promotion of the Water-Gas-Shift Reaction by Nickel Hydroxyl Species in Partially Reduced Nickel-Containing Phyllosilicate Catalysts / J. Ashok, M. L. Ang, P. Z. L. Terence, S. Kawi // *ChemCatChem.* – 2016. – V. 8, Iss. 7. – P. 1308–1318. – DOI 10.1002/cctc.201501284.

87. **Asoh, H.** Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al / H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, Iss. 4. – P. B152–B156. – DOI 10.1149/1.1355686.

88. **Azizian, S.** Kinetic models of sorption: a theoretical analysis / S. Azizian // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 276, Iss. 1. – P. 47–52. – DOI 10.1016/j.jcis.2004.03.048.

89. **Azizian, S.** Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution / S. Azizian, S. Eris, L. D. Wilson // *Chem. Phys.* – 2018. – V. 513. – P. 99–104. – DOI 10.1016/j.chemphys.2018.06.022.

90. **Ball, M. C.** The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions / M. C. Ball, H. F. W. Taylor // *Mineral. Mag.* – 1963. – V. 33, Iss. 261. – P. 467–

482. – DOI 10.1180/minmag.1963.033.261.04. – URL: https://rruff.info/doclib/MinMag/Volume_33/33-261-467.pdf (дата обращения 14.03.2023).

91. **Bancroft, G. M.** Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy— I. Iron silicates of known crystal structure / G. M. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1967. – V. 31, Iss. 11. – P. 2219–2246. – DOI 10.1016/0016-7037(67)90062-2.

92. **Bates, T. F.** Morphology and structure of endellite and halloysite / T. F. Bates, F. A. Hidebrand, A. Swineford // *Am. Mineral.* – 1950. – V. 35, N. 7-8. – P. 463–484.

93. **Bates, T. F.** Tubular Crystals of Chrysotile Asbestos / T. F. Bates, L. B. Sand, J. F. Mink // *Science.* – 1950. – V. 111, Iss. 2889. – P. 512-513. – DOI 10.1126/science.111.2889.512.

94. **Bediako, E. G.** Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery / E. G. Bediako, E. Nyankson, D. Dodoo-Arhin [et al.] // *Heliyon.* – 2018. – V. 4, Iss. 7, N. e00389. – 21 p. – DOI 10.1016/j.heliyon.2018.e00689.

95. **Belkassa, K.** Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite / Belkassa K., Bessaha F., Marouf-Khelifa K. [et al.] // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2013. – V. 421. – P. 26–33. – DOI 10.1016/J.COLSURFA.2012.12.048.

96. **Belloni, L.** Chapter 15 - Why a 1:1 2D Structure Tends to Roll?: A Thermodynamic Perspective / L. Belloni, A. Thill // *Developments in Clay Science.* – 2016. – V. 7. – P. 361–386. – DOI 10.1016/B978-0-08-100293-3.00015-7.

97. **Bennett, S. C.** Structural characterisation of a high-modulus carbon fibre by high-resolution electron microscopy and electron diffraction / S. C. Bennett, D. J. Johnson, R. Murray // *Carbon.* – 1976. – V. 14, Iss. 2. – P. 117–122. – DOI 10.1016/0008-6223(76)90120-2.

98. **Berger, H.** Study of the $K\alpha$ emission spectrum of copper / H. Berger // *X-Ray Spectrometry.* – 1986. – V. 15, Iss. 4. – P. 241–243. – DOI 10.1002/xrs.1300150405.

99. **Bernholc, J.** Brønsted acid sites in transition metal oxide catalysts: modeling of structure, acid strengths, and support effects / J. Bernholc, J. A. Horsley, L. L. Murrell [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, Iss. 6. – P. 1526–1530. – DOI 10.1021/j100290a047.

100. **Berthonneau, J.** Native Morphology of Hydrated Spheroidal Halloysite Observed by Environmental Transmission Electron Microscopy / J. Berthonneau, O. Grauby, C. Jeannin [et al.] // *Clays Clay Miner.* – 2015. – V. 63. – P. 368–377. – DOI 10.1346/CCMN.2015.0630503.

101. **Bian, Z.** A highly active and stable Ni–Mg phyllosilicate nanotubular catalyst for ultrahigh temperature water-gas shift reaction / Z. Bian, Z. Li, J. Ashok, S. Kawi // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, Iss. 91. – P. 16324–16326. DOI 10.1039/C5CC05226B.

102. **Bian, Z.** Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni-Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane / Z. Bian, I. Y. Suryawinata, S. Kawi // *Appl. Catal. B Environ.* – 2016, V. 195. – P. 1–8. – DOI 10.1016/j.apcatb.2016.05.001.

103. **Bian, Z.** Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review / Z. Bian, S. Kawi // *Catal. Today.* – 2020. – V. 339. – P. 3–23. – DOI 10.1016/j.cattod.2018.12.030.

104. **Blaauw, C.** Mössbauer analysis of some Canadian chrysotiles / C. Blaauw, G. Stroink, W. Leiper, M. Zentilli // *Can. Mineral.* – 1979. – V. 17. – P. 713–717. – URL: https://www.researchgate.net/publication/284700398_Mossbauer_analysis_of_some_Canadian_chrysotiles (дата обращения 14.03.2023).

105. **Bloise, A.** Hydrothermal alteration of Ti-doped forsterite to chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers / A. Bloise, E. Barrese, C. Apollaro // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen.* – 2009. – V. 185, Iss. 3. – P. 297–304. – DOI 10.1127/0077-7757/2009/0130.

106. **Bloise, A.** Synthesis of Fe-doped chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers / A. Bloise, E. Belluso, E. Barrese [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – V. 44, Iss. 6. – P. 590–596. – DOI 10.1002/crat.200900135.

107. **Bloise, A.** Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile / A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 132, Iss. 1–2. – P. 239–245. – DOI 10.1016/j.micromeso.2010.03.003.

108. **Bonaccorso, F.** Multiwall Nanotubes, Multilayers, and Hybrid Nanostructures: New Frontiers for Technology and Raman Spectroscopy / F. Bonaccorso, P. Tan, A.C. Ferrari // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7, Iss. 3. – P. 1838–1844. – DOI 10.1021/nn400758r.

109. **Bonelli, B.** IR spectroscopic and catalytic characterization of the acidity of imogolite-based systems / B. Bonelli, I. Bottero, N. Ballarini [et al.] // *J. Catal.* – 2009. – V. 264, Iss. 1. – P. 15–30. – DOI 10.1016/j.jcat.2009.03.003.
110. **Bonini, M.** Adsorption of Amino Acids and Glutamic Acid-Based Surfactants on Imogolite Clays / M. Bonini, A. Gabbani, S. Del Buffa [et al.] // *Langmuir.* – 2017. – V. 33, Iss. 9. – P. 2411–2419. – DOI 10.1021/acs.langmuir.6b04414.
111. **Borghi, E.** Spectroscopic characterization of Fe-doped synthetic chrysotile by EPR, DRS and magnetic susceptibility measurements / E. Borghi, M. Occhiuzzi, E. Foresti [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12, Iss. 1. – P. 227–238. – DOI 10.1039/b915182f.
112. **Bottero, I.** Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption / I. Bottero, B. Bonelli, S. E. Ashbrook [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, Iss. 2. – P. 744–750. – DOI 10.1039/C0CP00438C.
113. **Bowen, N. L.** The system MgO–SiO₂–H₂O / N. L. Bowen, O. F. Tuttle // *GSA Bulletin.* – 1949. – V. 60, Iss. 3. – P. 439–460. – DOI 10.1130/0016-7606(1949)60[439:TSM]2.0.CO;2.
114. **Brodin, J. D.** Designed, Helical Protein Nanotubes with Variable Diameters from a Single Building Block / J. D. Brodin, S. J. Smith, J. R. Carr, F. Akif Tezcan // *Journal of the American Chemical Society.* – 2015. – V. 137, Iss. 33. – P. 10468–10471. – DOI 10.1021/jacs.5b05755.
115. **Burgess, N. C.** Modular Design of Self-Assembling Peptide-Based Nanotubes / N. C. Burgess, T. H. Sharp, F. Thomas [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, Iss. 33. – P. 10554–10562. – DOI 10.1021/jacs.5b03973.
116. **Cavallaro, G.** Hydrophobically Modified Halloysite Nanotubes as Reverse Micelles for Water-in-Oil Emulsion / G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi // *Langmuir.* – 2015. – V. 31, Iss. 27. – P. 7472–7478. – DOI 10.1021/acs.langmuir.5b01181.
117. **Cavallaro, G.** Halloysite/Keratin Nanocomposite for Human Hair Photoprotection Coating / G. Cavallaro, S. Milioto, S. A. Konnova [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12, Iss. 21. – P. 24348–24362. – DOI 10.1021/acsami.0c05252.

118. **Cavallaro, G.** Halloysite Nanotubes: Interfacial Properties and Applications in Cultural Heritage / G. Cavallaro, S. Milioto, G. Lazzara // *Langmuir*. – 2020. – V. 36, Iss. 14. – P. 3677–3689. – DOI 10.1021/acs.langmuir.0c00573.

119. **Cavani, F.** Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications / F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari // *Catal. Today*. – 1991. – V. 11, Iss. 2. – P. 173–301. – DOI 10.1016/0920-5861(91)80068-K.

120. **Cheary, R. W.** A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting / R. W. Cheary, A. Coelho // *J. Appl. Crystallogr.* – 1992. – V. 25, Iss. 2. – P. 109–121. – DOI 10.1107/S0021889891010804.

121. **Cheng, L.** Removal of simulated radionuclide Ce(III) from aqueous solution by as-synthesized chrysotile nanotubes / L. Cheng, S. Yu, C. Zha [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 213. – P. 22–30. – DOI 10.1016/j.cej.2012.09.083.

122. **Cheng, L.** Facile Synthesis and Characterization of Chrysotile Nanotubes and Their Application for Lead(II) Removal from Aqueous Solution / L. Cheng, X. Ren, X. Wei [et al.] // *Sep. Sci. Technol.* – 2014. – V. 50, Iss. 5. – P. 700–709. – DOI 10.1080/01496395.2014.960936.

123. **Cheng, L.** The removal of strontium(II) and neodymium(III) from their aqueous solutions on chrysotile nanotubes / L. Cheng, X. Wei, X. Hao [et al.] // *Adv. Mat. Res.* – 2014. – V. 881–883. – P. 519–524. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.519.

124. **Chiron, N.** Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models / N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier // *Water Res.* – 2003. – V. 37, Iss. 13. – P. 3079–3086. – DOI 10.1016/S0043-1354(03)00156-8.

125. **Chisholm, J. E.** The number of sections in polygonal serpentine / J. E. Chisholm // *Can. Mineral.* – 1992. – V. 30, N. 2. – P. 355–365. – URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/30/2/355/12333/The-number-of-sectors-in-polygonal-serpentine?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения 14.03.2023).

126. **Chizmeshya, A. V. G.** Density functional theory study of the decomposition of Mg(OH)₂: a lamellar dehydroxylation model / A. V. G. Chizmeshya, M. J. McKelvy, R. Sharma [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V. 77, Iss. 2. – P. 416–425. – DOI 10.1016/S0254-0584(02)00020-2

127. **Chopra, N. G.** Boron Nitride Nanotubes / N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Sherrey [et al.] // *Science*. – 1995. – V. 269, Iss. 5226. – P. 966–967. – DOI 10.1126/science.269.5226.966.

128. **Churakov, S. V.** Ab Initio Study of Dehydroxylation–Carbonation Reaction on Brucite Surface / S. V. Churakov, M. Iannuzzi, M. Parrinello // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108, Iss. 31. – P. 11567–11574. – DOI 10.1021/jp037935x.

129. **Cotton, D. H.** Bond-dissociation Energy of Gaseous Magnesium Oxide / D. H. Cotton, D. R. Jenkins // *T. Faraday Soc.* – 1969. – V. 65. – P. 376–379. – DOI 10.1039/TF9696500376.

130. **Cradwick, P. D. G.** Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure / P. D. G. Cradwick, V. C. Farmer, J. D. Russel [et al.] // *Nature Physical Science*. – 1972. – V. 240. – P. 187–189. – DOI 10.1038/physci240187a0.

131. **Cravero, F.** Spheroidal halloysites from Patagonia, Argentina: Some aspects of their formation and applications / F. Cravero, L. Fernández, S. Marfil [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – V. 131. – P. 48–58. – DOI 10.1016/j.clay.2016.01.011.

132. **Cressey, B. A.** Five-fold symmetry in chrysotile asbestos revealed by transmission electron microscopy / B. A. Cressey, E. J. W. Whittaker // *Mineral. Mag.* – 1993. V. 57, Iss. 389. – P. 729–732. – DOI 10.1180/minmag.1993.057.389.17.

133. **Cuenot, S.** Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy / S. Cuenot, C. Frétygny, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69, Iss. 16, N. 165410. – 5 p. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.165410.

134. **Danescu, A.** Fabrication of self-rolling geodesic objects and photonic crystal tubes / A. Danescu, Ph. Regreny, P. Cremillieu, J.-L. Leclercq // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29, Iss. 28, N. 285301. – 7 p. – DOI 10.1088/1361-6528/aabf54.

