

На правах рукописи

Красилин Андрей Алексеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОСИЛИКАТНЫХ
НАНОСВИТКОВ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния
02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2016

Работа выполнена в лаборатории новых неорганических материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», Санкт-Петербург

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович

Официальные оппоненты:

Ремпель Андрей Андреевич – доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук», заведующий лабораторией «Нестехиометрических соединений»

Гуткин Михаил Юрьевич – доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем машиноведения Российской академии наук», главный научный сотрудник лаборатории «Механики наноматериалов и теории дефектов»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «19» января 2017 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук» по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», www.ioffe.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.ф.-м.н. Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время широкий класс нанотубуленов включает в себя различные по строению и составу химические соединения, от простых металлов до сложных оксидов и органических веществ. Особенности формы, электронные, сорбционные, механические и прочие свойства с начала 90-х гг. XX века обуславливают растущий интерес к нанотубулярным частицам как к эффективным катализаторам, капсулам и нанореакторам, темплатам, упрочняющим элементам композиционных материалов и компонентам современной электроники, в том числе наноэлектромеханических устройств.

Благодаря широкой распространённости в природе и возможности контролируемого синтеза нанотубулярные гидросиликаты являются важными представителями указанного класса. Возможность их самопроизвольного сворачивания в свиток обуславливается составной структурой гидросиликатного слоя. Несмотря на то, что многими коллективами проводились исследования морфологии нанотубулярных гидросиликатов, не было дано удовлетворительных объяснений морфологическим особенностям этих наночастиц. Разработанный в данной работе подход предлагает согласующееся с экспериментальными данными энергетическое описание формирования и роста слоистых тубулярных гидросиликатов. По результатам проведённого моделирования можно судить о возможности образования тубулярного гидросиликата переменного состава, что является важным этапом на пути создания теоретической и экспериментальной базы для конструирования слоистых гидросиликатных соединений с заданными свойствами и морфологией.

Помимо теоретической проблематики, актуальным представляется развитие методов синтеза слоистых гидросиликатов различного строения и состава, в том числе определения роли параметров гидротермального процесса, состава и строения исходных композиций, а также исследование свойств синтетических нанотубуленов, важных с точки зрения создания новых композиционных материалов на их основе.

Цель работы

Цель настоящей работы – создание научной основы синтеза гидросиликатных наносвитков, используемых при конструировании новых наноматериалов на их основе.

Основные задачи исследования

1. Разработка теоретического описания процесса формирования наносвитков путём сворачивания плоского слоя.
2. Экспериментальное исследование влияния состава и строения исходной композиции, а также параметров гидротермальной обработки на процессы формирования и роста наносвитков.
3. Определение свойств гидросиликатных наносвитков, важных для их применения в составе композиционных материалов.

Научная новизна

Проведено энергетическое моделирование сворачивание наносвитка конечных размеров. Определена равновесная форма сечения наносвитка при радиальном росте. Показано влияние химического состава и строения исходной композиции на морфологический состав гидросиликатных наносвитков. Обнаружено и обосновано изменение общего и локального химического состава многослойного наносвитка с изменением кривизны его слоёв. Для случая изоморфного замещения катионов магния и кремния на катионы железа (III) определены области сохранения нанотубулярной формы и однофазности системы. Впервые определены механические и магнитные характеристики наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Теоретическое и практическое значение работы

Теоретические результаты работы имеют фундаментальное значение для поиска новых тубулярных гидросиликатных соединений. Модель обладает достаточной общностью, чтобы применять её и за рамками класса слоистых гидросиликатов. Экспериментальные результаты работы расширяют представления о процессах формирования и роста гидросиликатных наносвитков, а также о влиянии параметров синтеза на морфологию образующихся гидросиликатных наносвитков. Полученная в ходе выполнения работы информация о сорбционных, механических и магнитных свойствах, а также о морфологических особенностях гидросиликатных наносвитков является базисной для создания новых композиционных материалов с заданными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная энергетическая модель сворачивания плоской бислоистой пластины в многостенный свиток за счёт размерного несоответствия между подслоями, различия их поверхностных энергий, а также энергии взаимодействия между бислоями позволяет определять равновесные значения внутреннего и внешнего диаметров гидросиликатных наносвитков. Для случая нанотубулярного гидросиликата со структурой хризотила эти значения составляют около 6 и 25 нм, соответственно.

2. Установление Mg-O-Si-химической связи между реагентами, формируемой на этапе осаждения $Mg(OH)_2$ в водной дисперсии наночастиц аморфного SiO_2 , приводит к повышению скорости и понижению температуры на 100-150 °С гидротермального синтеза наносвитков со структурой хризотила.
3. Изоморфное замещение катионов в структуре $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ является фактором, позволяющим управлять морфологией продуктов гидротермального синтеза, а также их сорбционными, магнитными и механическими свойствами.
4. Локальная концентрация изоморфных катионов в наносвитке меняется от внутренних витков к его периферии и является функцией кривизны свёрнутого в свиток бислоя.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международных научных конференциях: International conference on the applications of the Mössbauer effect (Opatija, Croatia, 2013); XII international conference on nanostructured materials “NANO-2014” (Moscow, Russia, 2014); IX International Conference of young scientists on chemistry “Mendeleev-2015” (St. Petersburg, Russia, 2015); 12th multinational congress on microscopy (Eger, Hungary, 2015); 10-й всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015).

Результаты работы опубликованы в 10 статьях в зарубежных и российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, общим объёмом 53 стр., доля автора – 42 стр.; в 11 тезисах докладов четырёх международных конференций и семи российских конференций, доля автора – 80 %.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 170 страницах машинописного текста, иллюстрирована 56 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 476 наименований. Работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, методы исследования, результаты и их обсуждение), заключения и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель исследования и основные положения, выносимые на защиту, кратко обозначены основные подходы, направленные на решение поставленных в работе задач, показана научная новизна и практическая значимость работы,

приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

Литературный обзор содержит 3 раздела. В первом содержатся общие сведения о синтезе, свойствах и применении нанотубулярных частиц различных химических соединений: углеродных, халькогенидных, металлических, оксидных и других. Во втором разделе основное внимание уделяется составу, строению и методам синтеза нанотубулярных гидросиликатов со структурой хризотила, имоголита и галлуазита. В третьем разделе рассматриваются основные свойства и связанные с ними направления применения гидросиликатных нанотрубок.

