

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ «ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А.Ф. ИОФФЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович

Санкт-Петербург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Современный класс нанотрубок и наносвитков.....	10
1.2. Нанотубулярные гидросиликаты	12
1.2.1. Состав, строение, морфология	12
1.2.2. Синтез.....	18
1.2.3. Моделирование.....	24
1.3. Свойства и применения нанотубулярных гидросиликатов.....	26
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	30
2.1. Теоретическая часть.....	30
2.1.1. Энергетическая модель сворачивания плоского бислоя	30
2.1.2. Радиус кривизны механически ненапряжённого бислоя как функция межатомных расстояний.....	37
2.2. Экспериментальная часть.....	41
2.2.1. Синтез исходных композиций	41
2.2.2. Гидротермальная обработка.....	42
2.2.3. Рентгеновская дифрактометрия	43
2.2.4. ИК-спектроскопия.....	44
2.2.5. Электронная микроскопия и микроанализ	44
2.2.6. Мёссбауэровская спектроскопия	45
2.2.7. Магнитные измерения	45
2.2.8. Атомно-силовая микроскопия для измерения механических характеристик наносвитков	46
2.2.9. Адсорбционно-структурный анализ.....	48

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	49
3.1. Моделирование процесса сворачивания.....	49
3.1.1. Одностенная трубка и свиток большой длины	49
3.1.2. Многостенный свиток конечных размеров	54
3.1.3. Радиальный рост наносвитка	56
3.1.4. Равновесная форма наносвитков. Дробление. Полигонизация	64
3.1.5. Наносвитки переменного состава.....	68
3.2. Формирование и свойства наносвитков на основе слоистых гидросиликатов со структурой хризотила	69
3.2.1. Влияние строения исходной композиции.....	69
3.2.2. Влияние параметров гидротермальной обработки: температуры, времени, состава гидротермальной среды.....	75
3.2.3. Изменение морфологии наносвитков состава $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$	84
3.2.4. Локальный химический состав наносвитков $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$	90
3.2.5. Магнитные свойства наносвитков $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$	92
3.2.6. Наносвитки и пластины состава $(Mg,Fe)_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$	95
3.2.7. Рост пластин состава $(Mg,Al)_3(Si,Al)_2O_5(OH)_4$	102
3.2.8. Механические свойства наносвитков различного состава.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122

ВВЕДЕНИЕ

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 и отсутствием плоскости симметрии, параллельной поверхности 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 состава и строения, в том числе определения роли параметров гидротермального процесса, состава и строения исходных композиций в формировании гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, а также исследование свойств

синтетических нанотубуленов, важных с точки зрения создания новых композиционных материалов на их основе.

Цель настоящей работы – создание научной основы синтеза гидросиликатных наносвитков, перспективных для конструирования 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 морфологию 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 свойства 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 ра-

боты 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 бислойной 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 %.

Объём 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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Перед тем как приступить к обзору существующей литературы, будет уместно сделать несколько предварительных замечаний. Основной объект исследования – слоистый гидросиликат со структурой хризотила (а также родственные ему гидросиликаты со структурой имоголита и галлуазита) – известен человеку уже не одно столетие благодаря своей широкой распространённости в природе. В 1930-м году на основе данных по рентгеновской дифракции Л. Полинг предположил [1], что составные кристаллические слои с подобным хризотилу строением приобретают конечную кривизну благодаря различным размерам подслоёв. Составными слоями или бислоями в работе называются такие слои, в которых явно выделяются несколько подслоёв, отличающихся друг от друга по составу и строению, в большинстве случаев, два. Эти подслои, в свою очередь, состоят из полиэдров (здесь – в основном металл-кислородных), упакованных определённым образом, имеющими общие вершины или рёбра.

Величина изгиба при соединении двух подслоёв с размерным несоответствием часто настолько велика, что в результате на основе бислоя формируется одностенная или многостенная нанотрубка с внешним диаметром около 50 нм и диаметром канала около 5 нм. Присутствующим в названии термином «наносвиток» в работе обозначается частная форма сечения нанотрубки с разомкнутой стенкой; в многостенном случае подразумевается форма сечения в виде – в первом приближении – спирали Архимеда с постоянным расстоянием между стенками.

Первый раздел литературного обзора посвящён рассмотрению современной номенклатуры нанотубулярных веществ, материалов на их основе и областей применения без попытки создания какой-либо определённой классификации. Во втором разделе подробно рассматривается строение и подходы к синтезу нанотубулярных гидросиликатов со структурой хризотила, имоголита и галлуазита. Третий раздел содержит сведения о свойствах и применении данных гидросиликатов.

1.1. Современный класс нанотрубок и наносвитков

На момент написания работы уже известно большое количество разнообразных по строению и составу нанотубуленов. Важнейшими представителями рассматриваемого класса являются одностенные и многостенные углеродные нанотрубки [2–13] и родственные им по структуре бор-азотные (нитридные) нанотрубки [14–19]. Несколько позже открытия углеродных нанотрубок R. Tenne сообщил о синтезе новых нанотубуленов и луковичных структур на основе сульфидов вольфрама и молибдена WS_2 , MoS_2 [18,20–26]. Было показано, что эта группа нанотубулярных соединений весьма разнообразна по составу [27–33]. Недавно ряд тубулярных соединений пополнился фторидами редкоземельных элементов [34–37]. Наверное наиболее широкой группой соединений, обладающих нанотубулярной морфологией, являются оксиды. Следует отметить ряд оксидов: MgO [38–40], Al_2O_3 [41–46], SiO_2 [47–50], TiO_2 [51–55] и титанатов [56–61], Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [62–64], ZnO [18,65,66], V_2O_5 [67–71], SnO_2 [72–74] и др. Конечно, три гидросиликата, о которых пойдёт речь в работе: хризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [1,75], галлазит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [76], имоголит $Al_2SiO_3(OH)_4$ [77]. Нанотрубки могут быть получены и из простых металлов, например Pt, Au, Ag, Ni, Co, Fe [18,78–81]. Помимо этого, существуют нанотубулярные структуры органической и органо-неорганической природы [82–88].