135. **Davis, W. R.** An unusual form of carbon / W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby // *Nature*. – 1953. – V. 171, Iss. 4356. – P. 756. – DOI 10.1038/171756a0.

136. **Deliens, M.** Polytypism of heterogenite / M. Deliens, H. Goethals // *Mineral. Mag.* – 1973. – V. 39, Iss. 302. – P. 152–157. – URL: https://rruff.info/uploads/MM39_152.pdf (дата обращения 15.03.2023).

137. **Demichelis, R.** Structure and energetics of imogolite: a quantum mechanical *ab initio* study with B3LYP hybrid functional / R. Demichelis, Y. Noël, P. D'Arco [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20, Iss. 46. P. 10417–10425. – DOI 10.1039/c0jm00771d.
138. **Demichelis, R.** Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations / R. Demichelis, M. De La Pierre, M. Mookherjee [et al.] // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18, Iss. 23. – P. 4412–4419. – DOI 10.1039/C6CE00190D.
139. **Deng, L.** Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite / L. Deng, P. Yuan, D. Liu [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2019. V. 181, N. 105240. – 8 p. – DOI 10.1016/j.clay.2019.105240.
140. **Deriu, A.** ⁵⁷Fe Mössbauer study of the asbestiform silicates balangeroite and carlosturanite / A. Deriu, G. Ferraris, E. Belluso // *Phys. Chem. Miner.* – 1994. – V. 21, Iss. 4. – P. 222–227. – DOI 10.1007/BF00202135.
141. **Desgranges, L.** Interlayer interactions in $M(\text{OH})_2$: a neutron diffraction study of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / L. Desgranges, G. Calvarin, G. Chevrier // *Acta Crystallogr. B.* – 1996. – V. B52. – P. 82–86. – DOI 10.1107/S0108768195008275.
142. **Detellier, C.** From Platy Kaolinite to Nanorolls / C. Detellier, R. A. Schoonheydt // *Elements.* – 2014. – V. 10, N. 3. – P. 201–206. – DOI 10.2113/gselements.10.3.201.
143. **Dobrovol'skaya, I. P.** Structure and characteristics of chitosan-based fibers containing chrysotile and halloysite / I. P. Dobrovol'skaya, P. V. Popryadukhin, A. Y. Khomenko [et al.] // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2011. – V. 53. – P. 418–423. – DOI 10.1134/S0965545X11050038.
144. **Dódony, I.** Serpentes Close-Up and Intimate: An HRTEM View / I. Dódony, P. R. Buseck // *Int. Geol. Rev.* – 2004. – V. 46, Iss. 6. – P. 507–527. – DOI 10.2747/0020-6814.46.6.507.
145. **Downs, R. T.** The pressure behavior of α cristobalite / R.T. Downs, D. C. Palmer // *Am. Mineral.* – 1994. – V. 79, N. 1–2. – P. 9–14.
146. **Ectors, D.** A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology / D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – V. 48, Part 1. – P. 189–194. – DOI 10.1107/S1600576714026557.

147. **Erri, P.** Diffusional Effects in Nickel Oxide Reduction Kinetics / P. Erri, A. Varma // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48, Iss. 1. – P. 4–6. – DOI 10.1021/ie071588m.

148. **Etampawala, T.** Insights Into the Morphology and Kinetics of Growth of Silver Metal–Organic Nanotubes / T. Etampawala, D. L. Mull, J. K. Keum [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16, Iss. 3. – P. 1395–1403. – DOI 10.1021/acs.cgd.5b01509.

149. **Evarestov, R. A.** HF and DFT calculations of MgO surface energy and electrostatic potential using two- and three-periodic models / R. A. Evarestov, A. V. Bandura // *Int. J. Quantum Chem.* – 2004. – V. 100, Iss. 4. – P. 452–459. – DOI 10.1002/qua.20188.

150. **Falcón, J. M.** Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings / J. M. Falcón, T. Sawczen, I. V. Aoki // *Front. Mater.* – 2015. – V. 2, N. 69. – 13 p. – DOI 10.3389/fmats.2015.00069.

151. **Falini, G.** Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals / G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, Iss. 12. – P. 3043–3049. – DOI 10.1002/chem.200305685.

152. **Farmer, V. C.** Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer / V. C. Farmer, A. R. Fraser, J. M. Tait // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1977. – Iss. 13. – P. 462–463. – DOI 10.1039/C39770000462.

153. **Feng, C.** A new empirical method based on piecewise linear model to predict static Poisson's ratio via well logs / C. Feng, Z. Wang, X. Deng [et al.] // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2019. – V. 175. – P. 1–8. – DOI 10.1016/j.petrol.2018.11.062.

154. **Ferrante, F.** Modeling of the Halloysite Spiral Nanotube / F. Ferrante, N. Armata, G. Lazzara // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, Iss. 29. – P. 16700–16707. – DOI 10.1021/acs.jpcc.5b04281.

155. **Fizir, M.** Halloysite nanotubes in analytical sciences and in drug delivery: A review / M. Fizir, P. Dramou, N. S. Dahiru [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2018. – V. 185, N. 389. – 33 p. – DOI 10.1007/s00604-018-2908-1.

156. **Fleming, S.** Atomistic modelling of gibbsite: surface structure and morphology / S. Fleming, A. Rohl, M.-Y. Lee [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – V. 209, Iss. 1. – P. 159–166. – DOI 10.1016/S0022-0248(99)00479-0.

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

158. **Freundlich, H.** Über die Adsorption in Lösungen / H. Freundlich // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1907. – V. 57U, Iss. 1. – P. 385–470. – DOI 10.1515/zpch-1907-5723.

159. **Frost, R. L.** Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites / R. L. Frost, Z. Ding // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 397, Iss. 1–2. – P. 119–128. – DOI 10.1016/S0040-6031(02)00228-9.

160. **Fu, L.** Structure and Electronic Properties of Transition Metal Doped Kaolinite Nanoclay / L. Fu, H. Yang // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – V. 12, N. 411. – 7 p. – DOI 10.1186/s11671-017-2188-4.

161. **Gaaz, T. S.** The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites / T. S. Gaaz, A. B. Sulong, A. A. H. Kadhum [et al.] // *Molecules.* – 2017. – V. 22, Iss. 5, N. 838. – 20 p. – DOI 10.3390/molecules22050838.

162. **Garcia, A.** SIESTA: Recent developments and applications / A. Garcia, N. Papior, A. Akhtar [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 152, Iss. 20, N. 204108. – 31 p. – DOI 10.1063/5.0005077.

163. **Gazzano, E.** Iron-loaded synthetic chrysotile: a new model solid for studying the role of iron in asbestos toxicity / E. Gazzano, F. Turci, E. Foresti [et al.] // *Chem. Res. Toxicol.* – 2007. – V. 20, Iss. 3. – P. 380–387. – DOI 10.1021/tx600354f.

164. **Gere J. M.** *Mechanics of Materials* / J. M. Gere, S. P. Timoshenko – 4th Edition. – CI Engineering, 1996. – 912 p. – ISBN 0-534-93429-3.

165. **Germine, M.** Sepiolite asbestos from franklin, new jersey: A case study in medical geology / M. Germine // *Environ. Res.* – 1987. – V. 42, Iss. 2. – P. 386–399. – DOI 10.1016/S0013-9351(87)80205-0.

166. **Gimbert, F.** Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis / F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 157, Iss. 1. – P. 34–46. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.12.072.

167. **Glueckauf, E.** 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation / E. Glueckauf, J. I. Coates // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1947. – P. 1315–1321. – DOI 10.1039/JR9470001315.

168. **Goldberger, J.** Single-crystal gallium nitride nanotubes / J. Goldberger, R. He, Y. Zhang [et al.] // *Nature*. – 2003. – V. 422, Iss. 6932. – P. 599-602. – DOI 10.1038/nature01551.

169. **Golubeva, O. Yu.** Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite / O. Yu. Golubeva // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 224. – P. 271–276. – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.12.057.

170. **González, R. I.** Model for Self-Rolling of an Aluminosilicate Sheet into a Single-Walled Imogolite Nanotube / R. I. González, R. Ramírez, J. Rogan [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118, Iss. 48. – P. 28227–28233. – DOI 10.1021/jp508637q.

171. **González, R. I.** Mechanical Response of Aluminosilicate Nanotubes under Compression / R. I. González, J. Rogan, E. M. Bringa [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – V. 120, Iss. 26. – P. 14428–14434. – DOI 10.1021/acs.jpcc.6b04564.

172. **González, R. I.** Bending energy of 2D materials: graphene, MoS₂ and imogolite / R. I. González, F. J. Valencia, J. Rogan [et al.] // *RSC Adv.* – 2018. V. 8, Iss. 9. – P. 4577–4583. – DOI 10.1039/C7RA10983K.

173. **Gouveia, D. X.** Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ ⁵⁷Fe Mössbauer and in situ X-ray diffraction experiments / D. X. Gouveia, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42 – P. 534–538. – DOI 10.1007/s10853-006-1143-z.

174. **Gražulis, S.** Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys [et al.] // *Nucleic Acids Res.* – 2012. – V. 40, Iss. D1. – P. D420–D427. – DOI 10.1093/nar/gkr900.

175. **Green, F. J.** Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators / F. J. Green. – Milwaukee, WI : Aldrich Chem. Co. Library, 1990. – 776 p. – ISBN 0941633225.

176. **Guimarães, L.** Imogolite nanotubes: stability, electronic, and mechanical properties / L. Guimarães, A. N. Enyashin, J. Frenzel [et al.] // *ACS Nano*. – 2007. – V. 1, Iss. 4 – P. 362–368. – DOI 10.1021/nn700184k.

177. **Guimarães, L.** Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models / L. Guimarães, A. N. Enyashin, G. Seifert, H. A. Duarte, H.A. // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114, Iss. 26. – P. 11358–11363. – DOI 10.1021/jp100902e.

178. **Guimarães, L.** Imogolite-like nanotubes: structure, stability, electronic and mechanical properties of the phosphorous and arsenic derivatives / L. Guimarães, Y. N. Pinto, M. P. Lourenço, H. A. Duarte // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, Iss. 12 – P. 4303–4309. – DOI 10.1039/c3cp44250k.

179. **Gulina, L. B.** Facile synthesis of LaF₃ strained 2D nanoparticles and microtubes at solution–gas interface / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, I. A. Kasatkin, Yu. V. Petrov // *J. Fluor. Chem.* – 2015. – V. 180. – P. 117–121. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2015.09.002.

180. **Gulina, L. B.** Synthesis of LaF₃ nanosheets with high fluorine mobility investigated by NMR relaxometry and diffusometry / L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143, Iss. 23, N. 234702. – 7 p. – DOI 10.1063/1.4937415.

181. **Gulina, L. B.** Formation of Fe and Fe₂O₃ Microspirals via Interfacial Synthesis / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, A. A. Lobinsky, Yu. V. Petrov // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2018. – V. 35, Iss. 9, N. 1800186. – 7 p. – DOI 10.1002/ppsc.201800186.

182. **Gulina, L. B.** Gas-Solution Interface Technique as a simple method to produce inorganic microtubes with scroll morphology / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, A. A. Solovev [et al.] // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* – 2020. – V. 30, Iss. 3. – P. 279–288. – DOI 10.1016/j.pnsc.2020.05.001.

183. **Gunnarsson, I.** Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0° to 350°C at P_{sat} / I. Gunnarsson, S. Arnórsson // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – V. 64, Iss. 13. – P. 2295–2307. – DOI 10.1016/S0016-7037(99)00426-3.

184. **Guo, H.** Hollow nanotubular SnO₂ with improved lithium storage / H. Guo, R. Mao, X. Yang [et al.] // *J. Power Sources*. – 2012. – V. 219. – P. 280–284. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.07.063.

185. **Guo, J.-J.** $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$: an efficient and convenient catalyst for preparation of aromatic oximes / J.-J. Guo, T.-S. Jin, S.-L. Zhang, T.-S. Li // *Green Chem.* – 2001. V. 3, Iss. 4. – P. 193–195. – DOI 10.1039/b102067f.
186. **Gurenko, V.** Sol–gel–xerogel transformations in the thin layer at the salt solution–gaseous reagent interface and the synthesis of new materials with microtubular morphology / V. Gurenko, L. Gulina, V. Tolstoy // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2019. – V. 92. – P. 342–348. – DOI 10.1007/s10971-019-04949-w.
187. **Gutiérrez, G.** Theoretical structure determination of γ – Al_2O_3 / G. Gutiérrez, A. Taga, B. Johansson // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 65, Iss. 1, N. 012101. – 4 p. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.012101.
188. **Halder, N. C.** Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements / N. C. Halder, C. N. J. Wagner // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 20. – P. 312–313. – DOI 10.1107/S0365110X66000628.
189. **Hall, S. H.** The structure of unst-type 6-layer serpentines / S. H. Hall, S. Guggenheim, P. Moore, S. W. Bailey // *Can. Mineral.* – 1976. – V. 14, N. 3. – P. 314–321.
190. **Hammond, C.** The Basics of Crystallography and Diffraction / C. Hammond – 4th Edition. – Oxford : Oxford University Press, 2015. – 528 p. – ISBN 0191058688.
191. **Han, S. A.** Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides / S. A. Han, R. Bhatia, S.-W. Kim // *Nano convergence.* – 2015. – V. 2, N. 17. – 14 p. – DOI 10.1186/s40580-015-0048-4
192. **Hanif, M. A.** Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel / M. A. Hanif, S. Nisar, U. Rashid // *Catal. Rev.* – 2017. – V. 59, Iss. 2. – P. 165–188. – DOI 10.1080/01614940.2017.1321452.
193. **Henmi, T.** Morphology and composition of allophane / T. Henmi, K. Wada // *Am. Mineral.* – 1976. – V. 61, N. 5–6. – P. 379–390. – URL: http://www.minsocam.org/ammin/AM61/AM61_379.pdf (дата обращения 17.03.2023).
194. **Hino, M.** Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of $H_0 \leq -16.04$ / M. Hino, K. Arata // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980. – Iss. 18. – P. 851–852. – DOI 10.1039/C39800000851.
195. **Ho, Y. S.** A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents / Y. S. Ho, G. McKay // *Process Saf. Environ. Prot.* – 1998. – V. 76, Iss. 4. P. 332–340. – DOI 10.1205/095758298529696.