Глава **методы исследования** состоит из 2-х разделов. В первом разделе выводятся основные уравнения энергетической модели сворачивания напряжённой бислойной пластины конечных размеров в свиток. Второй раздел посвящён описанию методов синтеза нанотубулярных гидросиликатов и экспериментальных методов исследования их свойств.

В главе **результаты и их обсуждение**, также состоящей из 2-х разделов, приведены результаты моделирования, исследования процессов формирования слоистых гидросиликатов со структурой хризотила различного состава, а также изучения их функциональных свойств. В **заключении** сформулированы основные выводы по работе.

Моделирование сворачивания бислойной нанопластины

Слои гидросиликатов со структурой хризотила, а также со структурой имоголита и галлуазита можно представить в виде тонкой пластины состоящей из октаэдрического и тетраэдрического подслоёв различных размеров (рисунок 1). При пространственном сопряжении подслои изгибаются, так как в плоском состоянии в бислойной пластине возникают внутренние напряжения. Помимо этого, различное строение поверхностей подслоёв обуславливает существование разности поверхностных энергий на противоположных сторонах бислоя, что также влияет на протекание процесса изгиба. При достаточных размерах пластины происходит сворачивание более чем на один виток; в этом случае возникает межслоевое взаимодействие, в целом способствующее дальнейшему сворачиванию.

Основным в предложенной модели является поиск изменения энергии при сворачивании, включающей три описанные выше компоненты, в Дж/моль:

$$\Delta E_m = \Delta E_{dm} + \Delta E_{sm} - \Delta E_{am} \quad (1)$$

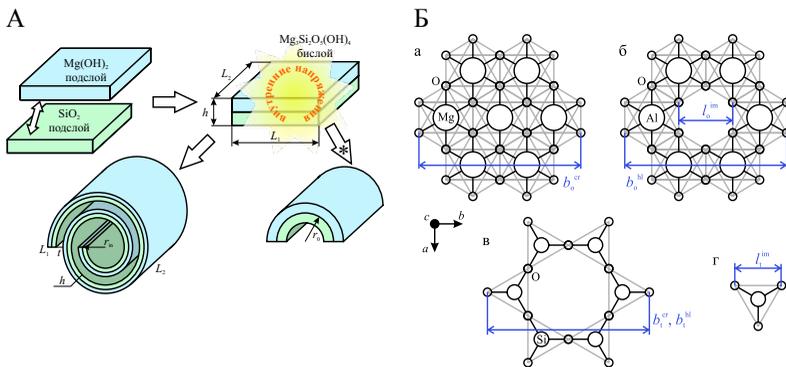


Рисунок 1 – А) Принципиальная схема сворачивания бислоя в свиток; Б) Мотивы упаковки полиэдров в подслоях хризотила (а-в), галлаузита (б-в), имоголита (б-г).

Уравнения для данных компонент в конечной форме выглядят следующим образом:

Изменение упругой энергии, в Дж/моль

$$\Delta E_{dm} = \frac{Yh^2M}{24\rho(1-\mu^2)} \frac{\int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) \frac{r_0 - 2r(\varphi)}{r^2(\varphi)r_0} d\varphi}{\int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) d\varphi} \quad (2)$$

Изменение поверхностной энергии, в Дж/моль

$$\Delta E_{sm} \underset{\Delta\sigma \neq 0}{\approx} \frac{M}{h\rho} \frac{L_1 - \int_0^{2\pi n} l_{1,i}(\varphi) d\varphi}{L_1} \Delta\sigma \quad (3)$$

Изменение энергии межслоевого взаимодействия, в Дж/моль

$$\Delta E_{am} = \begin{cases} 0, & n \leq 1 \\ \frac{M}{h\rho} \frac{\int_0^{2\pi(n-1)} l_a(\varphi) d\varphi}{L_1} u_a \end{cases} \quad (4)$$

где Y – модуль Юнга, Па; h – толщина бислоя, м; M – молярная масса, кг/моль; ρ – плотность бислоя, кг/м³; μ – коэффициент Пуассона; n – число витков спирали;

$$l_1(\varphi) = \sqrt{f^2 + (r_{in} + f\varphi)^2} \quad , \quad l_{1,i}(\varphi) = \sqrt{f^2 + (r_{in} - h/2 + f\varphi)^2} \quad ,$$

$$l_a(\varphi) = \sqrt{f^2 + (r_{in} + (h+t)/2 + f\varphi)^2} ; r(\varphi) = r_{in} + f\varphi - \text{радиус спирали}$$

на середине толщины, м; r_{in} – внутренний радиус свитка (начальный радиус спирали на середине толщины бислоя), м; $r_0 \simeq \frac{h l_0 + l_1}{4 l_0 - l_1}$ – радиус механически ненапряжённого бислоя, м; l_0, l_1 – характерные размеры подслоёв (например, параметры элементарной ячейки), м; $f = (h+t)/2\pi$ – константа спирали Архимеда, м; t – межслоевое расстояние, м; φ – угол, рад; L_1 – длина спирали на середине толщины бислоя, длина пластины, по которой происходит сворачивание, м; $\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma_i$ – разность значений удельных поверхностных энергий внешней и внутренней стороны бислоя, Дж/м²; u_a – удельная энергия межслоевого взаимодействия, Дж/м².