Перечисленные соединения – часть известного многообразия тубуленов – обладают различным потенциалом образования тубулярной формы. Он наиболее высок для слоистых соединений с различным строением противоположных поверхностей и низкой энергией связи между слоями. Такие слои, например $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, могут самопроизвольно сворачиваться непосредственно при формировании. Для других соединений, например монтмориллонита, каолинита, V_2O_5 [67,89,90], часто требуется дополнительное воздействие, направленное на разрыв межслоевых связей методами эксфолиации [91–93]. Асимметрия строения (отсутствие плоскости симметрии в слое), играющая ключевую роль в процессе сворачивания слоистых соединений, может быть создана искусственно сопряжением двух и более материалов с опреде-

лённым значением рассогласования кристаллических решёток, например, по методу Принца [94–96] (при наличии внутренних напряжений при эпитаксиальном наслаивании тонкого слоя вещества на «жертвенный» подслой или организацией внутренних напряжений в слое). Нанотрубки неслоистых соединений или соединений с симметричным строением слоя получаются в основном по другим механизмам, нежели представленное сворачивание. Часто для этого требуются гораздо более жёсткие условия синтеза, как в случае углеродных нанотрубок [8], либо нанотубулярная форма должна быть привнесена извне с помощью подходящего темплата.

Стоит обратить внимание на природу этих темплатов. В принципе в качестве них могут выступать наностержни, но чаще технологически более удобны матрицы с системой пор и каналов. Микроканалами располагают известные полимерные трековые мембраны [97,98], а также карбид кремния [99]. Каналами нанометрового размера при определённых условиях обладают анодированный Al_2O_3 [46], TiO_2 (на самом деле это массив нанотрубок; граница между каналом в матрице и нанотрубкой весьма условна), ряд полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [100–102], а также частицы мезопористого кремнезёма SiO_2 [50,103]. Получение полости-канала в некоторых из перечисленных материалах происходит за счёт баланса процессов роста и селективного травления в определённом направлении (таким путём образуются также полости-каналы в ZnO). Возвращаясь к роли массива каналов как темплата, тубулярную форму широкого круга химических соединений, особенно металлов, получают путём химического, электрохимического, осаждения из газовой фазы и другими методами [104,105]. Своеобразным темплатом для углеродных нанотрубок выступают металлические наночастицы катализатора [8].

Полученные тубулярные материалы находят своё применение в различных областях. Высокие механические характеристики нанотубуленов [106–117] при малом удельном весе обуславливают их использование в композиционных материалах повышенной прочности. Наличие внутреннего канала повышает проницаемость и селективных мембранных композитов с участием нанотрубок [118,119]. Также канал доступен для заполнения другими химическими соединениями, что делает нанотубулены темплатами для синтеза наностержней

[44,104,120–123], нанореакторами, контейнерами для медицинских препаратов и других соединений [124–130], а также «пробирками» для исследования поведения веществ в условиях сильных пространственных ограничений [131–143]. Помещение молекул вещества в ограниченное пространство часто требуется для сохранения её функциональных характеристик в неблагоприятных условиях внешней среды. Поверхность ряда нанотрубок хорошо поддаётся химической модификации, что используется при создании более сложных по структуре и составу материалов [32,144–148]. Относительно высокая удельная поверхность делает нанотрубки привлекательными для использования в катализе различных процессов [149–154] и в качестве сенсоров химических соединений [74,155–159]. Нанотрубки активно используются в элементах электронной техники и энергетике, в том числе в солнечных элементах, аккумуляторах и топливных элементах [160–170], и в качестве компонентов микро- и нанoeлектромеханических систем [171–176].

1.2. Нанотубулярные гидросиликаты

1.2.1. Состав, строение, морфология

Как упоминалось в предисловии к литературному обзору (страница 9), при исследовании природных образцов слоистых гидросиликатов методами рентгеновской дифракции впервые возникло предположение [1], что некоторые кристаллы могут самопроизвольно принимать изогнутую форму с целью компенсации внутренних напряжений. С развитием методов электронной микроскопии [177,178] удалось подтвердить эту гипотезу [75,76,179–182]. Среди широкого по номенклатуре класса слоистых гидросиликатов [183–185] наиболее известными минералами, имеющими нанотубулярную форму, являются хризотил, галлуазит и имоголит (вследствие особенностей строения, изгиб в форме волны проявляется в слоистом гидросиликате со структурой антигорита). Строго говоря, по способу организации кремний-кислородных полиэдров имоголит относится скорее к ряду цепочечных силикатов. В то же время его октаэдрический подслои

по строению аналогичен подслою в структуре галлуазита. Уместно обозначить все три рассматриваемые структуры как «слоистые» гидросиликаты, имея в виду эту общую особенность их строения.

Хризотил, первый и основной исследуемый в работе гидросиликат, имеет химическую формулу $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Стехиометрическое отношение Mg:Si может варьироваться от 1.3 до 1.6. Кристаллическая структура нанотубулярного хризотила и его пластинчатого аналога – лизардита [186] – приведена на рисунке 1.1. Структура образована двумя подслоями. Один (брузитоподобный подслой) состоит из плотноупакованных металл-кислородных октаэдров MgO_6 , имеющих общие рёбра. На каждый октаэдр приходится четыре OH-группы, три из которых направлены наружу в межслоевое пространство, а одна – в пространство второго подслоя. Двумя оставшимися в распоряжении вершинами октаэдр связан со вторым подслоем - псевдогексагональной сеткой кремний-кислородных тетраэдров SiO_4 . Сами тетраэдры связаны между собой вершинами своих оснований. Гидроксильная группа октаэдрического подслоя направлена в центр псевдогексагонального кольца. Остальные OH-группы образуют водородные связи, скрепляющие составные слои друг с другом.