196. **Ho, Y. S.** Sorption of dye from aqueous solution by peat / Y. S. Ho, G. McKay // *Chem. Eng. J.* – 1998. – V. 70, Iss. 2. – P. 115–124. – DOI 10.1016/S0923-0467(98)00076-1.
197. **Ho, Y. S.** Review of second-order models for adsorption systems / Y. S. Ho // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. 136, Iss. 3. – P. 681–689. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
198. **Holzwarth, U.** The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' / U. Holzwarth, N. Gibson // *Nature Nanotech.* – 2011. – V. 6. – P. 534. – DOI 10.1038/nnano.2011.145.
199. **Hossain, M. N.** Biodiesel from Hydrolyzed Waste Cooking Oil Using a S-ZrO₂/SBA-15 Super Acid Catalyst under Sub-Critical Conditions / M. N. Hossain, Md S. U. S. Bhuyan, A. H. Md A. Alam, Y. C. Seo // *Energies.* – 2018. V. 11, Iss. 2, N. 299. – 13 p. – DOI 10.3390/en11020299.
200. **Hsieh, J.-Y.** Theoretical variations in the Young's modulus of single-walled carbon nanotubes with tube radius and temperature: a molecular dynamics study / J.-Y. Hsieh, J.-M. Lu, M.-Y. Huang, C.-C. Hwang // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, N. 15. – P. 3920–3924. – DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/051.
201. **Hu, F.** Quantitative analysis of trace level asbestos in pharmaceutical talc by powder X-ray diffraction / F. Hu, N. Gong, L. Zhang [et al.] // *Anal. Methods.* – 2014. – V. 6, Iss. 6. – P. 1862–1867. – DOI 10.1039/C3AY41887A.
202. **Hutter, J. L.** Calibration of atomic-force microscope tips / J.L. Hutter, J. Bechhoefer // *Rev. Sci. Instrum.* – 1993. V. 64, Iss. 7. – P. 1868–1873. – DOI 10.1063/1.1143970.
203. **Iijima, S.** Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature.* – 1991. – V. 354, Iss. 6348. – P. 56–58. – DOI 10.1038/354056a0.
204. **Israelachvili, J. N.** Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers / J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1976. – V. 72. – P. 1525–1568. – DOI 10.1039/f29767201525.
205. **Jancar, B.** The influence of hydrothermal-reaction parameters on the formation of chrysotile nanotubes / B. Jancar, D. Suvorov // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, Iss. 1. – P. 25–29. – DOI 10.1088/0957-4484/17/1/005.

206. **Järvinen, M.** Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect / M. Järvinen // *J. Appl. Crystallogr.* – 1993. – V. 26 – P. 525–531. – DOI 10.1107/S0021889893001219.

207. **Ji, H.** Application of Titanate Nanotubes for Photocatalytic Decontamination in Water: Challenges and Prospects / H. Ji, J. Ni, D. Zhao, W. Liu // *ACS EST Eng.* – 2022. – V. 2, Iss. 6. – P. 1015–1038. – DOI 10.1021/acsestengg.1c00451.

208. **Ji, Q.** Regulation of silica nanotube diameters: sol-gel transcription using solvent-sensitive morphological change of peptidic lipid nanotubes as templates / Q. Ji, R. Iwaura, T. Shimizu // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, Iss. 6. – P. 1329–1334. – DOI 10.1021/cm0625124.

209. **Jiang, Y.** Use of ionic monomers to prepare halloysite polymer nanocomposites with reinforced mechanical performance / Y. Jiang, P. Wang, J. Zheng // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 141. – P. 248–256. – DOI 10.1016/j.clay.2017.03.003.

210. **Jie, J.** Gallium-assisted growth of flute-like MgO nanotubes, Ga₂O₃-filled MgO nanotubes, and MgO/Ga₂O₃ co-axial nanotubes / J. Jie, C. Wu, Y. Yu [et al.] // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, Iss. 7, N. 075602. – 6 p. – DOI 10.1088/0957-4484/20/7/075602.

211. **Jin, T.** Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides / T. Jin, T. Yamaguchi, K. Tanabe // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, Iss. 20. – P. 4794–4796. – DOI 10.1021/j100411a017.

212. **Jin, X.** Functionalization of halloysite nanotubes by enlargement and layer-by-layer assembly for controlled release of the fungicide iodopropynyl butylcarbamate / X. Jin, R. Zhang, M. Su [et al.] // *RSC Adv.* – 2019. – V.9, Iss. 72. – P. 42062–42070. – DOI 10.1039/c9ra07593c.

213. **Kang, Y.** Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors / Y. Kang, F. Yu, L. Zhang [et al.] // *Solid State Ion.* – 2021. – V. 360, N. 115544. – 22 p. – DOI 10.1016/j.ssi.2020.115544.

214. **Kasuga, T.** Formation of titanium oxide nanotube / T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson [et al.] // *Langmuir.* – 1998. – V. 14, Iss. 12. – P. 3160–3163. – DOI 10.1021/la9713816.

215. **Kato, K.** Effective encapsulation of laccase in an aluminium silicate nanotube hydrogel / K. Kato, K. Inukai, K. Fujikura, T. Kasuga // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38, Iss. 8. – P. 3591–3599. – DOI 10.1039/C4NJ00080C.

216. **Kesavan, J. K.** Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation / J. K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti [et al.] // *J. of CO₂ Util.* – 2018. – V. 23. – P. 200–211. – DOI 10.1016/j.jcou.2017.11.015.

217. **Kianfar, E.** Recent advances in synthesis, properties, and applications of vanadium oxide nanotube / E. Kianfar // *Microchem. J.* – 2019. – V. 145. – P. 966–978. – DOI 10.1016/j.microc.2018.12.008.

218. **Kis, A.** Mechanical properties of mesoscopic objects : Thèse N. 2876 pour l'obtention du grade de docteur ès sciences / András Kis ; École Polytechnique Fédérale de Lausanne. – Lausanne, 2003. – 158 p.

219. **Khrapova, E. K.** Thermal behavior of Mg–Ni-phyllsilicate nanoscrolls and performance of the resulting composites in hexene-1 and acetone hydrogenation / E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, E. A. Straumal [et al.] // *ChemNanoMat.* – 2021. – V. 7, Iss. 3. – P. 257–269. – DOI 10.1002/cnma.202000573.

220. **Konda, S. S. M.** Computational Insights into the Role of Metal and Acid Sites in Bifunctional Metal/Zeolite Catalysts: A Case Study of Acetone Hydrogenation to 2-Propanol and Subsequent Dehydration to Propene / S. S. M. Konda, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6, Iss. 1. – P. 123–133. – DOI 10.1021/acscatal.5b01686.

221. **Konduri, S.** Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes / S. Konduri, S. Mukherjee, S. Nair // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74, Iss. 3, N. 033401. – 4 p. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.033401.

222. **Konduri, S.** Controlling Nanotube Dimensions: Correlation between Composition, Diameter, and Internal Energy of Single-Walled Mixed Oxide Nanotubes / S. Konduri, S. Mukherjee, S. Nair // *ACS Nano.* – 2007. – V. 1, Iss. 5. – P. 393–402. – DOI 10.1021/nn700104e.

223. **Korytkova, E. N.** Influence of iron on the kinetics of formation of chrysotile nanotubes of composition (Mg, Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ under hydrothermal conditions / E. N. Korytkova, L. N. Pivovarova, V. V. Gusarov // *Geochem. Int.* – 2007. – V. 45, N. 8. – P. 825–831. – DOI 10.1134/S0016702907080083.

224. **Koyama, T.** Structure and properties of graphitized carbon fiber / T. Koyama, M. Endo, Y. Hishiyama // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1974. – V. 13, N. 12. – P. 1933–1939. – DOI 10.1143/JJAP.13.1933.

225. **Koza, J. A.** Deposition of β -Co(OH)₂ Films by Electrochemical Reduction of Tris(ethylenediamine)cobalt(III) in Alkaline Solution / J. A. Koza, C. M. Hull, Y.-C. Liu, J. A. Switzer // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, Iss. 9. – P. 1922–1926. – DOI 10.1021/cm400579k.

226. **Krasilin, A. A.** Magnetic properties of synthetic Ni₃Si₂O₅(OH)₄ nanotubes / A. A. Krasilin, A. S. Semenova, D. G. Kellerman [et al.] // *EPL.* – 2016. – V. 113, Iss. 4, N. 47006. – 5 p. – DOI 10.1209/0295-5075/113/47006.

227. **Krasilin, A. A.** Morphology vs. chemical composition of single Ni-doped hydrosilicate nanoscroll / A. A. Krasilin, A. M. Suprun, E. V. Ubyivovk, V. V. Gusarov // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 171. – P. 68–71. – DOI 10.1016/j.matlet.2016.01.152.

228. **Krasilin, A. A.** Comparative Energy Modeling of Multiwalled Mg₃Si₂O₅(OH)₄ and Ni₃Si₂O₅(OH)₄ Nanoscroll Growth / A. A. Krasilin, V. N. Nevedomsky, V. V. Gusarov // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121, Iss. 22. – P. 12495–12502. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b03785.

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

230. **Krasilin, A. A.** On an adsorption/photocatalytic performance of nanotubular Mg₃Si₂O₅(OH)₄/TiO₂ composite / A. A. Krasilin, I. S. Bodalyov, A. A. Malkov [et al.] // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – V. 9, Iss. 3. – P. 410–416. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416.

231. **Krasilin, A. A.** Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and peccoraite nanoscrolls / A. A. Krasilin, D. P. Danilovich, E. B. Yudina [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2019. – V. 173. – P. 1–11. – DOI 10.1016/j.clay.2019.03.007.

232. **Krasilin, A. A.** Cation Redistribution along the Spiral of Ni-Doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study / A. A. Krasilin, E. K. Khrapova, A. Nominé [et al.] // *ChemPhysChem.* – 2019. – V. 20, Iss. 5. – P. 719–726. – DOI 10.1002/cphc.201801144.

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

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

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

236. **Krasilin, A. A.** Surface Tension and Shear Strain Contributions to the Mechanical Behavior of Individual Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscrolls / A. A. Krasilin, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova [et al.] // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2021. – V. 38, Iss. 12, N. 2100153. – 13 p. – DOI 10.1002/ppsc.202100153.

237. **Krasilin, A. A.** Thermal Treatment Impact on the Mechanical Properties of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanoscrolls / A. A. Krasilin, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova [et al.] // *Materials.* – 2022. – V. 15, Iss. 24, N. 9023. – 14 p. – DOI 10.3390/ma15249023.

238. **Kreizman, R.** Core-shell $\text{PbI}_2@WS_2$ inorganic nanotubes from capillary wetting / R. Kreizman, S. Y. Hong, J. Sloan [et al.] // *Angew. Chem.* – 2009. – V. 121, Iss. 7. – P. 1256-1259. – DOI 10.1002/ange.200803447.

239. **Krstanović, I.** Crystal structure of single-layer lizardite / I. Krstanović // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 1968. – V. 126, Iss. 1–6. – P. 163–169. – DOI 10.1524/zkri.1968.126.16.163.

240. **Kuroda, Y.** One-step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls / Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda // *Langmuir.* – 2011. – V. 27, Iss. 5. – P. 2028–2035. – DOI 10.1021/la1047134.

241. **L'vov, B. V.** The mechanism and kinetics of NiO reduction by hydrogen / B. V. L'vov, A. K. Galwey // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – V. 110, Iss. 2. – P. 601–610. – DOI 10.1007/s10973-011-2000-0.

242. **Lacks, D. J.** Crystal-structure calculations with distorted ions / D. J. Lacks, R. G. Gordon // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, Iss. 5. – P. 2889–2908. – DOI 10.1103/PhysRevB.48.2889.

243. **Lafay, R.** Nucleation and growth of chrysotile nanotubes in $\text{H}_2\text{SiO}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaOH}$ medium at 90 to 300 °C / R. Lafay, G. Montes-Hernandez, E. Janots [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19, Iss. 17. – P. 5417–5424. – DOI 10.1002/chem.201204105.

244. **Lafay, R.** Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements / R. Lafay, G. Montes-Hernandez, E. Janots [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 183. – P. 81–90. – DOI 10.1016/j.micromeso.2013.08.032.