При моделировании сворачивания бислоя хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ использовались следующие значения (или диапазоны значений) структурных параметров: $M = 277.4$ г/моль, $h = 0.4$ нм, $t = 0.3$ нм, $\rho = 2.5$ г/см³, $Y = 300$ ГПа (60..600 ГПа), $\mu = 0.2$, $r_0 = 8.8$ нм (5..20 нм), $\Delta\sigma = 0.3$ Дж/м² (-0.6..0.6 Дж/м²), $u_a = 0.01$ Дж/м² (0..0.1 Дж/м²), $L_1 = 1$ мкм (0.1..10 мкм), $L_2 = 1$ мкм.

Результаты моделирования частного случая – сворачивания в одностенную нанотрубку и наносвиток большой длины – приведены на рисунке 2. На зависимости $\Delta E(r)$ присутствует минимум (рисунок 2.А), характеризующий наиболее энергетически выгодную геометрию сечения. Его положение (рисунок 2.Б) зависит от значений структурных параметров, в частности, модуля Юнга и разности удельных поверхностных энергий. Упругая и поверхностная энергии конкурируют друг с другом: за счёт первой бислой стремится изогнуться с радиусом близким к величине r_0 , за счёт второй – дополнительно свернуться или развернуться (рисунок 2.Б). Образование нанотрубки всегда более энергетически выгодно по сравнению с наносвитком (рисунок 2.В), однако решающую роль в этом вопросе играет механизм формирования и роста изогнутого бислоя.

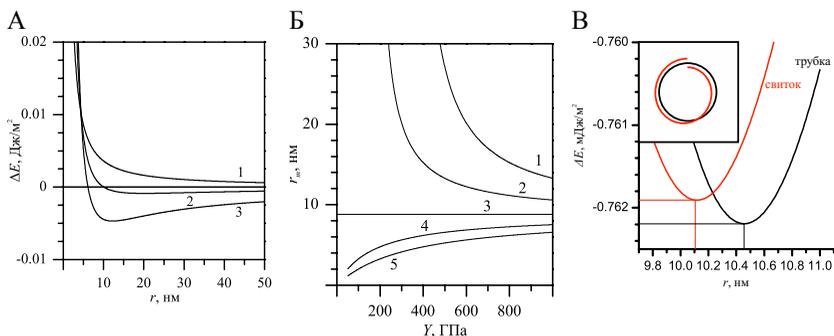
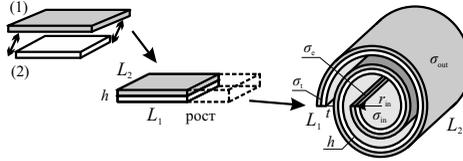


Рисунок 2 – А) Изменение энергии при скручивании в трубку радиуса r при $\Delta\sigma$ 0.3 Дж/м² и Y , ГПа: 60 (кривая 1), 300 (кривая 2) и 600 (кривая 3); Б) Зависимость положения энергетического минимума с радиусом r_p от модуля Юнга, ГПа, и $\Delta\sigma$, Дж/м²: 0.6 (кривая 1), 0.3 (кривая 2), 0 (кривая 3), -0.3 (кривая 4) и -0.6 (кривая 5); В) Сравнение положений энергетических минимумов при сворачивании пластины в трубку или свиток.

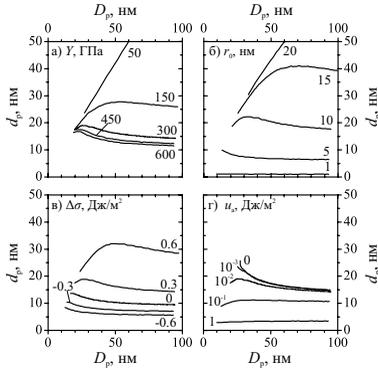
Результаты по моделированию радиального роста свитка приведены на рисунке 3. В результате проведённого моделирования обнаружен сложный характер зависимости внутреннего диаметра наносвитка от внешнего при радиальном росте (рисунок 3.Б). Увеличение или уменьшение внутреннего диаметра на начальном этапе обусловлено соответственно положительным или отрицательным значением $\Delta\sigma$. При дальнейшем росте роль $\Delta\sigma$ нивелируется межслоевым взаимодействием, а доминирующее значение приобретает избыток упругой энергии, из-за которого витки стремятся приблизить свой радиус кривизны как можно ближе к r_0 , что выражается в виде асимптотического уменьшения внутреннего диаметра состояния с минимумом энергии (рисунок 3.Б).

На зависимостях изменения энергии при сворачивании с ростом внешнего диаметра (то есть с ростом массы бислоя) наблюдается минимум (рисунок 3.В), которому соответствуют определённые значения внутреннего и внешнего диаметров сечения. Форму сечения наносвитка, обладающую этими параметрами, можно назвать равновесной, поскольку дальнейший рост в радиальном направлении получается энергетически невыгодным. Вместо такого роста может осуществляться массоперенос вещества на торцы свитка, то есть его аксиальный рост, или на соседние частицы, отличающиеся по размерным параметрам.

А



Б



В

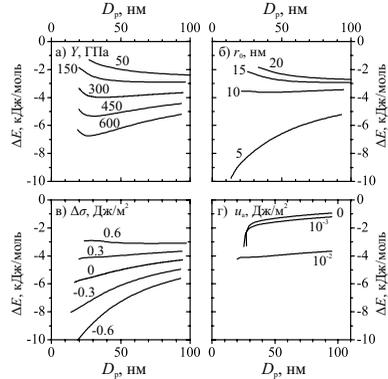


Рисунок 3 – А) Схема сопряжения двух размерно несогласованных подслоёв (1) и (2), образования и радиального роста свитка; Б,В) Связь между внутренним и внешним диаметрами наносвитка в состоянии с минимумом энергии и энергетический эффект сворачивания в зависимости от а) модуля Юнга, б) радиуса механически ненапряжённого слоя, в) разности удельных поверхностных энергий, г) удельной энергии межслоевого взаимодействия.