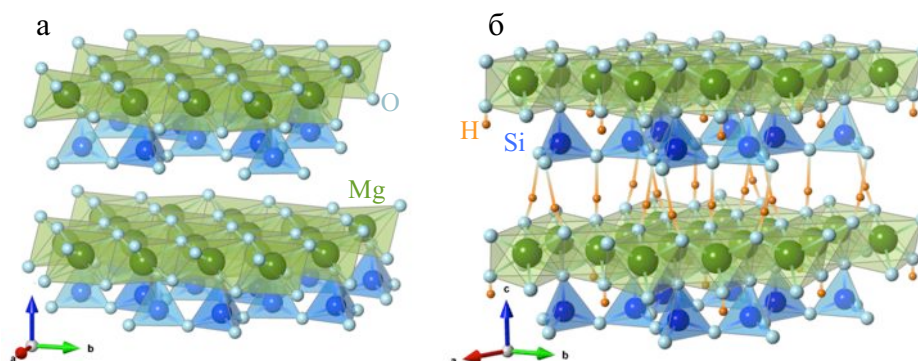


Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры а) хризотила (по данным [187], положение протонов не определялось) и б) лизардита (по данным [188]). Здесь и далее для визуализации структурных данных использовалась программа VESTA [189]).

Размерное несоответствие двух подслоёв различного состава и строения определяет потенциал сворачивания, которое может происходить по осям b и a (смотрите рисунок 1.1). Из-за этого формируются различные полиморфные модификации, известные как клино-, орто- и парахризотил [190–197]. Размерное несоответствие также компенсируется (или наоборот, усиливается) искажением полиэдров и их взаимной ориентации [198], например, поворотом тетраэдров друг относительно друга. Это вызовет увеличение размера подслоя в одном направлении при сокращении – в другом. Для хризотила, особенно синтетического, наблюдается сворачивание в основном по оси b . В структуре хризотила октаэдрический подслоя имеет больший размер, поэтому он располагается снаружи и образует внешнюю поверхность наноситка.

Из-за тубулярной структуры существуют некоторые сложности в присвоении группы симметрии и сингонии [199–201]. В наиболее близкой по времени работе [187] для синтетического образца хризотила утверждается моноклинная сингония с группой Cs и параметрами элементарной ячейки $a=0.5340(1)$ нм, $b=0.9241(1)$ нм, $c=1.4689(2)$ нм, $\beta=93.66(3)^\circ$.

Морфология отдельных кристаллов со структурой хризотила представлена на рисунке 1.2. Нанотрубки и наноситки хризотила практически всегда многостенные, имеют близкие значения внешнего диаметра 20-30 нм и значения диаметров канала в диапазоне 5-10 нм [184,202]. Длина при этом может существенно различаться: синтетические наноситки бывают от десятков нанометров до десятков микрон в длину, природные наноситки достигают сантиметрового диапазона. Длинные наноситки собираются в параллельно-волокнистые агрегаты.

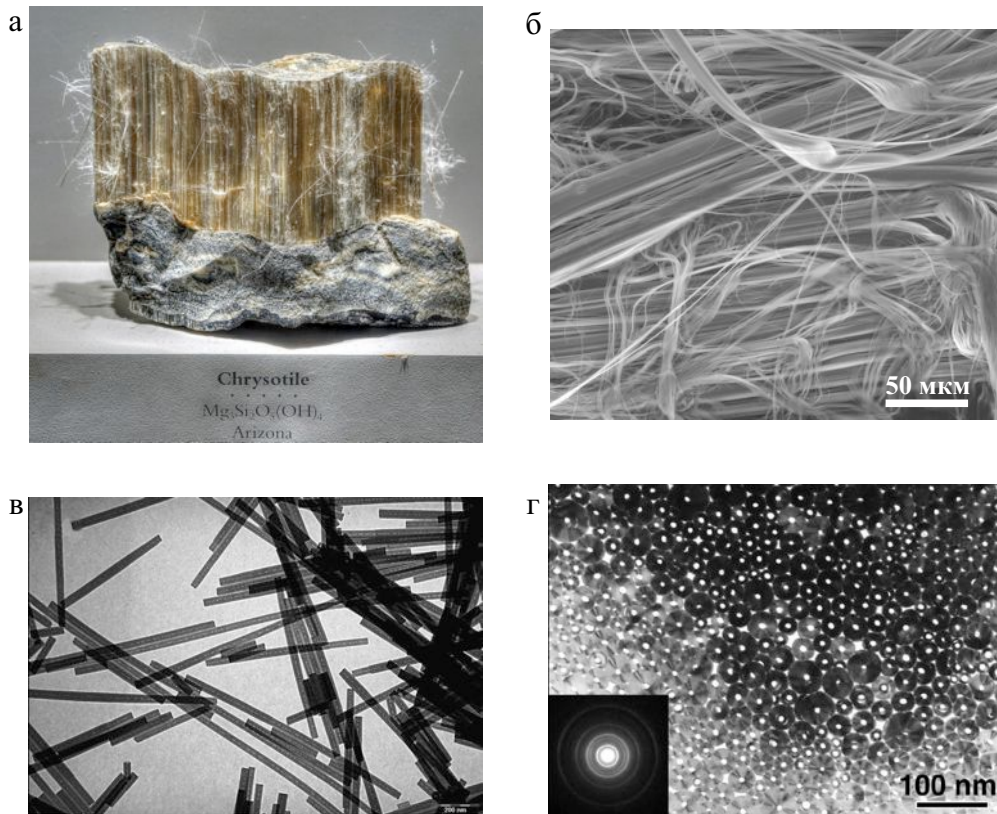


Рисунок 1.2 – а) Фотография волокон хризотила минерального происхождения [203]; б) СЭМ-изображение волокон хризотила (Тува, Россия); в) ПЭМ-изображение синтетических нанотрубок хризотила [187,204]; г) ПЭМ-изображение среза пучка волокон [205].