245. **Lafay, R.** Dissolution-precipitation and self-assembly of serpentine nanoparticles preceding chrysotile formation: Insights into the structure of proto-serpentine / R. Lafay, A. Fernandez-Martinez, G. Montes-Hernandez [et al.] // *Am. Mineral.* – 2016. – V. 101, N. 12. – P. 2666–2676. – DOI 10.2138/am-2016-5772.

246. **Langford, J. I.** The breadth and shape of instrumental line profiles in high-resolution powder diffraction / J. I. Langford, R. J. Cernik, D. Louër // *J. Appl. Crystallogr.* – 1991. – V. 24, Iss. 5. – P. 913–919. – DOI 10.1107/S0021889891004375.

247. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40, Iss. 9. – P. 1361–1403. – DOI 10.1021/ja02242a004.

248. **Lawrence, J. G.** Elastic properties and morphology of individual carbon nanofibers / J. G. Lawrence, L. M. Berkan, A. Nadarajah // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2, Iss. 6. – P. 1230–1236. – DOI 10.1021/nn7004427.

249. **Le Bail, A.** Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – V. 23, Iss. 3. – P. 447–452. – DOI 10.1016/0025-5408(88)90019-0.

250. **Lecouvet, B.** Elastic modulus of halloysite nanotubes / B. Lecouvet, J. Horion, C. D'Haese [et al.] // *Nanotechnology.* – 2013. – V. 24, Iss. 10, N. 105704. – 8 p. – DOI 10.1088/0957-4484/24/10/105704.

251. **Lee, S. U.** Origin of the Strain Energy Minimum in Imogolite Nanotubes / S. U. Lee, Y. C. Choi, S. G. Youm [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, Iss. 13. – P. 5226–5231. – DOI 10.1021/jp108629z.

252. **Lee, W.** Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization / W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch // *Nature materials*. – 2006. – V. 5. – P. 741–747. – DOI 10.1038/nmat1717.

253. **Levard, C.** Synthesis of Ge-imogolite: influence of the hydrolysis ratio on the structure of the nanotubes / C. Levard, A. Masion, J. Rose [et al.] // *Phys. chem. chem. phys.* – 2011. – V. 13, Iss. 32. – P. 14516–14522. – DOI 10.1039/C1CP20346K.

254. **Levin, A.** Structure refinement, microstrains and crystallite sizes of Mg-Ni-phyllsilicate nanoscroll powders / A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.* – 2022. – V. 55, Iss. 3. – P. 484–502. – DOI 10.1107/S1600576722003594.

255. **Levin, A. A.** Program *RietESD* for Correction of Estimated Standard Deviations Obtained in Rietveld-Refinement Programs [препринт] / A. A. Levin. – 2022. – 21 p. – DOI 10.13140/RG.2.2.10562.04800.

256. **Levin, A. A.** Program *SizeCr* for Calculation of the Microstructure Parameters from X-ray Diffraction Data [препринт] / A. A. Levin. – 2022. – 14 p. – DOI 10.13140/RG.2.2.15922.89280.

257. **Li, X.** Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process / X. Li, Q. Liu, H. Cheng [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 444. – P. 74–80. – DOI 10.1016/j.jcis.2014.12.039.

258. **Liao, D. L.** Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants / D. L. Liao, G. S. Wu, B. Q. Liao // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2009. – V. 348, Iss. 1–3. – P. 270–275. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2009.07.036.

259. **Likhacheva, A. Yu.** In situ observation of chrysotile decomposition in the presence of NaCl-bearing aqueous fluid up to 5 GPa and 400 °C / A. Yu. Likhacheva, S. V. Goryainov, S. V. Rashchenko [et al.] // *Mineral. Petrol.* – 2021. – V. 115. – P. 213–222. – DOI 10.1007/s00710-020-00731-x.

260. **Liou, K.-H.** Relationships among the structural topology, bond strength, and mechanical properties of single-walled aluminosilicate nanotubes / K.-H. Liou, N.-T. Tsou, D.-Y. Kang // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7, Iss. 39. – P. 16222–16229. – DOI 10.1039/C5NR03365A.

261. **Liou, K.-H.** Defective Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes: Structural Stability and Mechanical Properties / K.-H. Liou, D.-Y. Kang // *ChemNanoMat*. – 2016. – V. 2, Iss. 3. – P. 189–195. – DOI 10.1002/cnma.201500185.

262. **Liu, M.** Functionalized halloysite nanotube by chitosan grafting for drug delivery of curcumin to achieve enhanced anticancer efficacy / M. Liu, Y. Chang, J. Yang [et al.] // *J. Mater. Chem. B.* – 2016. – V. 4, Iss. 13. – P. 2253–2263. – DOI 10.1039/C5TB02725J.

263. **Liu, Z.** Single crystalline magnetite nanotubes / Z. Liu, D. Zhang, S. Han [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, Iss. 1. – P. 6–7. – DOI 10.1021/ja0445239.

264. **Lo Dico, G.** Microemulsion Encapsulated into Halloysite Nanotubes and their Applications for Cleaning of a Marble Surface / G. Lo Dico, F. Semilia, S. Milioto [et al.] // *Appl. Sci.* – 2018. – V. 8, Iss. 9, N. 1455. – 10 p. – DOI 10.3390/app8091455.

265. **López-Salinas, E.** Synthesis and catalytic activity of chrysotile-type magnesium silicate nanotubes using various silicate sources / E. López-Salinas, J. A. Toledo-Antonio, M. E. Manríquez [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – V. 274. – P. 176–182. – DOI 10.1016/j.micromeso.2018.07.041.

266. **Lourenço, M. P.** Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Chrysotile Nanotube Models / M. P. Lourenço, C. de Oliveira, A. F. Oliveira [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 9405–9411. – DOI 10.1021/jp301048p.

267. **Lu, H. B.** Zn-assisted synthesis and photoluminescence properties of MgO nanotubes / H. B. Lu, L. Liao, H. Li [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, Iss. 28. – P. 10273–10277. – DOI 10.1021/jp0725432.

268. **Luo, W.** Preparation and characterization of porous sponge-like Pd@Pt nanotubes with high catalytic activity for ethanol oxidation / W. Luo, H. Zhou, C. Fu [et al.] // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 173. – P. 43–46. – DOI 10.1016/j.matlet.2016.03.012.

269. **Lvov, Y.** Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds / Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 28, Iss. 6. – P. 1227–1250. – DOI 10.1002/adma.201502341.

270. **MacKenzie, K. J. D.** Thermal reactions of chrysotile revisited: A ^{29}Si and ^{25}Mg MAS NMR study / K. J. D. MacKenzie, R. H. Meinhold // *Am. Mineral.* – 1994. – V. 79, N. 1–2. – P. 43–50.

271. **Mahmoudi, R.** The active corrosion performance of silane coating treated by praseodymium encapsulated with halloysite nanotubes / R. Mahmoudi, P. Kardar, A. M. Arabi [et al.] // *Prog. Org. Coat.* – 2020. – V. 138, N. 105404. – 13 p. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2019.105404.

272. **Maillet, P.** Evidence of double-walled Al-Ge imogolite-like nanotubes. A cryo-TEM and SAXS investigation / P. Maillet, C. Levard, E. Larquet [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 1208–1209. – DOI 10.1021/ja908707a.

273. **Maillet, P.** Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an experimental and modeling approach / P. Maillet, C. Levard, O. Spalla [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, Iss. 7. – P. 2682–2689. – DOI 10.1039/c0cp01851a.

274. **Maleki, A.** Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal / A. Maleki, U. Hamesadeghi, H. Daraei [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 313. – P. 826–835. – DOI 10.1016/j.cej.2016.10.058.

275. **Malliakas, C. D.** Inorganic single wall nanotubes of $\text{SbPS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) with tunable band gap / C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, Iss. 20. – P. 6538–6539. – DOI 10.1021/ja057943m.

276. **Mansir N.** Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review / N. Mansir, Y. H. Taufiq-Yap, U. Rashid, I. M. Lokman // *Energy Convers. Manag.* – 2017. – V. 141. – P. 171–182. – DOI: 10.1016/J.ENCONMAN.2016.07.037.

277. **Marczewski, M.** Acidity of sulfated oxides: Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 . Application of test reactions / M. Marczewski, A. Jakubiak, H. Marczewska [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6, Iss. 9. – P. 2513–2522. – DOI 10.1039/B400625A.

278. **Mardhiah, H. H.** A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils / H. H. Mardhiah, H. C. Ong, H. H. Masjuki [et al.] // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – V. 67. – P. 1225–1236. – DOI 10.1016/J.RSER.2016.09.036.

279. **Masuda, H.** Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina / H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71, Iss. 19. – P. 2770–2772. – DOI 10.1063/1.120128.

280. **Maunder, C.** Structure and microstructure of hexagonal $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{RuO}_9$ by electron diffraction and microscopy / C. Maunder, J. Etheridge, N. Wright, H. J. Whitfield // *Acta Crystallogr. B.* – 2005. – V. B61. – P. 154–159. – DOI 10.1107/S0108768105001667.

281. **McDonald, A.** Hydrothermal preparation of nanotubular particles of a 1:1 nickel phyllosilicate / A. McDonald, B. Scott, G. Villemure // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 120, Iss. 3. – P. 263–266. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.013>.

282. **Mellini, M.** The crystal structure of Mg end-member lizardite-1T forming polyhedral spheres from the Lizard, Cornwall / M. Mellini, G. Cressey, F. J. Wicks, B. A. Cressey // *Mineral. Mag.* – 2010. – V. 74, Iss. 2. – P. 277–284. – DOI [10.1180/minmag.2010.074.2.277](https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.2.277).

283. **Monash, P.** Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature / P. Monash, G. Pugazhenthii // *Adsorption.* – 2009. – V. 15, Iss. 4. – P. 390–405. – DOI [10.1007/s10450-009-9156-y](https://doi.org/10.1007/s10450-009-9156-y).

284. **Mukherjee, S.** Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions / S. Mukherjee, V. M. Bartlow, S. Nair // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, Iss. 20. – P. 4900–4909. – DOI [10.1021/cm0505852](https://doi.org/10.1021/cm0505852).

285. **Muraza, O.** Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research / O. Muraza // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54, Iss. 3. – P. 781–789. – DOI [10.1021/ie5041226](https://doi.org/10.1021/ie5041226).

286. **Nagai, T.** Variation of hydrogen bonded O...O distances in goethite at high pressure / T. Nagai, H. Kagi, T. Yamanaka // *Am. Mineral.* – 2003. – V. 88, N. 10. – P. 1423–1427. – DOI [10.2138/am-2003-1005](https://doi.org/10.2138/am-2003-1005).

287. **Napolskii, K. S.** Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: synthesis and investigation / K. S. Napolskii, A. A. Eliseev, N. V. Yesin [et al.] // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* – 2007. – V. 37, Iss. 1–2. – P. 178–183. – DOI [10.1016/j.physe.2006.08.018](https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.08.018).

288. **Napolskii, K. S.** Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium / K. S. Napolskii, I. V. Roslyakov, A. Yu. Romanchuk [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, Iss. 24. – P. 11922–11926. – DOI [10.1039/C2JM31710A](https://doi.org/10.1039/C2JM31710A).

289. **Narasimharao, K.** Effect of Si precursor on structural and catalytic properties of nanosize magnesium silicates / K. Narasimharao, T. T. Ali, S. Bawaked, S. Basahel // *Appl. Catal. A.* – 2014. – V. 488. – P. 208–218. – DOI [10.1016/j.apcata.2014.09.050](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.050).

290. **Naumenko, E. A.** Clay nanotube-biopolymer composite scaffolds for tissue engineering / E. A. Naumenko, I. D. Guryanov, R. Yendluri [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – P. 7257–7271. – DOI 10.1039/C6NR00641H.

291. **Nečas, D.** Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // *Cent. Eur. J. Phys.* – 2012. – V. 10, Iss. 1. – P. 181–188. – DOI 10.2478/s11534-011-0096-2.

292. **Ni, J.** Superior sodium storage in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotube arrays through surface engineering / J. Ni, S. Fu, C. Wu [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – V. 6, Iss. 11, N. 1502568. – 8 p. – DOI 10.1002/aenm.201502568.

293. **Nicholas, C. P.** Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals / C. P. Nicholas // *Appl. Catal. A*. – 2017. – V. 543. – P. 82–97. – DOI 10.1016/J.APCATA.2017.06.011.

294. **Nitta, Y.** Preparation of uniformly dispersed nickel/silica catalysts from synthetic nickel-chrysotile / Y. Nitta, M. Kawabe, L. Sun [et al.] // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 53, Iss. 1. – P. 15–28. – DOI 10.1016/S0166-9834(00)80006-8.

295. **Nitta, Y.** Selective Hydrogenation of $\alpha\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Cobalt-Silica Catalysts Obtained from Cobalt Chrysotile / Y. Nitta, K. Ueno, T. Imanaka // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 56, Iss. 1. – P. 9–22. – DOI 10.1016/S0166-9834(00)80155-4.

296. **Oberlin, A.** High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers / A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama // *Carbon*. – 1976. – V. 14, Iss. 2. – P. 133–135.

297. **Ohashi, F.** Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage / F. Ohashi, S. Tomura, K. Akaku [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 1799–1801. – DOI 10.1023/B:JMISC.0000016188.04444.36.