Результаты моделирования роста для наносвитков со структурой хризотила и экспериментальные данные приведены на рисунке 4, для наносвитков со структурой галлуазита – на рисунке 5.

Большинство экспериментальных значений внутреннего и внешнего диаметров можно описать одной расчётной кривой (рисунок 4.А, рисунок 5.Б,В). В случае моделирования наносвитков хризотила максимум гистограммы распределения по внешним диаметрам совпадает с энергетическим минимумом (рисунок 4.Б), что указывает на хорошее согласие результатов моделирования и экспериментальных наблюдений. В то же время, ряд точек, характерных для начальных стадий роста, описывается только кривой с другим набором параметров, что говорит о различии условий роста на начальном этапе. В данном случае (рисунок 4.А, кривая 2) точки были описаны с помощью изменения $\Delta\sigma$, чему на практике соответствует изменение строения поверхностей, в том числе количеству сорбированной воды и других веществ. Изменение

начальных условий может также выражаться в отклонении стехиометрического состава, которое влечёт за собой изменение величины r_0 . Подобная ситуация наблюдается и для гидросиликатных нановитков со структурой галлуазита (рисунок 5).

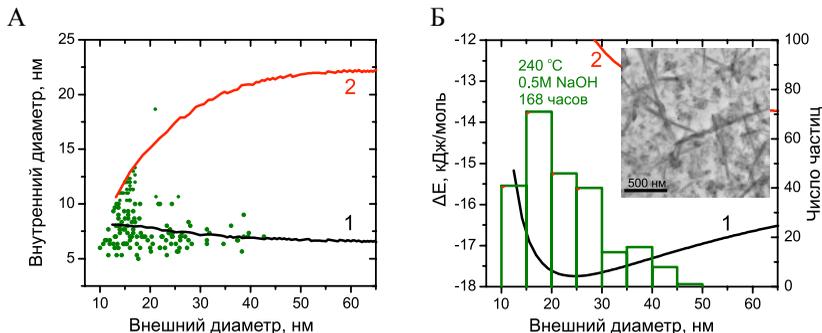


Рисунок 4 – А) Экспериментальные точки (по результатам обработки ПЭМ-изображений) и модельные кривые при значениях $\Delta\sigma$, Дж/м²: 0.1 (кривая 1), 0.6 (кривая 2); Б) Гистограмма распределения нановитков по внешнему диаметру и модельные кривые изменения энергии при сворачивании.

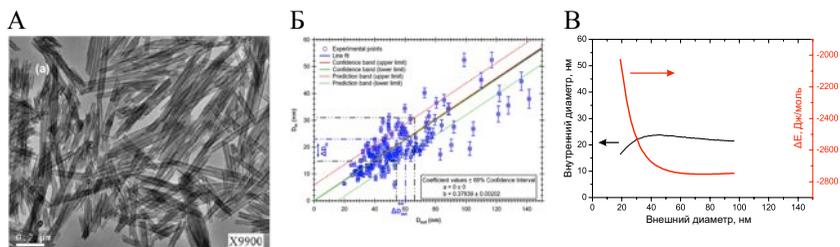


Рисунок 5 – А) ПЭМ-изображение нановитков со структурой галлуазита минерального происхождения [1]; Б) Размерные параметры нановитков галлуазита, по данным [2]; В) Модельные кривые зависимостей внутреннего диаметра и изменения энергии от внешнего диаметра.

Роль в процессе формирования наносвитков хризотила строения исходной композиции, состава гидротермальной среды, температуры и времени изотермической выдержки

Формирование наносвитков происходит в гидротермальных условиях и включает следующие основные стадии:

- Формирование слоистого предшественника;
- Формирование критического зародыша нанотрубулена путём сворачивания;
- Радиальный, аксиальный рост наносвитков и их агрегация.

В работе было показано, что с помощью определённой методики подготовки исходных композиций (рисунок 6.А) возможно создание слоистого предшественника ещё до этапа гидротермальной обработки, что позволяет интенсифицировать процесс формирования наносвитков и снизить температуру изотермической выдержки (рисунок 6.Б). В случае использования смеси кристаллических компонентов для создания слоистого предшественника в гидротермальных условиях требуется повышенная температура и дополнительное время гидротермальной обработки.

Сворачивание свитка может происходить как вдоль одной из кристаллографических осей (чаще всего оси *b*, см. рисунок 1), так и под некоторым углом к ней; последнее приводит к образованию свитков конической морфологии. Коническая форма, обладая большей поверхностью по сравнению с цилиндрической, является промежуточной стадией формирования цилиндрических наносвитков.

На рисунке 7 приведены результаты определения содержания свитков конической морфологии в продуктах гидротермальной обработки при различной температуре в водной и щелочной средах.

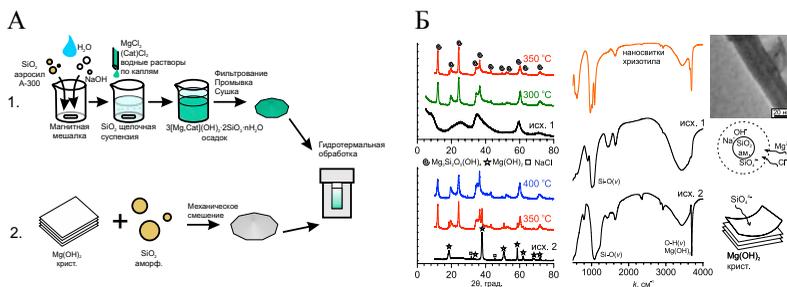


Рисунок 6 – А) Схема подготовки исходных композиций; Б) результаты рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии пропускания.