Геометрия сечения нанотрубуленов разнообразна: слои хризотила образуют концентрические трубки, свитки из одного бислоя, из нескольких бислоев, свёрнутых с одной или нескольких сторон [185,206–209]. Межслоевое расстояние (период) при этом сохраняет постоянное значение 0.7 нм [202,210–212]. Отдельно следует отметить наблюдаемую в основном в природных образцах [213] полигональную форму сечения, в которой внешние бислои образуют 15-30 секторов из плоских слоёв [184,209,214–216]. Тенденция к полигонизации прослеживается и у искривлённых слоёв другого состава, например, халькогенидных [23,217,218]. Продольная форма нанотрубуленов хризотила также различается: можно выделить цилиндрические, конические нанотрубулены, конус в конусе, цилиндр в цилиндре и более сложные формы. Есть сооб-

щения также о сферической форме серпентина, образующейся при изгибе слоя во всех направлениях [208].

Структура хризотила допускает изоморфное замещение магния и кремния различными катионами в октаэдрической и тетраэдрической позициях. Известно, что природные образцы в различном количестве, в зависимости от месторождения, содержат в структуре ионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и другие [184,187,208,219,220]. В лабораторных условиях проводились замещения на Ni^{2+} , Co^{2+} , Ge^{4+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} и редкоземельные элементы [221–225]. Нанотубулярная морфология при этом претерпевает существенные изменения вплоть до полного исчезновения или нарушения однофазности системы. Помимо замещений в катионной подрешётке, гидроксильные группы могут в некотором количестве заменяться на F^- ионы [226,227].

Галлуазит, родственный хризотилу гидросиликат с формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Структура и морфология галлуазита представлены на рисунке 1.3. В отличие от хризотила, в октаэдрическом (гиббситоподобном) подслое, в расчёте на формулу, отсутствует один ион Al^{3+} . Октаэдры AlO_6 имеют меньший размер по сравнению с MgO_6 в хризотиле, из-за этого весь октаэдрический подслои оказывается в целом меньше тетраэдрического. В результате бислой галлуазита изгибается в противоположную слою хризотила сторону. В недавней работе по определению параметров элементарной ячейки [228] структура галлуазита обозначена как триклинная с группой $P1$, $a=0.5161(6)$ нм, $b=0.8830(4)$ нм, $c=0.7503(3)$ нм, $\alpha=93.992(1)^\circ$, $\beta=104.526(1)^\circ$, $\gamma=89.661(1)^\circ$. Пластинчатый аналог, согласно [76,229], характеризуется меньшим межслоевым расстоянием; также этот размер зависит от количества молекул воды в межслоевом пространстве. Похоже, что более плотное сцепление слоёв друг с другом препятствует сворачиванию.

Наносвитки галлуазита – также многостенные, но их диаметры, внешний и внутренний, больше по сравнению с хризотилом: значения находятся в интервале 40-60 нм (и более) и 10-15 нм (с периодом 0.7 нм или 1 нм, в зависимости от количества молекул воды в межслоевом пространстве), соответственно [128,230]. Длина наносвитков галлуазита не превышает нескольких микрон [128,129].

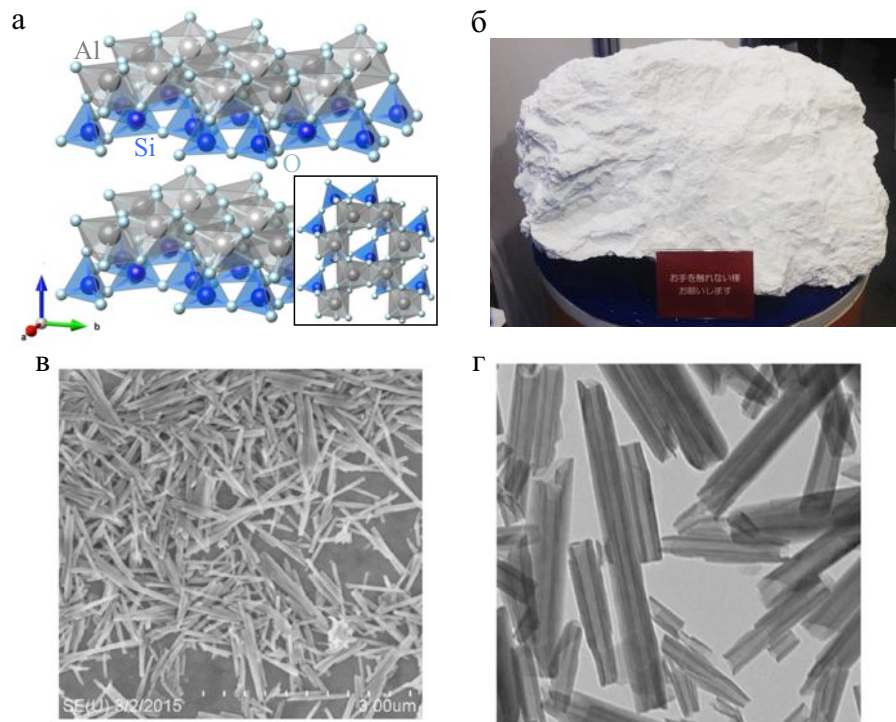


Рисунок 1.3 – а) Кристаллическая структура галлуазита (по данным [228], положение протонов не определялось); б) Фотография минерала галлуазита [231]; в) СЭМ- и г) ПЭМ-изображения природных нанотрубок галлуазита [128].

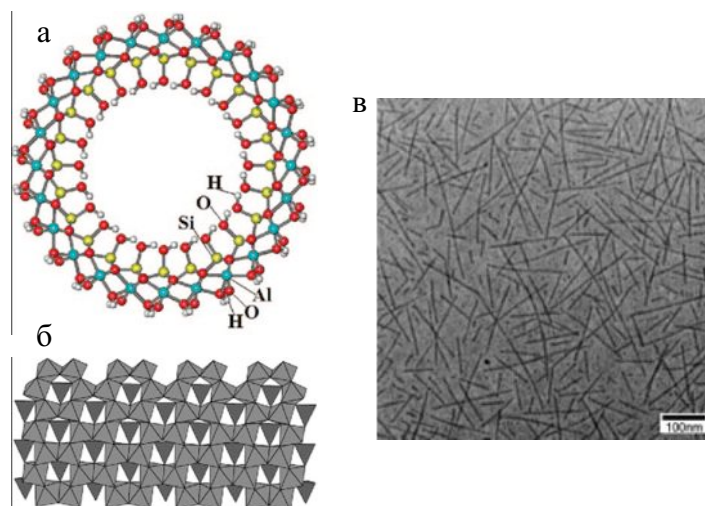


Рисунок 1.4 – а) Оптимизированная структура однослойной нанотрубки имоголита [232]; б) Структура слоя имоголита [233]; в) ПЭМ-изображение нанотрубок имоголита [234].