298. **Olson, B. G.** Aggregation of synthetic chrysotile nanotubes in the bulk and in solution probed by nitrogen adsorption and viscosity measurements / B. G. Olson, J. J. Decker, S. Nazarenko [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112, Iss. 33. – P. 12943–12950. – DOI 10.1021/jp801522q.

299. **Ookawa, M.** Synthesis and Characterization of Fe-Imogolite as an Oxidation Catalyst : In *Clay Minerals in Nature—Their Characterization, Modification and Application* / M. Ookawa / M. Valaskova, G. S. Martynková, G.S. Eds. – London : InTech, 2012. – P. 239–258. – ISBN 978-953-51-0738-5.

300. **Ordejon, P.** Self-Consistent Order- N Density-Functional Calculations for Very Large Systems / P. Ordejon, E. Artacho, J. M. Soler // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, Iss. 16. – P. R10 441–R10 444. – DOI 10.1103/PhysRevB.53.R10441.

301. **Paineau, E.** Imogolite Nanotubes: A Flexible Nanoplatfrom with Multipurpose Applications / E. Paineau // *Appl. Sci.* – 2018. – V. 8, Iss. 10, N. 1921. – 21 p. – DOI 10.3390/app8101921.

302. **Palacios-Padros, A.** Growth of ordered anodic SnO₂ nanochannel layers and their use for H₂ gas sensing / A. Palacios-Padros, M. Altomare, A. Tighineanu [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2, Iss. 4. – P. 915–920. – DOI: 10.1039/c3ta13704j.

303. **Panchakarla, L. S.** Atomic structural studies on thin single-crystalline misfit-layered nanotubes of TbS-CrS₂ / L. S. Panchakarla, L. Lajaunie, R. Tenne, R. Arenal // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, Iss. 29. – P. 15600–15607. – DOI 10.1021/acs.jpcc.5b05811.

304. **Patel, S.** Sustained Release of Antibacterial Agents from Doped Halloysite Nanotubes / S. Patel, U. Jammalamadaka, L. Sun [et al.] // *Bioeng.* – 2015. – V. 3, Iss. 1, N. 1. – 14 p. – DOI 10.3390/bioengineering3010001.

305. **Patterson, A. L.** The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination / A. L. Patterson // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56, Iss. 10. – P. 978–982. – DOI 10.1103/PhysRev.56.978.

306. **Parfitt, R. L.** Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes / R. L. Parfitt // *Clay Miner.* – 2009. – V. 44, Iss. 1. – P. 135–155. – DOI 10.1180/claymin.2009.044.1.135.

307. **Park, J. C.** Synthesis of Co/SiO₂ hybrid nanocatalyst via twisted Co₃Si₂O₅(OH)₄ nanosheets for high-temperature Fischer–Tropsch reaction / J. C. Park, S. W. Kang, J.-C. Kim [et al.] // *Nano Res.* – 2017. – V. 10. – P. 1044–1055. – DOI 10.1007/s12274-016-1364-7.

308. **Parravano, G.** The Reduction of Nickel Oxide by Hydrogen / G. Parravano // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74, Iss. 5. – P. 1194–1198. – DOI 10.1021/ja01125a016.

309. **Pauling, L.** The structure of the chlorites / L. Pauling // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1930. – V. 16, Iss. 9. – P. 578–582.

310. **Peng, Q.** Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads / Q. Peng, M. Liu, J. Zheng, C. Zhou // *Microporous*

Mesoporous Mater. – 2015. – V. 201. – P. 190–201. – DOI 10.1016/j.micromeso.2014.09.003.

311. **Perbost, R.** Influence of Cation Size on the Curvature of Serpentine Minerals: HRTEM-AEM Study and Elastic Theory / R. Perbost, M. Amouric, J. Olives // *Clays Clay Miner.* – 2003. – V. 51. – P. 430–438. – DOI 10.1346/CCMN.2003.0510409.

312. **Philip, A.** Gold nanoparticle-decorated halloysite nanotubes—Selective catalysts for benzyl alcohol oxidation / A. Philip, J. Lihavainen, M. Keinänen, T. T. Pakkanen // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 143. – P. 80–88. – DOI 10.1016/j.clay.2017.03.015.

313. **Piperno, S.** Characterization of Geoinspired and Synthetic Chrysotile Nanotubes by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy / S. Piperno, I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17, Iss. 16. – P. 3332–3338. – DOI 10.1002/adfm.200700278.

314. **Plazinski, W.** Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity / W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski // *Adsorption.* – 2013. – V. 19. – P. 1055–1064. – DOI 10.1007/s10450-013-9529-0.

315. **Poli, E.** The potential of imogolite nanotubes as (co-)photocatalysts: a linear-scaling density functional theory study / E. Poli, J. D. Elliott, L. E. Ratcliff [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – V. 28, N. 074003. – 17 p. – DOI 10.1088/0953-8984/28/7/074003.

316. **Poli, E.** The Role of Cation-Vacancies for the Electronic and Optical Properties of Aluminosilicate Imogolite Nanotubes: A Non-local, Linear-Response TDDFT Study / E. Poli, J. D. Elliott, S. K. Chulkov [et al.] // *Front. Chem.* – 2019. – V. 7. – P. 1–17. – DOI 10.3389/fchem.2019.00210.

317. **Polyakov, A. Yu.** Nanocomposites based on tubular and onion nanostructures of molybdenum and tungsten disulfides: inorganic design, functional properties and applications / A. Yu. Polyakov, A. Zak, R. Tenne [et al.] // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 83, Iss. 13. – P. 251–271. – DOI 10.1070/RCR4798.

318. **Popov, A. G.** Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts / A. G. Popov, V. S. Pavlov, I. I. Ivanova // *J. Catal.* – 2016. – V. 335. – P. 155–164. – DOI 10.1016/J.JCAT.2015.12.008.

319. **Popov, I. S.** Imogolite: Curvature-Induced Hospitality for Trivalent Dopants / I. S. Popov, A. N. Enyashin // *Phys. Status Solidi B*. – 2021. – V. 258, Iss. 10, N. 2100188. – 9 p. – DOI 10.1002/pssb.202100188.

320. **Prinz, V. Ya.** Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays / V. Ya. Prinz, V. A. Seleznev, A. K. Gutakovskiy [et al.] // *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures*. – 2000. – V. 6, Iss. 1–4. – P. 828–831. – DOI 10.1016/S1386-9477(99)00249-0.

321. **Prinz, V. Ya.** A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices / V. Ya. Prinz // *Microelectron. Eng.* – 2003. – V. 69, Iss. 2–4. – P. 466–475. – DOI 10.1016/S0167-9317(03)00336-8.

322. **Prinz, V. Ya.** Terahertz metamaterials and systems based on rolled-up 3D elements: designs, technological approaches, and properties / V. Ya. Prinz, E. V. Naumova, S. V. Golod [et al.] // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7, N. 43334. – 15 p. – DOI 10.1038/srep43334.

323. **Prishchenko, D. A.** Molecular dynamics of the halloysite nanotubes / D. A. Prishchenko, E. V. Zenkov, V. V. Mazurenko [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20, Iss. 8. – P. 5841–5849. – DOI 10.1039/C7CP06575B.

324. **Qiu, H.** Critical review in adsorption kinetic models / H. Qiu, L. Lv, B.-C. Pan [et al.] // *J. Zhejiang Univ. Sci. A*. – 2009. – V. 10. – P. 716–724. – DOI 10.1631/jzus.A0820524.

325. **Qu, S.** Preparation of silicate nanotubes and its application for electrochemical sensing of clozapine / S. Qu, S. Pei, S. Zhang, P. Song // *Mater. Lett.* – 2013. – V. 102–103. – P. 56–58. – DOI 10.1016/j.matlet.2013.03.108.

326. **Radovsky, G.** Nanotubes from the misfit layered compounds MS-TaS₂, where M = Pb, Sn, Sb, or Bi: synthesis and study of their structure / G. Radovsky, R. Popovitz-Biro, R. Tenne // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26, Iss. 12. – P. 3757–3770. – DOI 10.1021/cm501316g.

327. **Radovsky, G.** Tubular structures from the LnS-TaS₂ (Ln = La, Ce, Nd, Ho, Er) and LaSe-TaSe₂ misfit layered compounds / G. Radovsky, R. Popovitz-Biro, T. Lorenz [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 4, Iss. 1. – P. 89–98. – DOI 10.1039/C5TC02983J.

328. **Rall, J. D.** The nature of the magnetism in quasi-2D layered α -Ni(OH)₂ / J. D. Rall, M. S. Seehra // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, Iss. 7, N. 076002. – 8 p. – DOI 10.1088/0953-8984/24/7/076002.

329. **Ramesh, T. N.** Classification of stacking faults and their stepwise elimination during the disorder \rightarrow order transformation of nickel hydroxide / T. N. Ramesh, P. V. Kamath, C. Shivakumara // *Acta Crystallogr. B.* – 2006. – V. B62. – P. 530–536. – DOI 10.1107/S0108768106013188.

330. **Rao, C. N. R.** Synthesis of inorganic nanotubes / C. N. R. Rao, A. Govindaraj // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, Iss. 42. – P. 4208–4233. – DOI 10.1002/adma.200803720.

331. **Rehani, B. R.** Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles / B. R. Rehani, P. B. Joshi, K. N. Lad, A. Pratap // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* – 2006. – V. 44. – P. 157–161.

332. **Remškar, M.** Inorganic nanotubes / M. Remškar // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16, Iss. 17. – P. 1497–1504. – DOI 10.1002/adma.200306428.

333. **Rietveld, H. M.** Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // *Acta Crystallogr.* – 1967. – V. 22. – P. 151–152. – DOI 10.1107/S0365110X67000234.

334. **Rodrigues, A. E.** What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? / A. E. Rodrigues, C. M. Silva // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 306. – P. 1138–1142. – DOI 10.1016/j.cej.2016.08.055.

335. **Roveri, N.** Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes / N. Roveri, G. Falini, E. Foresti [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2006. – V. 21, Iss. 11. – P. 2711–2725. – DOI 10.1557/jmr.2006.0359.

336. **Rubio, A.** Theory of graphitic boron nitride nanotubes / A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, Iss. 7. – P. 5081–5084. – DOI 10.1103/PhysRevB.49.5081.

337. **Rudzinski, W.** Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics / W. Rudzinski, W. Plazinski // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, Iss. 41. – P. 15100–15110. – DOI 10.1021/jp073249c.

338. **Rusakov, V. S.** Mössbauer Spectroscopy of Locally Inhomogeneous Systems / V. S. Rusakov, K. K. Kadyrzhanov // *Hyperfine Interact.* – 2005. – V. 164. – P. 87–97. – DOI 10.1007/s10751-006-9236-2.

339. **Saalfeld, H.** Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ / H. Saalfeld, M. Wedde // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 1974. – V. 139, Iss. 1–6. – P. 129–135. – DOI 10.1524/zkri.1974.139.16.129.

340. **Sadjadi, S.** Pd supported on magnetic carbon coated halloysite as hydrogenation catalyst: Study of the contribution of carbon layer and magnetization to the catalytic activity / S. Sadjadi, G. Lazzara, M. M. Heravi, G. Cavallaro // *Appl. Clay Sci.* – 2019. – V. 182, N. 105299. – 14 p. – DOI 10.1016/j.clay.2019.105299.

341. **Saki, H.** Halloysite nanotubes as adsorptive material for phosphate removal from aqueous solution / H. Saki, E. Alemayehu, J. Schomburg, B. Lennartz // *Water.* – 2019. – V. 11, Iss. 2, N. 203 – 10 p. – DOI 10.3390/w11020203.

342. **Santos, A. C.** Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold / A. C. Santos, C. Ferreira, F. Veiga [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 257. – P. 58–70. – DOI 10.1016/j.cis.2018.05.007.

343. **Sarvaramini, A.** Mössbauer Spectroscopy and Catalytic Reaction Studies of Chrysotile-Catalyzed Steam Reforming of Benzene / A. Sarvaramini, F. Larachi // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, Iss. 14. – P. 6841–6848. – DOI 10.1021/jp2005309.

344. **Sarvaramini, A.** Catalytic oxygenless steam cracking of syngas-containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals / A. Sarvaramini, F. Larachi // *Fuel.* – 2012. – V. 97. – P. 741–750. – DOI 10.1016/j.fuel.2012.02.039.

345. **Savin, A. V.** Scroll configurations of carbon nanoribbons / A. V. Savin, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, Iss. 3, N. 035412. – 12 p. – DOI 10.1103/PhysRevB.92.035412.

346. **Savin, A. V.** Graphene nanoribbon winding around carbon nanotube / A. V. Savin, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev, E. G. Soboleva // *Comput. Mater. Sci.* – 2017. – V. 135. – P. 99–108. – DOI 10.1016/j.commatsci.2017.03.047.

347. **Serra, M.** An overview of the recent advances in inorganic nanotubes / M. Serra, R. Arenal, R. Tenne // *Nanoscale.* – 2019. – V. 11, Iss. 17. – P. 8073–8090. – DOI 10.1039/C9NR01880H.