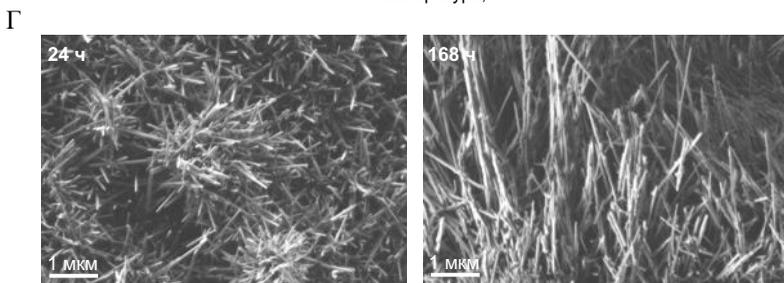
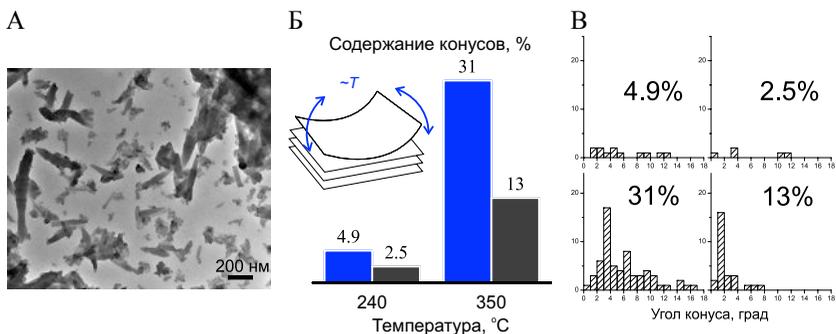


Рисунок 7 – А) ПЭМ-изображение наносвитков конической морфологии; Б) Содержание (в процентах) свитков конической морфологии при различной температуре синтеза в водной (синий) и щелочной (чёрный) средах; В) Гистограммы распределения по углам конусности; Г) СЭМ-изображения агрегатов наносвитков, полученных при различном времени изотермической выдержки.

Роль температуры заключается не только в повышении растворимости компонентов реакционной смеси в гидротермальном флюиде, но и росту амплитуды флуктуации стремящегося свернуться бислоя (врезка на рисунке 7.Б). Таким образом повышается вероятность сворачивания под любым углом. Щелочная среда существенно увеличивает растворимость SiO_2 , способствуя, таким образом, росту скорости перекристаллизационных процессов. В результате, вне зависимости от температуры, содержание свитков конической морфологии существенно уменьшается (рисунок 7.Б,В). С увеличением времени происходит изменение характера агрегирования (рисунок 7.Г): наносвитки растут в длину и образуют параллельноволокнистые агрегаты, стремясь таким образом уменьшить свою поверхностную энергию.

Особенности формирования наносвитков переменного состава $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

При изоморфном замещении атомов в октаэдрической и тетраэдрической позициях гидросиликатного бислоя возникает ряд дополнительных особенностей, связанных, в первую очередь, с изменением морфологии наносвитков. В зависимости от соотношения ионных радиусов катионов, участвующих в изоморфизме, тубулярная морфология сохраняется во всем диапазоне концентраций изоморфной примеси, либо переходит в пластинчатую после достижения критических значений концентраций изоморфного катиона.

Результаты морфологических изменений, происходящих с наносвитками при замещении Mg^{2+} на Ni^{2+} приведены на рисунке 8.

Нанотубулярная морфология в данном случае сохраняется во всём диапазоне содержаний изоморфного катиона, однако для наносвитков переменного состава обнаруживается резкое увеличение содержания наносвитков конической морфологии. Этот эффект связывается, во-первых, с неравномерностью поля сил, способствующих сворачиванию, в пластине переменного состава, поскольку различный изоморфный состав в различных областях сворачивающегося бислоя обеспечивает локально различную величину r_0 (выражения (1)-(4)).

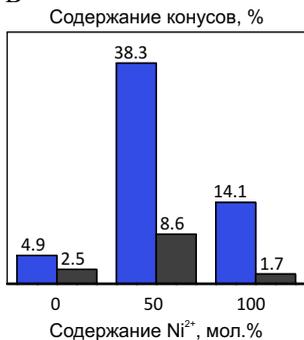
Во-вторых, эффект обусловлен различной растворимостью и скоростью массопереноса Mg-O-Si и Ni-O-Si содержащих частиц.

На рисунке 9 приведены результаты определения локального отношения содержаний элементов Mg и Ni в наносвитках различного диаметра. В наносвитках переменного состава обнаруживается не только наблюдавшаяся выше (рисунок 3) зависимость внутреннего радиуса от числа витков (рисунок 9.Б), но и систематическое отклонение химического состава (рисунок 9.В) наносвитков от валового. Изменение доли изоморфного катиона (x) в зависимости от кривизны, согласно уравнению (2) модели, позволяет минимизировать упругую энергию за счёт изменения величины $r_0(x)$. Другими словами, если в формировании наносвитка принимает участие ряд изоморфных катионов, то внешние витки свитка с меньшей кривизной будут строиться на основе такого катиона, который в итоге даст меньшую величину размерного несоответствия между подслоями. Следствием этого является наличие в наносвитках переменного состава градиента изоморфного катиона в радиальном направлении. Также следует отметить, что если наносвиток имеет коническую морфологию, то подобный градиент может возникать и в аксиальном направлении.

А



Б



Б

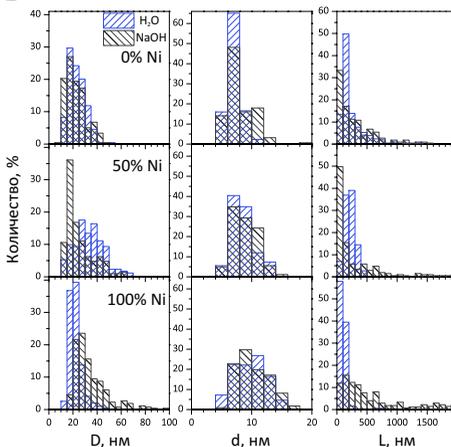
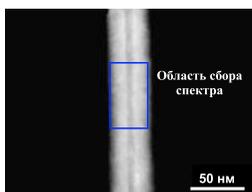
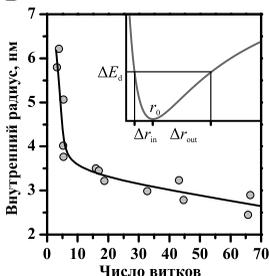


Рисунок 8 – А) СЭМ-изображение агрегатов наносвитков конической морфологии с содержанием Ni²⁺ 50 мол.%; Б) Гистограммы распределения наносвитков по внешнему диаметру, внутреннему диаметру и длине; В) Содержание свитков конической морфологии в системах с различным содержанием Ni²⁺ в водной и щелочной средах.