Структура и морфология последнего из рассматриваемых гидросиликатов, имоголита $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ (рисунок 1.4), также основана на гиббситоподобном подслое [77,235–237]. Отдельные тетраэдры SiO_4 , присоединяясь по основанию, занимают имеющуюся в октаэдрическом подслое полость. Внедрение тетраэдра оказывает мощный стягивающий эффект: наблюдаемые нанотрубки имоголита практически всегда одностенные, диаметром 2.4–2.8 нм и длиной несколько сотен нм [238,239]; гораздо реже попадаются двустенные частицы [240].

1.2.2. Синтез

Рассматриваемые гидросиликаты формируются в гидротермальных условиях, в основном в до- или около критической точки воды (374 °С, 22.1 МПа [241]). Ранние попытки синтеза хризотила с применением лабораторных автоклавов [242] были предприняты в первой половине XX-го века [243,244]. Установлено, что хризотил (серпентин) формируется при температуре ниже 500 °С в широком диапазоне давлений (смотрите рисунок 1.5, [245–247]).

Условия и результаты синтезов наноситков со структурой хризотила, проведённых различными коллективами, сведены в таблицу 1.1.

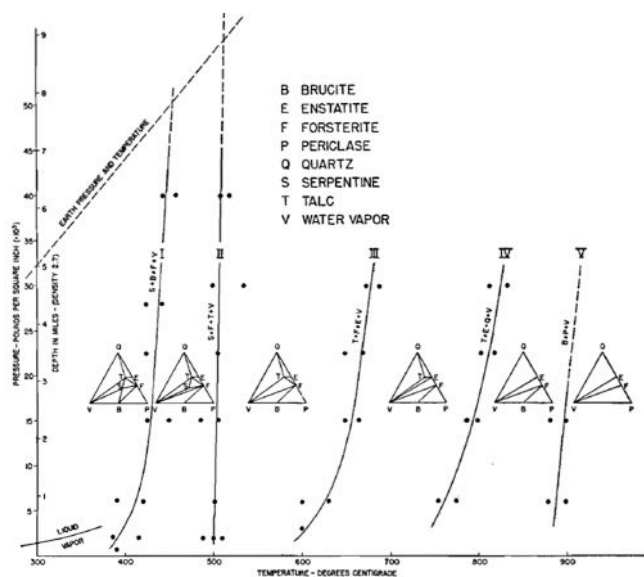


Рисунок 1.5 – *PT*-кривые в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [245].

Таблица 1.1 – Гидротермальный синтез наносвистков со структурой хризотила (примечания расположены в конце таблицы).

Ссылка	Год	Состав исходной смеси	Состав гидротермальной среды	T , °C	P , бар	τ , ч	D , нм	d , нм	L_2 , нм	Комментарии
Roy [221]	1954	MgO/SiO ₂	H ₂ O	392	690	408				Агрегаты длинных нанотрубок.
			H ₂ O	230	345	648				Короткие нанотрубки.
		MgO/GeO ₂	H ₂ O	500	690	92				Гексагональные пластины.
			NiO/SiO ₂	NaCl, H ₂ O	325	345	48	н/д	н/д	н/д
		NiO/SiO ₂	NaCl, H ₂ O	325	345	172				В основном пластины, немного нанотрубок.
		H ₂ O	325	345	190					Нанотрубки.
MgO/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	H ₂ O	515	1586	384				Пластины.		
Yang [248]	1961	MgO/SiO ₂	Na ₂ CO ₃ - NaHCO ₃ , NH ₄ F, H ₂ O	325	100	108- 240	35	5	4000	Пучки нанотрубок.
Saito [249]	1968	Mg(OH) ₂ / SiO ₂	KBr, H ₂ O	390		28			50000	
			KCl, H ₂ O	400	н/д	32	н/д	н/д	30000	Длинное волокно.
			MgBr ₂ , H ₂ O	400		32			200000	
Yamai [250]	1974	Mg(OH) ₂ / SiO ₂ кварц MgO/SiO ₂ песок	NaCl, KCl, KBr, H ₂ O	360	150-300	240-360	н/д	н/д	100000 150000 0	Наблюдаются другие фазы. Указана максимальная длина пучков нанотрубок.
Yada [251]	1974	Mg ₂ SiO ₄	H ₂ O	250-350						Конические нанотрубки хризотила, короткие при низкой температуре.
			NaOH, H ₂ O		700	240	н/д	н/д	н/д	Цилиндрические нанотрубки хризотила.
Yada [207]	1977	Mg ₂ SiO ₄	H ₂ O	400-450		0.5-720				В основном оливин и лизардит, пластины.
			NaOH, H ₂ O	300-400	700	0.5-240	н/д	н/д	н/д	Конические нанотрубки хризотила.
			HCl, H ₂ O							Цилиндрические нанотрубки, быстрый рост.
Devouard [213]	1997	Mg ₃ Si ₂ O ₇	NaOH, H ₂ O	300	700	240	н/д	н/д	н/д	Конические нанотрубки, медленный рост.
Perbost [252]	2003	NiCl ₂ /SiCl ₄ / GeCl ₄	NaOH	200	16	216	40-80	н/д	250-300	Обнаружение полигонального серпентина.
										Добавление GeCl ₄ приводит к разворачиванию нанотрубок.