348. **Shafia, E.** Al/Fe isomorphous substitution versus Fe₂O₃ clusters formation in Fe-doped aluminosilicate nanotubes (imogolite) / E. Shafia, S. Esposito, M. Manzoli [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2015. – V. 17, Iss. 8, N. 336. – 14 p. – DOI 10.1007/s11051-015-3130-2.

349. **Shafia, E.** Isomorphous substitution of aluminium by iron into single-walled aluminosilicate nanotubes: A physico-chemical insight into the structural and adsorption properties of Fe-doped imogolite / E. Shafia, S. Esposito, M. Armandi [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 224. – P. 229–238. – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.11.044.

350. **Shannon, R. D.** Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // *Acta Crystallogr. B.* – 1969. – V. 25. – P. 925–946. – DOI 10.1107/S0567740869003220.

351. **Sharma, D. K.** A review on ZnO: Fundamental properties and applications / D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, V. Kumar // *Mater. Today Proc.* – 2022. – V. 49, Iss. 8. – P. 3028–3045. – DOI 10.1016/j.matpr.2020.10.238.

352. **Shchipalov, Yu. K.** Surface Energy of Crystalline and Vitreous Silica / Yu. K. Shchipalov // *Glass Ceram.* – 2000. – V. 57. – P. 374–377. – DOI 10.1023/A:1010900903019.

353. **Shirin, N. A.** Thermal Modification of Porous Oxide Films Obtained by Anodizing of Aluminum–Magnesium Alloy / N. A. Shirin, I. V. Roslyakov, M. V. Berekchiian [et al.] // *Inorg. Mater. Nanomater.* – 2022. – V. 67. – P. 926–933. – DOI 10.1134/S0036023622060262.

354. **Shu, Z.** Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: Controllable preparation and their dye adsorption applications / Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – V. 112–113. – P. 17–24. – DOI 10.1016/j.clay.2015.04.014.

355. **Shu, Z.** Preparation of halloysite-derived mesoporous silica nanotube with enlarged specific surface area for enhanced dye adsorption / Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – V. 132–133. – P. 114–121. – DOI 10.1016/j.clay.2016.05.024.

356. **Simovski, C. R.** Wire metamaterials: physics and applications / C. R. Simovski, P. A. Belov, A. V. Atrashchenko, Yu. S. Kivshar // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, Iss. 31. – P. 4229–4248. – DOI 10.1002/adma.201200931.

357. **Singh, B.** Experimental transformation of kaolinite to halloysite / B. Singh, I. D. R. Mackinnon // *Clays Clay Miner.* – 1996. – V. 44, Iss. 6. – P. 825–834. – DOI 10.1346/CCMN.1996.0440614.

358. **Singh, B.** Why Does Halloysite Roll?—A New Model / B. Singh // *Clays Clay Miner.* – 1996. – V. 44. – P. 191–196. – DOI 10.1346/CCMN.1996.0440204.

359. **Sinha, S.** Why do nanocrystals of 2D materials form nanotubes and why is that important? / S. S. Sinha, M. B. Sreedhara, R. Tenne // *Nano Today.* – 2021. – V. 37, N. 101060. – 4 p. – DOI 10.1016/j.nantod.2020.101060.

360. **Sips, R.** On the Structure of a Catalyst Surface / R. Sips // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. 16, Iss. 5. – P. 490–495. – DOI 10.1063/1.1746922.

361. **Sivaiah, M. V.** Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane / M. V. Sivaiah, S. Petit, M. F. Beaufort [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 140. – P. 69–80. – DOI 10.1016/J.MICROMESO.2010.09.015.

362. **Skuland, T.** Synthetic hydrosilicate nanotubes induce low pro-inflammatory and cytotoxic responses compared to natural chrysotile in lung cell cultures / T. Skuland, T. Maslennikova, M. Låg [et al.] // *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* – 2020 – V. 126, Iss. 4. – P. 374–388. – DOI 10.1111/bcpt.13341.

363. **Smith, G. S.** The crystal structure of quartz-like GeO_2 / G. S. Smith, P. B. Isaacs // *Acta Crystallogr.* – 1964. – V. 17. – P. 842–846. – DOI 10.1107/S0365110X64002262.

364. **Sohn, J. R.** Acidic Properties of Ferric Sulfate Supported on Zirconia and Catalytic Activities for Acid Catalysis / J. R. Sohn, E. H. Park // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2000. – V. 6, N. 5. – P. 312–317.

365. **Sohn, J. R.** Recent advances in solid superacids / J. R. Sohn // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2004. – V. 10, N. 1. – P. 1–15.

366. **Solano, E.** Neutron and X-ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route / E. Solano, C. Frontera, T. Puig [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – V. 47. – P. 414–420. – DOI 10.1107/S1600576713032895.

367. **Sousa, C. T.** Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2014. – V. 1, Iss. 3, N. 031102. – 22 p. – DOI 10.1063/1.4893546.

368. **Sprynskyy, M.** Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes / M. Sprynskyy, J. Niedojadło, B. Buszewski // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2011. – V. 72, Iss. 9. – P. 1015–1026. – DOI 10.1016/j.jpcs.2011.05.013.

369. **Stan, G.** Diameter-Dependent Radial and Tangential Elastic Moduli of ZnO Nanowires / G. Stan, C. V. Ciobanu, P. M. Parthangal, R. F. Cook // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7, Iss. 12. – P. 3691–3697. – DOI 10.1021/nl071986e.

370. **Stavitskaya, A.** Antimicrobial Applications of Clay Nanotube-Based Composites / A. Stavitskaya, S. Batasheva, V. Vinokurov [et al.] // *Nanomaterials.* – 2019. – V. 9, Iss. 5, N. 708. – 20 p. – DOI 10.3390/nano9050708.

371. **Stavitskaya, A.** Ruthenium-Loaded Halloysite Nanotubes as Mesocatalysts for Fischer–Tropsch Synthesis / A. Stavitskaya, K. Mazurova, M. Kotelev [et al.] // *Molecules.* – 2020. – V. 25, Iss. 8, N. 1764. – 11 p. – DOI 10.3390/molecules25081764.

372. **Stokes, A. R.** The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I / A. R. Stokes, A. J. C. Wilson // *Proc. Phys. Soc.* – 1944. – V. 56, N. 3. – P. 174–181. – DOI 10.1088/0959-5309/56/3/303.

373. **Stolovas, D.** Nanotubes from the Misfit Compound Alloy $\text{LaS-Nb}_x\text{Ta}_{(1-x)}\text{S}_2$ / D. Stolovas, M. Serra, R. Popovitz-Biro [et al.] // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30, Iss. 24. – P. 8829–8842. – DOI 10.1021/acs.chemmater.8b03632.

374. **Sun, P.** Hydrothermal synthesis of mesoporous $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ microspheres as high-performance adsorbents for dye removal / P. Sun, L. Xu, J. Li [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 334. – P. 377–388. – DOI 10.1016/j.cej.2017.09.120.

375. **Szczepanik, B.** Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review / B. Szczepanik // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 141. – P. 227–239. – DOI 10.1016/J.CLAY.2017.02.029.

376. **Tasker, P. W.** The Structure and Properties of the Stepped Surfaces of MgO and NiO / P. W. Tasker, D. M. Duffy // *Surf. Sci.* – 1984. – V. 137, Iss. 1. – P. 91–102. – DOI 10.1016/0039-6028(84)90678-2.

377. **Tenne, R.** Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes // *Nature*. – 1992. – V. 360. – P. 444-446. – DOI 10.1038/360444a0.

378. **Tenne, R.** Advances in the synthesis of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles / R. Tenne // *Angew. Chem.* – 2003. – V. 42, Iss. 42. – P. 5124–5132. – DOI 10.1002/anie.200301651.

379. **Tenne, R.** Inorganic nanotubes / R. Tenne, C. N. R. Rao // *Philos. Trans. Royal Soc. A.* – 2004. – V. 362, Iss. 1823. – P. 2099–2125. – DOI 10.1098/rsta.2004.1431.

380. **Terlan, B.** Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB_2 Nanoparticles / B. Terlan, A. A. Levin, F. Börrnert [et al.] // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27, Iss. 14. – P. 5106–5115. – DOI 10.1021/acs.chemmater.5b01856.

381. **Therese, H. A.** VS_2 nanotubes containing organic-amine templates from the NT-VO_x precursors and reversible copper intercalation in NT-VS_2 / H. A. Therese, F. Rucker, A. Reiber [et al.] // *Angew. Chem.* – 2004. – V. 44, Iss. 2. – P. 262–265. – DOI 10.1002/anie.200461326.

382. **Therese, H. A.** Facile large scale synthesis of WS_2 nanotubes from WO_3 nanorods prepared by a hydrothermal route / H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel // *Solid state Sci.* – 2005. – V. 7, Iss. 1. – P. 67–72. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.006.

383. **Thill, A.** How the Diameter and Structure of $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{OH}$ Imogolite Nanotubes Are Controlled by an Adhesion versus Curvature Competition / A. Thill, B. Guiose, M. Bacia-Verloop [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, Iss. 51. – P. 26841–26849. – DOI 10.1021/jp310547k.

384. **Thill, A.** Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes / A. Thill, P. Maillet, B. Guiose [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, Iss. 8. – P. 3780–3786. DOI 10.1021/ja209756j.

385. **Thill, A.** A mechanism for the sphere/tube shape transition of nanoparticles with an imogolite local structure (imogolite and allophane) / A. Thill, P. Picot, L. Belloni // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 141. – P. 308–315. – DOI 10.1016/j.clay.2017.03.011.

386. **Thompson, P.** Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃ / P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings // *J. Appl. Crystallogr.* – 1987. – V. 20. – P. 79–83. – DOI 10.1107/S0021889887087090.

387. **Tolman, R. C.** The Effect of Droplet Size on Surface Tension / R. C. Tolman // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 17, N. 3. – P. 333–337. – DOI 10.1063/1.1747247.

388. **Tolstoy, V. P.** Synthesis of birnessite structure layers at the solution-air interface and the formation of microtubules from them / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // *Langmuir.* – 2014. – V. 30, Iss. 28. – P. 8366–8372. – DOI 10.1021/la501204k.

389. **Trofimova, E. Yu.** Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / E. Yu. Trofimova, D. A. Kurdyukov, S. A. Yakovlev [et al.] // *Nanotechnology.* – 2013. – V. 24, Iss. 15, N. 155601. – 11 p. – DOI 10.1088/0957-4484/24/15/155601.

390. **Tucker, M. G.** A detailed structural characterization of quartz on heating through the α – β phase transition / M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove // *Mineral. Mag.* – 2001. – V. 65, Iss. 4. – P. 489–507.

391. **Valeeva, A. A.** Influence of calcination on photocatalytic properties of non-stoichiometric titanium dioxide nanotubes / A. A. Valeeva, I. B. Dorosheva, E. A. Kozlova [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2019. – V. 796. – P.293–299. – DOI 10.1016/j.jallcom.2019.04.342.

392. **Valentim, I. B.** Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile / I. B. Valentim, I. Joeques // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2006. – V. 290, Iss. 1–3. – P. 106–111. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2006.05.009.

393. **Vaughn, A. E.** Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy of Surface Hydroxyls on Nickel Phyllosilicate Nanoscrolls / A. E. Vaughn, A. Montenegro, E. S. Howard [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – V. 12, Iss. 42. – P. 10366–10371. – DOI 10.1021/acs.jpcclett.1c02731.

394. **Vimonses, V.** Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials / V. Vimonses, S. Lei, B. Jin [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 148, Iss. 2–3. – P. 354–364. – DOI 10.1016/j.cej.2008.09.009.

395. **Vinokurov, V.** Halloysite nanotube-based cobalt mesocatalysts for hydrogen production from sodium borohydride / V. Vinokurov, A. Stavitskaya, A. Glotov [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 268. – P. 182–189. – DOI 10.1016/j.jssc.2018.08.042.

396. **Vitillo, J. G.** Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: From leaves to synthetic nanostructured materials / J. G. Vitillo // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, Iss. 46. – P. 36192–36239. – DOI 10.1039/C5RA02835C.

397. **Vokhmintsev, A. S.** Thermally stimulated luminescence of oxygen-deficient zirconia nanotubes / A. S. Vokhmintsev, I. A. Petrenyov, R. V. Kamalov [et al.] // *J. Lumin.* – 2022. – V. 252, N. 119412. – 6 p. – DOI 10.1016/j.jlumin.2022.119412.

398. **Vrublevsky, I. A.** The sorption of water molecules in the pores of anodic alumina films during aluminum anodizing in oxalic acid / I. A. Vrublevsky, K. V. Chernyakova, E. N. Muratova [et al.] // *AIP Conf. Proc.* – 2021. – V. 2388, Iss. 1, N. 020039. – DOI 10.1063/5.0069433.

399. **Wang, A.** Preparation and formation mechanism of fast-growing ZrO₂ nanotubes and slow-growing TiO₂ nanotubes / A. Wang, C. Li, L. Jiang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2022. – V. 48, Iss. 19, Part A. – P. 27703–27711. – DOI 10.1016/j.ceramint.2022.06.069.

400. **Weck, P. F.** Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory / P. F. Weck, E. Kim, C. F. Jové-Colón // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, Iss. 28. – P. 12550–12560. – DOI 10.1039/C5DT00590F.

401. **Wendler, K.** Estimating the Hydrogen Bond Energy / K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, B. Kirchner // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114, Iss. 35. – P. 9529–9536. – DOI 10.1021/jp103470e.