А



Б



В

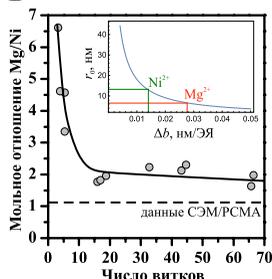


Рисунок 9 – А) СПЭМ-изображение части наносвитка с указанием типичной области определения элементного состава; Б) Зависимость внутреннего радиуса от числа витков свитка; В) Зависимость отношения содержаний изоморфных катионов в зависимости от числа витков.

Увеличение размерных параметров (внешнего и внутреннего диаметров), происходящее в результате изоморфного замещения Mg^{2+} на Ni^{2+} , влечёт за собой также уменьшение значения удельной поверхности и изменение распределения пор в наносвитках по размерам (рисунок 8.Б, рисунок 10).

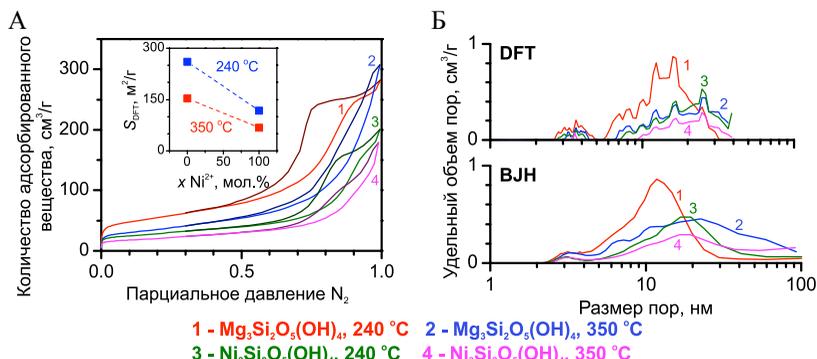


Рисунок 10 – А) Изотермы адсорбции-десорбции азота для наносвитков различного состава, синтезированных при различной температуре в щелочной среде. На врезке приведены значения удельной поверхности, рассчитанной с помощью теории функционала плотности (DFT); Б) Распределения пор по размерам, полученные по методам DFT и ВЈН с применением модели цилиндрических пор в силикатах.

Формирование наносвитков и пластин в системах $(Mg,Fe)_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$, $(Mg,Al)_3(Si,Al)_2O_5(OH)_4$

В данных случаях, в отличие от предыдущего, с ростом содержания изоморфного катиона происходит быстрое нивелирование эффекта размерного несоответствия между подслоями и стабилизация пластинчатой морфологии. В случае замещения с участием Fe^{3+} (рисунок 11) с помощью Мёссбауэровской спектроскопии определены границы существования тубулярной формы, а также границы области однофазности. Железо занимает тетраэдрические и октаэдрические позиции в структуре гидросиликата в соотношении примерно 60 на 40. Потеря однофазности вызвана большим различием ионных радиусов катионов Mg^{2+} , Si^{4+} и Fe^{3+} . Напротив, близость ионных радиусов Mg^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} способствует сохранению однофазности, однако приводит к исчезновению нанотубулярной формы при меньшем содержании Al^{3+} в системе, по сравнению с Fe^{3+} (рисунок 12).

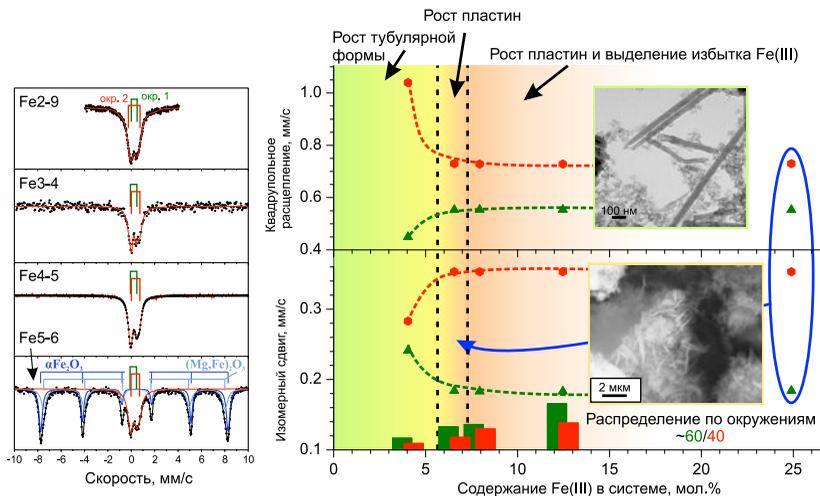


Рисунок 11 – Мёссбауэровские спектры продуктов гидротермальной обработки и изменение параметров дублетов с ростом содержания Fe^{3+} в системе.