Продолжение таблицы 1.1

Ссылка	Год	Состав исходной смеси	Состав гидротермальной среды	T , °C	P , бар	τ , ч	D , нм	d , нм	L_2 , нм	Комментарии
Корыткова [210]	2004	MgO/SiO ₂ Тальк/MgO MgSiO ₃ / MgO	NaOH, H ₂ O NaOH, H ₂ O H ₂ O NaOH, H ₂ O	200-400	700-1000	24-48	25	5	н/д	При низких температурах – образование различных по внешнему диаметру (20-80 нм) и морфологии (конических, муфт) нанотрубок.
Falini [187]	2004	MgCl ₂ / MCM41	NaOH, H ₂ O	300	82	8-72	35	7	н/д	Концентрические нанотрубки длиной до нескольких микрон. Максимальный внешний диаметр 50 нм.
Корыткова [253]	2005	NiSiO ₃ /MgO NiSiO ₃ / Ni(OH) ₂	NaOH, H ₂ O	250-450	30-1000	0.5-72	20-30 10-20	4-5 2-3	<20000 <10000	Морфология связана со строением и химическим составом исходной смеси. При замещении на никель диаметр уменьшается. Указана максимальная длина.
Foresti [254]	2005	MgCl ₂ /SiO ₂ (A380) MgCl ₂ / FeCl ₃ /A380	NaOH, H ₂ O	300	82	8-72	35 >35	7	н/д	Тенденция к формированию «плоских» агрегатов. Максимальный диаметр при замещении на железо увеличивается до 60 нм.
Jancar [212]	2006	Mg(OH) ₂ / SiO ₂	NaOH, H ₂ O	150-300	н/д	5-120	20-30	<10	100-1000	Отмечен рост в длину при постоянном внешнем диаметре.
Xu [255]	2006	MgCO ₃ / Mg(OH) ₂ / SiO ₂	C ₂ H ₄ (OH) ₂ , H ₂ O	400	н/д	4	40-130	7	100-3000	Невозможность роста при температурах <300 °C.
Корыткова [224]	2007	CoSiO ₃ / Co(OH) ₂ CoSiO ₃ /MgO	NaOH, H ₂ O	200-450	30-1000	12-72	5-10 10-15	1-2 2-3	100-200 500-3000	–
Корыткова [256]	2007	(Mg,Fe)SiO ₃ / (Mg,Fe)O	NaOH, H ₂ O	250-500	30-1000	1-72	20-50	4-6	500-20000	Нарушение однофазности с ростом температуры и содержания Fe(II). Также с ростом содержания отмечено увеличение диаметров и уменьшение длины нанотрубок.
Olson [257]	2008	MgO/SiO ₂	NaOH, H ₂ O	350	700	24	9-22	3	10-600	–

Продолжение таблицы 1.1

Ссылка	Год	Состав исходной смеси	Состав гидро-термальной среды	T , °C	P , бар	τ , ч	D , нм	d , нм	L_2 , нм	Комментарии
Bloise [222]	2009	MgSiO ₄ / MgO/SiO ₂ / FeO/FeCl ₂	H ₂ O	270-400	500-2000	160-480	8-70	н/д	330-860	Получены короткие нанотрубки состава Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ . В случае переменного состава с ростом содержания железа (II) отмечен переход тубулярной формы в пластинчатую. Длина более 10 мкм.
McDonald [258]	2009	NiCl ₂ / H ₄ SiO ₄ /H ₂ O	NaOH, H ₂ O	250	100	18	22-27	7	200	–
Bloise [259]	2009	Ti:Mg ₂ SiO ₄	HCl, H ₂ O	300-320	500-2000	96-384	20-250	н/д	<3000	Средний внешний диаметр составил 70 нм. Отмечено, что не все нанотрубки содержат титан.
Bloise [223]	2010	Ni:Mg ₂ SiO ₄	HCl, NaOH, H ₂ O	300-350	150-2000	160-312	37-52	6-10	800-15000	Отмечено различное содержание никеля в нанотрубках.
Масленникова [260]	2010	MgO/SiO ₂ силикагель	NaOH, H ₂ O	350	700	24	20-25	4-5	300-500	–
Корыткова [261]	2011	MgO/SiO ₂ силикагель	NaOH 1 мас.%, H ₂ O	250	700	24	21	н/д	175	–
				350			24		250	
				400			29		350	
				24			24		250	
				72			26		400	
				120			28		450	
168	29	500								
			NaOH 1 мас.%, NaOH 2 мас.%	350	700	24	24	н/д	251	
							39		504	
Yang [262]	2011	NiCl ₂ / Na ₂ SiO ₃	NaOH, H ₂ O	200	н/д	24	20	8-15	300	Показана возможность восстановления Ni ⁰ в слоях нанотрубок.
Cheng [263]	2012	MgO/SiO ₂	н/д	240	н/д	72	30-50	8-15	500	–
Кряжева [264]	2012	MgO/SiO ₂	NaOH 1 мас.%, H ₂ O	350	700	24	23	4	250	–
Масленникова [265]	2013	NiSiO ₃ / Ni(OH) ₂	NaOH, H ₂ O	250-400	300-1000	12-48	10-15	2-3	113-300	Некоторые трубки достигали нескольких микрон в длину.