402. **Wesołowski, M.** Thermal decomposition of talc: A review / M. Wesołowski // *Thermochim. Acta.* – 1984. – V. 78, Iss. 1–3. – P. 395–421. – DOI 10.1016/0040-6031(84)87165-8.

403. **Wicks, F. J.** A reappraisal of the structures of the serpentine minerals / F. J. Wicks, E. J. W. Whittaker // *Can. Mineral.* – 1975. – V. 13, Iss. 3. – P. 227–243.

404. **Wilczak, A.** Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead (II) on activated carbon / A. Wilczak, T. M. Keinath // *Water Environ. Res.* – 1993. – V. 65, Iss. 3. – P. 238–244. – DOI 10.2175/WER.65.3.7.

405. **White, R. D.** Spontaneous scrolling of kaolinite nanosheets into halloysite nanotubes in an aqueous suspension in the presence of GeO₂ / R. D. White, D. V. Bavykin, F. C. Walsh // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, Iss. 15. – P. 8824–8833. – DOI 10.1021/jp300068t.

406. **White, R. D.** Morphological control of synthetic $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes in an alkaline hydrothermal environment / R.D. White, D.V. Bavykin, F.C. Walsh // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1, Iss. 3. – P. 548–556. – DOI 10.1039/C2TA00257D.

407. **Whittaker, E. J. W.** The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture / E. J. W. Whittaker // *Acta Crystallogr.* – 1957. – V. 10. – P. 149–156. – DOI 10.1107/S0365110X57000511.

408. **Witsuthammakul, A.** Selective hydrodeoxygenation of bio-oil derived products: ketones to olefins / A. Witsuthammakul, T. Sooknoi // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – V. 5, Iss. 7. – P. 3639–3648. – DOI 10.1039/C5CY00367A.

409. **Wu, Y.** Gas barrier behavior of polyimide films filled with synthetic chrysotile nanotubes / Y. Wu, V. E. Yudin, J. U. Otaigbe [et al.] // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2013. – V. 51, Iss. 15. – P. 1184–1193. – DOI 10.1002/polb.23317.

410. **Xu, J.** The preparation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under solvothermal conditions / J. Xu, X. Li, W. Zhou [et al.] // *J. Porous Mater.* – 2006. – V. 13, Iss. 3-4. – P. 275–279. – DOI 10.1007/s10934-006-8016-3.

411. **Yah, W. O.** Imogolite Reinforced Nanocomposites: Multifaceted Green Materials / W. O. Yah, K. Yamamoto, N. Jiravanichanun [et al.] // *Materials.* – 2010. – V. 3, Iss. 3. – P. 1709–1745. – DOI 10.3390/ma3031709.

412. **Yang, H.** Growth mechanism of synthetic imogolite nanotubes / H. Yang, C. Wang, Z. Su // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, Iss. 13. – P. 4484–4488. – DOI 10.1021/cm8001546.

413. **Yang, Q.** Synthesis of MgO nanotube bundles / Q. Yang, J. Sha, L. Wang [et al.] // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15, Iss. 8. – P. 1004–1008. – DOI 10.1088/0957-4484/15/8/025.

414. **Yang, W.** Single-walled carbon nanotubes prepared in small $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and CoAPO-5 molecular sieves by low-temperature hydrocracking / W. Yang, W. Sun, S. Zhao, X. Yin // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 219. – P. 87–92. – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.06.036.

415. **Yang, X.** Formation of single carbon chain bridging two SWCNTs via tensile deformation of nanobud junction / X. Yang, Y. Huang, L. Wang [et al.] // *Mater. Des.* – 2016. – V. 97. – P. 86–92. – DOI 10.1016/j.matdes.2016.02.061.

416. **Yang, Y.** $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries / Y. Yang, Q. Liang, J. Li [et al.] // *Nano Res.* – 2011. – V. 4. – P. 882–890. – DOI 10.1007/s12274-011-0144-7.
417. **Yu, S.** Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution / S. Yu, L. Zhai, Y. Wang [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2015. – V. 3, Iss. 2. – P. 752–762. – DOI 10.1016/j.jece.2015.03.023.
418. **Yuan, P.** Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects / P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – V. 112–113. – P. 75–93. – DOI 10.1016/j.clay.2015.05.001.
419. **Yucelen, G. I.** Shaping single-walled metal oxide nanotubes from precursors of controlled curvature / G. I. Yucelen, D.-Y. Kang, R. C. Guerrero-Ferreira [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12, Iss. 2. – P. 827–832. – DOI 10.1021/nl203880z.
420. **Yucelen, G. I.** A generalized kinetic model for the formation and growth of single-walled metal oxide nanotubes / G. I. Yucelen, D.-Y. Kang, I. Schmidt-Krey [et al.] // *Chem. Eng. Sci.* – 2013. – V. 90. – P. 200–212. – DOI 10.1016/j.ces.2012.12.025.
421. **Yudin, V. E.** New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties / V. E. Yudin, S. Gladchenko, J. U. Otaigbe [et al.] // *Polymer.* – 2007. – V. 48, Iss. 5. – P. 1306–1315. – DOI 10.1016/j.polymer.2007.01.012.
422. **Yudin, V. E.** Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites / V. E. Yudin, J. U. Otaigbe, V. M. Svetlichnyi [et al.] // *EXPRESS Polymer Lett.* – 2008. – V.2, Iss. 7. – P. 485–493. – DOI 10.3144/expresspolymlett.2008.58.
423. **Yuh-Shan, H.** Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions / H. Yuh-Shan // *Scientometrics.* – 2004. – V. 59, Iss. 1. – P. 171–177. – DOI 10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf.
424. **Yuwono, V. M.** Peptide amphiphile nanofibers template and catalyze silica nanotube formation / V. M. Yuwono, J. D. Hartgerink // *Langmuir.* – 2007. – V. 23, Iss. 9. – P. 5033–5038. – DOI 10.1021/la0629835.
425. **Zahidah, K. A.** Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review / K. A. Zahidah, S. Kakooei, M. C. Ismail, P. B. Raja // *Prog. Org. Coat.* – 2017. – V. 111. – P. 175–185. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2017.05.018.

426. **Zhang, A. B.** Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite / A. B. Zhang, L. Pan, H. Y. Zhang [et al.] // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – V. 396. – P. 182–188. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2011.12.067.

427. **Zhang, C.** Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO₂: Enhanced Metal–Support Interaction and Catalytic Stability / C. Zhang H. Yue, Z. Huang [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1, Iss. 1. – P. 161–173. – DOI 10.1021/sc300081q.

428. **Zhang, C.** Sintering-resistant Ni-based reforming catalysts obtained via the nanoconfinement effect / C. Zhang, W. Zhu, S. Li [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, Iss. 82. –P. 9383–9385. – DOI 10.1039/c3cc43895c.

429. **Zhang, H. L.** Analysis on Crystal Structure of 7Å-Halloysite / H. L. Zhang, X. R. Lei, C. J. Yan [et al.] // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – V. 415–417. – P. 2206–2214. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.2206.

430. **Zhang, S.** Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes / S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, Iss. 25, N. 256103. – 4 p. – DOI 10.1103/PhysRevLett.91.256103.

431. **Zhang, X.** Application of MnO_x/HNTs catalysts in low-temperature NO reduction with NH₃ / X. Zhang, P. Wang, X. Wu [et al.] // *Catal. Commun.* – 2016. – V. 83. – P. 18–21. – DOI 10.1016/j.catcom.2016.05.003.

432. **Zsirka, B.** Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces / B. Zsirka, E. Horváth, Z. Járvas [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – V. 124-125. – P. 54–61. – DOI 10.1016/j.clay.2016.01.035.

Приложение А
(обязательное)

Координаты атомов в гидросиликатах
(Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила

Таблица А.1 – Координаты атомов в гидросиликатах (Mg_{1-x}Ni_x)₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила

Атом	x_a	y_b	z_c	p_o	B_{iso}^{over} (Å)	Образец
Ni1/Mg1	0,8922(9)	0,2021(6)	0,2349(4)	0/1,00(1)	0,30(6)	00NMS
	0,8903(10)	0,2033(5)	0,2341(3)	0,21(1)/0,79(1) ^b	0,10(4)	33NMS
	0,8910(10)	0,2040(7)	0,2350(4)	0,42(1)/0,58(1) ^b	0,10(3)	50NMS
	0,8916(17)	0,2043(8)	0,2354(6)	0,63(1)/0,37(1) ^b	0,10(3)	67NMS
	0,8912(10)	0,2044(6)	0,2356(3)	1,00(1)/0	0,10(2)	100NMS
Ni2/Mg2	0,3738(10)	0,3761(7)	0,2354(5)	0/1,00(1)	0,30(6)	00NMS
	0,3700(12)	0,3748(6)	0,2294(4)	0,25(1)/0,75(1) ^b	0,10(4)	33NMS
	0,3687(13)	0,3758(7)	0,2315(5)	0,52(1)/0,48(1) ^b	0,10(3)	50NMS
	0,3662(19)	0,3737(7)	0,2333(6)	0,57(1)/0,43(1) ^b	0,10(3)	67NMS
	0,3653(11)	0,3753(6)	0,2326(4)	1,00(1)/0	0,10(2)	100NMS
Ni3/Mg3	0,8859(9)	0,5253(8)	0,2229(5)	0/1,00(1)	0,30(6)	00NMS
	0,8859(11)	0,5255(7)	0,2227(3)	0,36(1)/0,64(1) ^b	0,10(4)	33NMS
	0,8863(13)	0,5256(6)	0,2229(4)	0,60(1)/0,40(1) ^b	0,10(3)	50NMS
	0,8818(23)	0,5257(9)	0,2236(7)	0,56(1)/0,44(1) ^b	0,10(3)	67NMS
	0,8852(14)	0,5257(6)	0,2238(5)	1,00(1)/0	0,10(2)	100NMS
Si1	0,0210(18)	0,3649(8)	0,0402(4)	1	1,65(7)	00NMS
	0,0345(17)	0,3643(7)	0,0402(3)	1	1,47(9)	33NMS
	0,0341(15)	0,3644(9)	0,0398(4)	1	0,62(7)	50NMS
	0,0348(26)	0,3641(9)	0,0391(5)	1	0,15(9)	67NMS
	0,0339(12)	0,3631(10)	0,0389(5)	1	0,84(9)	100NMS
Si2	0,5145(17)	0,5338(4)	0,0391(4)	1	1,65(7)	00NMS
	0,5117(19)	0,5357(4)	0,0391(3)	1	1,47(9)	33NMS
	0,5091(15)	0,5360(7)	0,0386(4)	1	0,62(7)	50NMS
	0,5210(32)	0,5317(8)	0,0386(5)	1	0,15(9)	67NMS
	0,5212(13)	0,5381(9)	0,0383(5)	1	0,84(9)	100NMS

Продолжение таблицы А.1

Атом	x_a	y_b	z_c	p_o	B_{iso}^{over} (Å)	Образец
O1	0,0691(14)	0,1956(10)	0,9976(9)	1	1,51(8)	00NMS
	0,0661(16)	0,1944(9)	0,9983(6)	1	1,89(9)	33NMS
	0,0612(34)	0,1935(13)	0,9946(10)	1	2,70(9)	50NMS
	0,0039(33)	0,1987(22)	0,9881(15)	1	3,45(10)	67NMS
	0,9760(36)	0,2037(16)	0,9856(12)	1	3,65(10)	100NMS
O2	0,2407(21)	0,4739(12)	0,9989(9)	1	1,51(8)	00NMS
	0,2412(19)	0,4797(10)	0,9950(6)	1	1,89(9)	33NMS
	0,2428(27)	0,4790(17)	0,9933(11)	1	2,70(9)	50NMS
	0,2404(40)	0,4782(35)	0,9912(16)	1	3,45(10)	67NMS
	0,2408(28)	0,4785(19)	0,9909(18)	1	3,65(10)	100NMS
O3	0,7410(20)	0,4229(12)	0,0034(9)	1	1,51(8)	00NMS
	0,7442(17)	0,4241(10)	0,0085(5)	1	1,89(9)	33NMS
	0,7414(30)	0,4276(14)	0,0049(8)	1	2,70(9)	50NMS
	0,7399(36)	0,4190(23)	0,0025(16)	1	3,45(10)	67NMS
	0,7448(39)	0,4266(14)	0,0055(12)	1	3,65(10)	100NMS
O4	0,0400(20)	0,3640(21)	0,1564(9)	1	1,51(8)	00NMS
	0,0271(21)	0,3582(15)	0,1558(7)	1	1,89(9)	33NMS
	0,0268(22)	0,3574(21)	0,1561(8)	1	2,70(9)	50NMS
	0,0267(40)	0,3572(26)	0,1562(13)	1	3,45(10)	67NMS
	0,0265(21)	0,3576(30)	0,1562(11)	1	3,65(10)	100NMS
O5	0,5334(20)	0,5380(11)	0,1553(9)	1	1,51(8)	00NMS
	0,5373(23)	0,5396(9)	0,1540(8)	1	1,89(9)	33NMS
	0,5394(22)	0,5373(23)	0,1552(10)	1	2,70(9)	50NMS
	0,5408(41)	0,5356(27)	0,1557(13)	1	3,45(10)	67NMS
	0,5373(21)	0,5380(30)	0,1553(11)	1	3,65(10)	100NMS
O6 ^c	0,7377(23)	0,3697(15)	0,2865(7)	1	1,51(8)	00NMS
	0,7394(19)	0,3702(12)	0,2864(4)	1	1,89(9)	33NMS
	0,7401(26)	0,3700(18)	0,2861(6)	1	2,70(9)	50NMS
	0,7402(43)	0,3700(24)	0,2870(9)	1	3,45(10)	67NMS
	0,7403(24)	0,3701(24)	0,2870(9)	1	3,65(10)	100NMS
O7 ^c	0,2255(30)	0,2024(22)	0,2877(7)	1	1,51(8)	00NMS
	0,2264(23)	0,1888(15)	0,2920(4)	1	1,89(9)	33NMS
	0,2257(30)	0,1860(19)	0,2881(6)	1	2,70(9)	50NMS
	0,2369(36)	0,1809(29)	0,2870(9)	1	3,45(10)	67NMS
	0,2388(26)	0,2038(30)	0,2853(9)	1	3,65(10)	100NMS