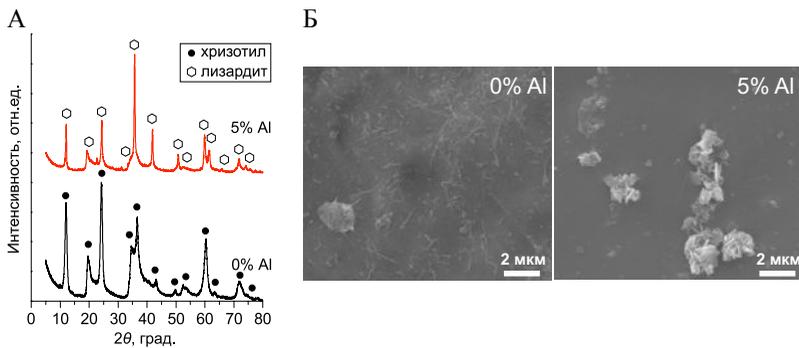


Рисунок 12 – а) Рентгеновские дифрактограммы и б) СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки с различным содержанием Al^{3+} .

Механические свойства наноситков со структурой хризотила

При создании новых композиционных наноматериалов с участием наноситков, рассчитанных на повышенные нагрузки (например, мембран для фильтрации), важно располагать информацией о механических характеристиках как самой матрицы, так и её наполнителя. Результаты исследования механических свойств синтетических наноситков различного состава методом атомно-силовой микроскопии приведены на рисунке 13.

А



Б

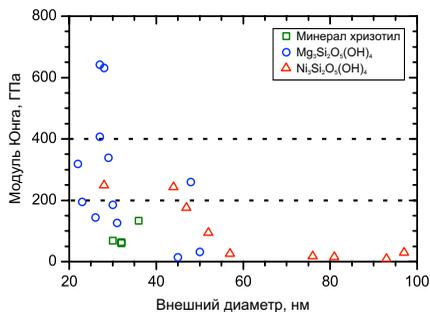


Рисунок 13 – А) АСМ-изображение наносвитка на полимерной мембране; Б) Модуль Юнга наносвитков различного состава.

Пунктиром отмечена область значений модуля Юнга наносвитков со структурой хризотила по имеющимся литературным данным

В зависимости от внешнего диаметра наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от области значений модуля Юнга, характерного для наносвитков хризотила в макросостоянии (пунктирные линии на рисунке 13.Б). Наблюдаемые зависимости говорят о том, что при данной схеме нагружения наносвиток проявляет более сложное поведение, чем простой изгиб. Наблюдаемое снижение значение модуля Юнга с ростом диаметра связано с возможностью проскальзывания слоёв друг относительно друга и «подкручиванием» свитка. Напротив, завышение расчётных значений модуля Юнга Y вероятнее всего вызвано ростом погрешности определения внешнего диаметра наносвитка, неопределённостью условий его закрепления, а также усилением роли дефектов структуры.

Магнитные свойства наносвитков состава $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$

Изоморфное замещение на катионы d-элементов Ni, Co, Fe позволяет влиять на магнитные свойства наносвитков на их основе. Исследование магнитных характеристик интересно с точки зрения создания нанотубулярных частиц и композиционных материалов, чувствительных к магнитному полю. Результаты исследований приведены на рисунке 14.

При температурах выше 80 К магнитная восприимчивость следует закону Кюри-Вейсса со значениями основных параметров: $\theta = 38$ К, $\chi_0 = 0.0022$ моль⁻¹ и $C = 4.54$ К/моль. Положительная величина θ свидетельствует о в основном ферромагнитном типе взаимодействий ионов никеля в структуре хризотила. Расчётный эффективный магнитный момент Ni^{2+} в структуре гидросиликатных наносвитков

составляет $3.48 \mu_B$, что превышает чисто спиновую величину $2.83 \mu_B$ для иона $Ni^{2+}(d^8)$ с двумя неспаренными электронами. Переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при температуре 23.7-24.0 К, согласно графикам Аррота и производной намагничённости по температуре (врезки на рисунках 14.Б,В).

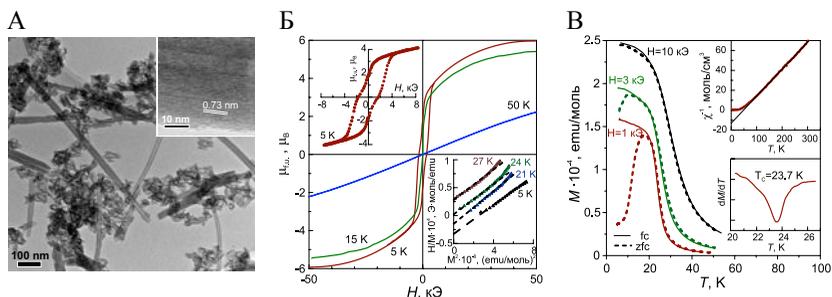


Рисунок 14 – А) ПЭМ-изображения наносвитков $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$; Б) Магнитный гистерезис при различной температуре и графики Аррота в окрестности точки Кюри; В) Зависимости намагничённости от температуры при охлаждении в нулевом (ZFC, штриховая линия) и в ненулевом (FC, сплошная линия) постоянном магнитном поле различной величины (верхняя врезка: зависимость величины обратной восприимчивости от температуры; нижняя врезка: зависимость производной намагничённости от температуры).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Построена энергетическая модель формирования многостенного нанотубулена путём сворачивания бислоистой пластины.

2. Показано, что: (а) создание слоистого предшественника путём (со)осаждения гидроксидов в присутствии SiO_2 позволяет снизить температуру гидротермального синтеза гидросиликатных наносвитков; (б) с повышением температуры повышается вероятность сворачивания; (в) увеличение pH интенсифицирует процессы перекристаллизации за счёт роста растворимости компонентов, прежде всего, SiO_2 ; (г) увеличение продолжительности гидротермальной обработки способствует образованию нанотубуленов с более энергетически выгодной цилиндрической морфологией.

3. Обнаружено, что для наносвитков состава $(Mg_{0.5}, Ni_{0.5})_3Si_2O_5(OH)_4$ характерно образование конических наносвитков в водной среде.

4. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в наносвитках состава $(Mg_{0.5}, Ni_{0.5})_3Si_2O_5(OH)_4$ существует энергетически обусловленное локальное изменение химического состава слоя свитка в зависимости от его кривизны.