Продолжение таблицы 1.1

Ссылка	Год	Состав исходной смеси	Состав гидро-термальной среды	T , °C	P , бар	τ , ч	D , нм	d , нм	L_2 , нм	Комментарии
Корыткова [227]	2013	Mg(OH) ₂ /SiO ₂	NaOH:NaF	300	700	24	36	н/д	710	Максимальное содержание F ⁻ ионов 4 мас.%. Отмечено формирование чистой фазы хризотила после 8 часов изотермической выдержки. В основном прото-серпентин.
			2.5:2.5	350		24	30		780	
			NaOH:NaF 1:4	400		24	28		840	
Lafay [266]	2013	MgCl ₂ /H ₂ SiO ₃	NaOH, H ₂ O	300	82	1-30	16	н/д	450	Отмечено формирование чистой фазы хризотила после 8 часов изотермической выдержки. В основном прото-серпентин.
200	16	48	н/д	н/д	н/д					
Qu [267]	2013	Ni(NO ₃) ₂ /Mg(NO ₃) ₂ /C ₂ H ₅ OH/	NaOH, H ₂ O	190	н/д	48	10-20	4-8	200-400	–
White [268]	2013	NiCl ₂ /Na ₂ SiO ₃	H ₂ O	195	н/д	48	–	–	10	Пластины.
			NaOH 2 мас.%				20-30	8-25	90	В основном конические нанотрубки.
			NaOH 4 мас.%				20-35	7-25	100	В основном цилиндрические нанотрубки.
			NaOH 7 мас.%				20-30	8-20	170	Цилиндрические нанотрубки.
NaOH 10 мас.%	20-35	8-25	290							
Smolikov [269]	2013	MgO/SiO ₂	NaOH, H ₂ O	390	980	48	26-40	н/д	200-2000	Диапазоны для цилиндрических нанотрубок.
							26-150		1000-2000	Диапазоны для конических нанотрубок. Угол конусов находится в диапазоне 4-36°.
Cheng [270,271]	2014	MgO/SiO ₂	н/д	240	н/д	72	30-50	8-15	500	–
Lafay [272]	2014	MgCl ₂ /H ₂ SiO ₃	NaOH, H ₂ O, (Li, Sb, Cs, B, As)	300	н/д	30	9-46	н/д	100-800	При введении микроколичеств примесей наблюдается рост внешнего диаметра и увеличение содержания конических нанотрубок и трубок типа «цилиндр-в-цилиндре».

Примечания: В графе «Ссылка» указана фамилия первого автора. T – температура изотермической выдержки; P – расчётное или наблюдаемое давление в реакторе; τ – время изотермической выдержки; D – внешний диаметр; d – внутренний диаметр; L_2 – длина. Обозначение «н/д» – данные в статье не приведены.

В качестве исходных компонентов для синтеза хризотила в ранних работах использовались в основном смеси кристаллических веществ, например, MgO и SiO₂; позднее применялись растворы MgCl₂ и аморфный SiO₂, MgCl₂ и H₂SiO₃. Кристаллические смеси требовали долгой изотермической выдержки, поэтому некоторые синтезы длились более недели. Как видно из таблицы 1.1, давление в автоклаве варьировалось в широких пределах без ощутимого влияния на результаты синтеза. Температура синтезов не выходит за пределы указанной на диаграмме (рисунок 1.5) области. Ряд авторов также проводил синтез при температуре менее 300 °С. Состав гидротермальной среды варьировался достаточно широко: от собственно воды и водных растворов кислот и щелочей различной концентрации до более сложных систем, например, буферных растворов с участием водорастворимых солей.

Изоморфная примесь обычно вводится либо как компонент механической смеси, либо по реакции осаждения, например, смеси гидроксидов Mg(OH)₂ и Ni(OH)₂. Изоморфное замещение приводит к более или менее существенным морфологическим изменениям: в ряде случаев получить тубулярную структуру гидротермальным методом не удаётся. Кроме этого, некоторые компоненты имеют ограниченную взаимную смесимость, что приводит к нарушению однофазности системы.

Нанотубулярная форма галлуазита, как утверждается в работе [273], термодинамически менее предпочтительна по сравнению с пластинчатым аналогом со структурой каолинита, а точнее, отрыв и сворачивание слоя галлуазита, по сравнению с хризотилом, представляет большую трудность. Тем не менее, наноситки галлуазита в большом количестве обнаруживаются в природных условиях, часто именно эти образцы используются для большинства исследований [128,129,230,274].

Существуют два подхода по превращению пластинчатой формы каолинита в тубулярную. Первый подход заключается в эксфолиации слоёв путём введения между ними различных органических соединений. Этот процесс может быть одностадийным или проходить в несколько стадий с последовательным увеличением размера молекул [90,229,275–277]. Для ускорения

процесса проникновения молекул в межслоевое пространство применяют резистивный или микроволновой нагрев дисперсии до температуры не более 100 °С, интенсивное перемешивание и ультразвуковое воздействие. После ослабления связи между слоями существующее внутреннее размерное несоответствие совершает работу по сворачиванию. В дальнейшем, органические соединения, оказывающиеся в межслоевом пространстве, могут быть заменены на молекулы воды, с сохранением нанотубулярной формы. Второй подход предполагает изменение химического состава самого слоя, например, добавлением GeO_2 , для изменения (в данном случае – повышения) величины размерного несоответствия, а также характера межслоевого взаимодействия [273]. Для подобного синтеза обычно создаются гидротермальные условия, аналогичные приведённым в таблице 1.1 [278]. Влияние изоморфизма в октаэдрической позиции исследовалось в меньшей степени.

Благодаря одностенной форме сечения, нанотрубки имоголита вызывают большой интерес у исследователей [238,279]. При синтезе в качестве исходных компонентов используются растворы солей алюминия (хлоридов, фторидов, перхлоратов, нитратов, карбонатов и др.) и элемент-органических соединений кремния (наиболее распространён $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), взятые в нужной пропорции [233,234,236,237,239,280–291]. Температура процесса гидролиза обычно не превышает 100 °С; гидролиз протекает в течение нескольких дней. Воздействие на реакцию гидролиза оказывается также с помощью варьирования значения рН среды. Также проводятся работы по изоморфному замещению, например, с помощью GeO_2 , Fe_2O_3 , и по замене гидроксильных групп на F^- ионы. При этом нанотрубки перестают быть одностенными и формируют двух- и трёхстенные структуры.