Продолжение таблицы А.1

Атом	x_a	y_b	z_c	p_o	B_{iso}^{over} (Å)	Образец
O8 ^c	0,5313(19)	0,2028(16)	0,1831(7)	1	1,51(8)	00NMS
	0,5313(21)	0,2026(14)	0,1833(5)	1	1,89(9)	33NMS
	0,5308(20)	0,2022(21)	0,1835(8)	1	2,70(9)	50NMS
	0,5303(33)	0,2013(28)	0,1850(13)	1	3,45(10)	67NMS
	0,5291(20)	0,2051(31)	0,1892(11)	1	3,65(10)	100NMS
O9 ^c	0,1978(18)	0,5349(18)	0,2979(7)	1	1,51(8)	00NMS
	0,1967(17)	0,5346(14)	0,2989(4)	1	1,89(9)	33NMS
	0,1959(24)	0,5341(22)	0,2999(6)	1	2,70(9)	50NMS
	0,1957(31)	0,5332(29)	0,2978(7)	1	3,45(10)	67NMS
	0,2130(24)	0,5538(19)	0,3006(8)	1	3,65(10)	100NMS

Приложение Б (справочное)

Детали определения механических свойств гидросиликатных наносвитков

Б.1 Моделирование механических свойств методом DFT

Полученные в результате уточнения в подразделе 3.1 элементарные ячейки $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила, а также ячейка сепиолита с COD ID 9015793 использовались для теоретического расчёта модулей Юнга и модулей сдвига методом DFT (без учёта кривизны).

Квантово-химические расчёты проводились в зонном варианте с использованием теории DFT, как имплементировано в программном продукте SIESTA 4.0 [162, 300]. Обменно-корреляционный потенциал описывался в приближении обобщённого градиента по схеме Пердюю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE). Влияние остовных электронов описывались с использованием метода эффективного остовного псевдопотенциала типа Трулье-Мартинса. Для описания валентных оболочек Mg, Si и N использовался базис эффективных одноэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций (сингл-дзета базис), а для атомов O базис двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций (дабл-дзета базис). Набор k -точек генерировался по методу Монкхорста-Пака с радиусом обрезания 15 Å. Сетка для численного интегрирования в реальном пространстве строилась с обрезанием по энергии 300 Ry. Все расчёты проводились с одновременной релаксацией атомных позиций и, если требовалось, параметров решётки с критериями сходимости, соответствующим максимальной погрешности 0,1 ГПа для каждого компонента тензора напряжений Коши и максимальной погрешности сил на атомах 0,05 эВ/Å. Элементарная ячейка хризотила содержала 72 атома в стехиометрии $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Элементарная ячейка сепиолита содержала 152 атома и имела номинальную стехиометрию $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: в расчёт не принимались молекулы воды с плохо определяемыми экспериментально координатами атомов O и заселённостью позиций менее 0,5. Модуль Юнга Y_{DFT} рассчитывался с использованием выражения:

$$Y_{\text{DFT}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E_s}{\partial \delta^2} \right)_{\delta=0}, \quad (\text{Б.1})$$

здесь V – равновесный объём элементарной ячейки.

Модуль сдвига G_{DFT} рассчитывался с использованием общего выражения:

$$G_{\text{DFT}} = \left[\frac{1}{\Delta x} \left(\frac{\partial E_s}{\partial \Delta x} \right) \right] \frac{l_c}{A_c}, \quad (\text{Б.2})$$

где Δx – смещение;

A_c – площадь элементарной ячейки, на которую действовала сила;

l_c – начальная длина элементарной ячейки, ортогональная к направлению сдвига.

Б.2 Ввод корректирующего фактора в модель учёта поверхностного натяжения

Аналитические профили деформации зажатой $Z_{\text{CB}}(y)$ и опёртой $Z_{\text{SB}}(y)$ балок, в соответствии с [40]:

$$\begin{aligned} Z_{\text{CB}}(y) &= 4 \frac{\delta_{\text{max}}}{l^3} y^2 (3l - 4y), \\ Z_{\text{SB}}(y) &= \frac{\delta_{\text{max}}}{l^3} y (3l^2 - 4y^2), \end{aligned} \quad (\text{Б.3})$$

где y – координата профиля деформации;

δ_{max} – деформация по центру балки;

l – длина пролёта (соответствует экспериментальной величине l_{svt}).

Линейная комбинация профилей деформации в случае смешанных условий закрепления [81]:

$$\begin{aligned} Z(y) &= C_{\lambda_1} Z_{\text{CB}}(y) + C_{\lambda_2} Z_{\text{SB}}(y), \\ C_{\lambda_1} &= \frac{2 + \lambda_\chi}{(1 + 2\lambda_\chi)(2 + 3\lambda_\chi)}, \\ C_{\lambda_2} &= \frac{6\lambda_\chi(1 + \lambda_\chi)}{(1 + 2\lambda_\chi)(2 + 3\lambda_\chi)}, \\ C_{\lambda_1} + C_{\lambda_2} &= 1. \end{aligned} \quad (\text{Б.4})$$

Изменение длины пролёта в результате изгиба:

$$\Delta l = \int_0^l \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)^2} - 1 \right) dy \cong \int_0^l \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)^2 dy = \int_0^{l/2} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)^2 dy. \quad (\text{Б.5})$$

Подстановка в уравнение (Б.5) профиля (Б.4) даёт:

$$\Delta l \cong \int_0^{l/2} \left[C_{\lambda_1}^2 \left(\frac{\partial Z_{CB}}{\partial y} \right)^2 + 2C_{\lambda_1} C_{\lambda_2} \frac{\partial Z_{CB}}{\partial y} \frac{\partial Z_{SB}}{\partial y} + C_{\lambda_1}^2 \left(\frac{\partial Z_{SB}}{\partial y} \right)^2 \right] dy. \quad (\text{Б.6})$$

После подстановке профилей (Б.3) и интегрирования:

$$\begin{aligned} \int_0^{l/2} \left(\frac{\partial Z_{CB}}{\partial y} \right)^2 dy &= \frac{12\delta_{\max}^2}{5l}, \\ \int_0^{l/2} 2 \frac{\partial Z_{CB}}{\partial y} \frac{\partial Z_{SB}}{\partial y} dy &= \frac{21\delta_{\max}^2}{5l}, \\ \int_0^{l/2} \left(\frac{\partial Z_{SB}}{\partial y} \right)^2 dy &= \frac{12\delta_{\max}^2}{5l}, \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

$$\Delta l \cong \frac{12\delta_{\max}^2}{5l} \left(1 - 3\lambda_{\chi} \frac{\lambda_{\chi}^2 + 3\lambda_{\chi} + 2}{2(6\lambda_{\chi}^2 + 7\lambda_{\chi} + 2)^2} \right) = \frac{12\delta_{\max}^2}{5l} \varphi(\lambda).$$

Общее изменение площади поверхности при изгибе стержня может быть описано с помощью коэффициента Пуассона:

$$\Delta S_{\delta} = \pi(D\Delta l + l\Delta D) = \pi D \Delta l (1 - \mu) = \frac{12\pi D}{5l} \varphi(\lambda) (1 - \mu) \delta_{\max}^2. \quad (\text{Б.8})$$

По аналогии с работой [133] дополнительная изгибная жёсткость, связанная со вкладом поверхностного натяжения:

$$k_{\gamma} = \frac{24}{5} \varphi(\lambda) \gamma_t (1 - \mu) \frac{\pi D}{l}. \quad (\text{Б.9})$$

Таким образом, изгибная жёсткость, наблюдаемая в АСМ эксперименте, представляет собой сумму изгибных жёсткостей объёмной части материала (k_b) и поверхностного слоя:

$$k_{s,\min} = k_b + k_{\gamma} = \frac{3\pi Y_{\gamma} D^4}{l^3} + \frac{24}{5} \varphi(\lambda) \gamma_t (1 - \mu) \frac{\pi D}{l} = \frac{3\pi Y_{\text{cor}} D^4}{\Phi(\lambda) l^3}. \quad (\text{Б.10})$$

Искомая форма выражения (Б.10) для линеаризации экспериментальных данных после преобразования выглядит следующим образом:

$$\frac{5l}{24\pi\varphi(\lambda)D} k_{s,\min} = Y_{\gamma} \frac{5D^3}{8\varphi(\lambda)\Phi(\lambda)l^2} + \gamma_t (1 - \mu). \quad (\text{Б.11})$$

Приложение В
(справочное)

Детали интерпретации МСМ изображений

Сдвиг по фазе колеблющегося кантилевера пропорционален производной по координате z от величины F_z (z -компонента силы, действующей на кантилевер) [51]:

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k_c} \frac{\partial F_z}{\partial z}, \quad (\text{В.1})$$

где Q – добротность колебаний кантилевера;

k_c – жёсткость кантилевера.

Простой способ описания взаимодействия зонда с намагниченным образцом – диполь-дипольное приближение. В этом случае острие зонда рассматривается как диполь с намагниченностью \vec{m}_p , образец разбивается на малые объёмы, каждый из которых обладает намагниченностью \vec{m}_s^j (рисунок В.1).

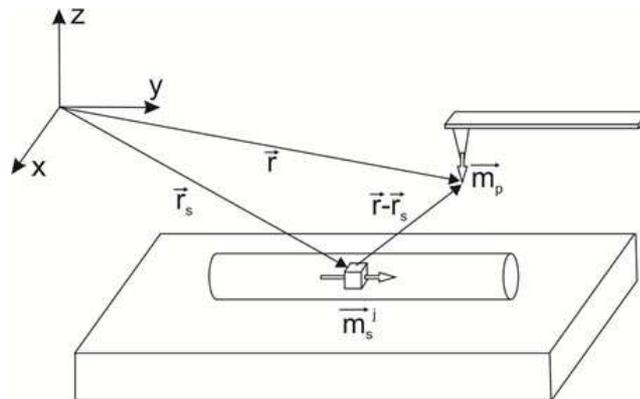


Рисунок В.1 – Взаимодействие зонда с образцом в дипольном приближении

Производная по z от z -компонента силы имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial z} F_z(\vec{r}) = \sum_j \vec{m}_p \frac{\partial^2}{\partial z^2} H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j), \quad (\text{В.2})$$

Магнитное поле j -го диполя образца в точке кончика зонда равно [39]:

$$H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j) = \frac{3(z - z_s^j)(\vec{m}_s^j \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s^j))}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^5} - \frac{m_{sz}^j}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^3}. \quad (\text{В.3})$$

Программа была написана на Python (3.9) с использованием библиотеки NumPy. Дифференцирование проводилось методом конечных разностей с

использованием двух сеток с постоянным шагом: для намагниченного наносвитка и для поверхности, по которой движется зонд над наносвитком (рисунок В.2). На свитке шаги сетки по направлениям x , y , z составляли dx , dy , $dz = 10$, 100 и 5 нм, соответственно. На окружающей его поверхности шаги по x и y – dx_p , $dy_p = 10$ и 100 нм, соответственно.

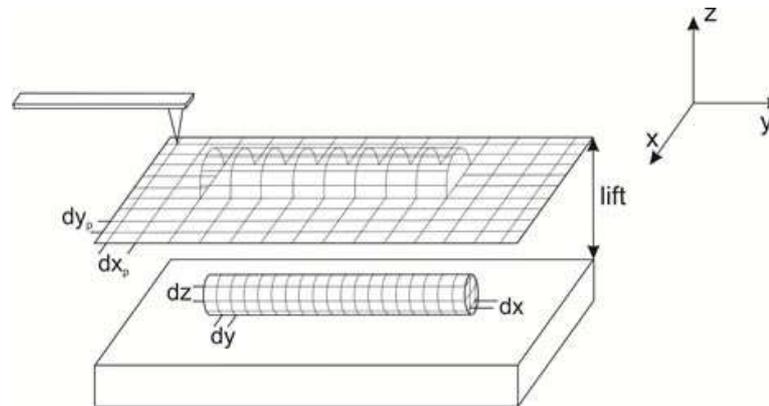


Рисунок В.2 – Схематическое изображение сеток для наносвитка и поверхности, узлы которых используются для моделирования МСМ изображений