5. Для случаев изоморфного замещения катионов в $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ на Ni^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} показано, что в зависимости от ионного радиуса изоморфного катиона и схемы изоморфизма при достижении критических значений его содержания (4-6 мол.% Fe^{3+} , <5 мол.% Al^{3+}) происходит рост пластин вместо наносвитков и нарушение однофазности системы (>7 мол.% Fe^{3+}).

6. Показано, что при температуре ниже 23.7 К наносвитки состава $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ переходят в магнитоупорядоченное состояние.

7. Обнаружено уменьшение расчётного значения модуля Юнга наносвитков $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при увеличении их внешнего диаметра.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Krasilin A.A., Semenova A.S., Kellerman D.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. Magnetic properties of synthetic $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes // EPL, 2016, 113, 4, 47006.

2. Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Gusarov V.V. Morphology vs. Chemical Composition of Single Ni-doped Hydrosilicate Nanoscroll // Mater. Lett., 2016, 171, 68-71.

3. Красилин А.А., Гусаров В.В. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла // Письма в ЖТФ, 2016, 42, 2, 1-8.

4. Красилин А.А., Гусаров В.В. Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносвитков // ЖПХ, 2015, 88, 12, 1681-1688.

5. Красилин А.А., Гусаров В.В. Энергетическая модель сворачивания бислоистой нанопластины: образование наносвитка хризотила // ЖОХ, 2015, 85, 10, 1605-1608.

6. Красилин А.А., Супрун А.М., Неведомский В.Н., Гусаров В.В. Формирование конических наносвитков $(Mg, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ // ДАН, 2015, 460, 5, 558-560.

7. Красилин А.А., Гусаров В.В. Энергетика образования наносвитков со структурой хризотила // ЖОХ, 2014, 84, 12, 1937-1941.

8. Красилин А.А., Супрун А.М., Гусаров В.В. Влияние соотношения компонентов в соединении $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц // ЖПХ, 2013, 86, 11, 1681-1685.

9. Няпшаев И.А., Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Кумзеров Ю.А., Неведомский В.Н., Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ // Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, 2, 2, 48-57.

10. Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорг. матер., 2011, 47, 10, 1222-1226.

11. Красилин А.А. Исследование гидротермального процесса формирования нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в системах с химическим сопряжением исходных компонентов // Биосовместимые материалы и покрытия. Сборник материалов Всероссийского конкурса работ бакалавров и магистрантов. – Саратов, 2010, 97-98.

12. Красилин А.А. Возможности изоморфных замещений в нанотубулярном гидросиликате магния // Химия в современном мире. Пятая всероссийская конференция студентов и аспирантов. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2011, 570-571.

13. Красилин А.А., Щербин Б.О. Модуль Юнга наносвитков различной природы и состава // Третья научно-техническая конференция молодых учёных «Неделя науки – 2013» СПбГТИ(ТУ). Сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 2013, 40.

14. Panchuk V.V., Semenov V.G., Krasilin A.A., Gusarov V.V., Irkaev S.M. Mossbauer study of layered magnesium-iron hydrosilicate as a precursors for nanotube production // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. Book of Abstracts. – Opatija, Croatia, 2013, 88.

15. Супрун А.М., Красилин А.А. Нанотрубки $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$: синтез и морфология // IV научно-техническая конференция молодых учёных «Неделя науки-2014». Сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 2014, 57.

16. Krasilin A.A., Suprun A.M., Nevedomsky V.N., Semenova A.S. Morphology and Magnetic Properties of $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ Nanorolls // XII International Conference on Nanostuctured Materials. Book of Abstracts. – Moscow, Russia, 2014, 196.

17. Супрун А.М., Красилин А.А. Формирование наносвитков со структурой $(Ni/Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ с различным содержанием никеля // Научно-практическая конференция, посвящённая 186-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). Материалы конференции. – Санкт-Петербург, 2014, 13.

18. Бодалёв И.С., Малков А.А., Масленникова Т.П., Красилин А.А., Малыгин А.А. Образование рутила и анатаза за один цикл последовательной обработки нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ парами тетрахлорида титана и воды // Научно-практическая конференция, посвящённая 186-й годовщине

образования СПбГТИ(ТУ). Материалы конференции. – Санкт-Петербург, 2014, 23.

19. Krasilin A.A. Synthesis and modeling of hydrosilicate nanoscrolls // IX International Conference of young scientists on chemistry “Mendeleev-2015”. – St Petersburg, Russia, 2015, 68.

20. Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Nevedomsky V.N., Scherbin B.O., Petrov A.A. Interconnection between composition, morphology and mechanics of chrysotile nanoscroll // 12th Multinational Congress on Microscopy. Book of Abstracts. – Eger, Hungary, 2015, 459-460.

21. Красилин А.А. Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила и материалов на их основе // Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием. – Санкт-Петербург, 2015, 184.

Список литературы

1. Rawtani, D. Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review / D. Rawtani, Y.K. Agrawal // Reviews on advanced materials science. – 2012. – V. 30, Iss. 3. – P. 282-295.

2. Lecouvet, B. Elastic modulus of halloysite nanotubes / B. Lecouvet [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – V. 24, Iss. 10. – P. 105704.

Благодарности

Дело сделано, и можно вздохнуть, но только как перед новым погружением. Писать благодарности оказывается сложнее, чем всю работу, не потому что некого благодарить, а наоборот слишком много кого нужно упомянуть. И страшно, страшно пропустить, невнимательность худший из врагов. – Наверное правы те, кто это место не приводит, не пишет, молчит. Ценность молчания велика и непонятна: мир молчит, и человек влюблён в его молчание без оглядки.

И всё же я хотел бы сказать вам: знайте, что эта работа только благодаря вам и стала возможной, а без вас была бы немислимой, неосуществимой. *Вдруг* получилось так, что вы оказались на своём месте, а я оказался на своём, отсюда я вас благодарю, примите мою благодарность!