1.2.3. Моделирование

Различными авторскими коллективами проводилось моделирование структуры, механизма [130,198,232,239,292–308] и кинетики формирования нанотубуленов [309–311], некоторых их свойств (механических, электронных, транспортных [131,134,312–318], взаимодействия

с другими веществами [319–321], например, в процессе сорбции органических молекул на внешней поверхности и в канале. Для этих целей развиваются как первопринципные расчёты, так и феноменологические модели. Оптимизация структуры методами теории функционала плотности осуществляется в основном для одностенных нанотрубок. Количество атомов для оптимизации достаточно велико: фактически в элементарную ячейку должны входить все атомы кольцевого участка трубки радиуса R . Это обстоятельство накладывает жёсткое ограничение на длину кристаллического слоя, хотя в недавних работах [302,307] исследуются слои достаточной длины, чтобы обеспечить сворачивание на 2-3 витка или достаточно большого диаметра, чтобы подтвердить ранее сделанные предсказания о радиусе с минимумом внутренних напряжений. Методы моделирования, применяемые для гидросиликатов, происходят от моделирования халькогенидных и углеродных нанотрубок [16,124,312,320,322–326]. На основе результатов по оптимизации структуры нанотрубок различного радиуса началось построение энергетических моделей в форме $\Delta E(R)$ для углеродных и гидросиликатных нанотрубок. Энергетическое моделирование сворачивания выделилось в самостоятельную область, сохранив при этом «углеродный» след симметричного по строению кристаллического слоя. Учёт асимметрии строения в виде разности поверхностных энергий [232,315,316,327] является необходимым, но не достаточным. Внутренние упругие напряжения, присутствующие в плоском состоянии, в наследующих моделях не принимаются во внимание. В то же время в работах [193–195] для слоистых гидросиликатов со структурой хризотила был определён радиус кривизны ненапряжённого слоя, полученный исходя из различных размеров подслоёв.

Рассмотренные выше модели направлены на поиск энергетически выгодной формы сечения, в основном для одностенного случая. Длина при этом исключается из рассмотрения. Сам слой рассматривается без противодействующих сворачиванию факторов, например, связывающего действия подложки. Она же может представлять собой другое химическое соединение (сворачивание слоя $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с поверхности кристалла $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Ряд работ [207,265,268,273,328], основанный на массиве экспериментальных данных, посвящён наблюде-

нию самого процесса сворачивания. Для галлуазита часто можно выделить промежуточные стадии сворачивания, происходящего с одной или нескольких сторон [275]. Сложнее зарегистрировать такой изгиб для случаев хризотила и особенно имоголита. Классическим представлением о механизме является сворачивание гидросиликатного слоя с неподвижной ненапряжённой подложки. Он хорошо отражает экспериментальную ситуацию при использовании в качестве исходных компонентов смесь кристаллических соединений. При синтезе из растворов или при использовании аморфных материалов и частиц исходных компонентов нанометрового размера формирование нанотубуленов может происходить по другим механизмам [329].

Существует также кинетический подход к процессу сворачивания в свиток и транспорту веществ в его канале [320]. Быстрота отрыва от подложки и сворачивания слоя хризотила за счёт интеркаляции воды в пространство между слоем и подложкой была показана методами гидродинамики [292,295]. Кинетические модели аксиального роста, например [309], основаны на учёте эффектов от перекристаллизации и ориентированного сворачивания.

1.3. Свойства и применения нанотубулярных гидросиликатов

Начнём с информации о ряде физических свойств. Три нанотубулярных гидросиликата: хризотил, галлуазит, имоголит, – обладают схожей плотностью, находящейся в интервале 2.5-2.7 г/см³ [330–332]. Вариации плотности обусловлены в основном присутствием изоморфных примесей. При изоморфизме с участием более тяжёлых элементов плотность возрастает: так, для аналога хризотила состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄ плотность достигает значений 3.4-3.5 г/см³ [258,333]. Удельная поверхность существенно зависит от линейных размеров нанотубуленов. Наименьшей удельной поверхностью, 20-80 м²/г (по теории БЭТ) обладает галлуазит [129,276,334]. Удельная поверхность небольших по длине наносвитков хризотила достигает 250 м²/г [272,335] и уменьшается при введении изоморфных катионов Ni²⁺ и Fe³⁺ до 50-70 м²/г [336,337]. Нанотрубки имоголита с наименьшим из рассматриваемых гидросиликатов диаметром имеют удельную поверхность около 400 м²/г [291].

Термическое поведение хризотила характеризуется эндотермическим эффектом при температуре около 630 °С, связанным с интенсивным дегидроксилированием, и экзотермическим пиком около 820 °С, возникающим в результате фазовой трансформации [338–340]. У имоголита эндотермический пик сдвинут в область меньших температур 350–400 °С [291] (данных об экзотермическом превращении не представлено). Галлуазит по своему термическому поведению стоит ближе к хризотилу и имеет эндотермический пик около 600 °С, экзотермический – около 900 °С [341].

Хризотил, галлуазит и имоголит, согласно минералогическим данным [330–332], имеют примерно одинаковый показатель преломления в интервале 1.56–1.60. Расчёты методами теории функционала плотности позволяют определить ширину запрещённой зоны из теоретического спектра плотности состояний: она составляет 10 эВ для хризотила, от 3 до 9 эВ (в зависимости от диаметра) для галлуазита, и около 8 эВ для имоголита [232,315,316]. Значения могут быть завышены вследствие того, что рассматриваются одностенные нанотрубки, то есть наиболее правдоподобное значение получено для имоголита.

Согласно вышеприведённым расчётным работам, модуль Юнга трёх гидросиликатов примерно одинаковый и составляет в среднем 300 ГПа. На практике с помощью атомно-силовой микроскопии хризотила были получены значения модулей 159 ± 129 ГПа в случае чистого $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и 279 ± 260 ГПа в случае присутствия в структуре ионов железа [219]. Измерения скорости звука для природных массивов хризотил-асбеста показывают величину модуля Юнга около 190 ГПа [342]. Экспериментальный средний модуль Юнга наноситков галлуазита составил 140 ГПа [230], причём последние авторы отметили зависимость определяемого значения модуля Юнга от внешнего диаметра наноситка галлуазита, а также для ряда других наночастиц [112,343]. Подобных измерений для имоголита не проводилось.

В работах [344,345] исследовались магнитные свойства синтетического и природного хризотила с примесью железа (II) и железа (III). При комнатной температуре такие наноситки ведут себя как парамагнетики, тогда как при пониженных температурах обнаруживается ферро-

и антиферромагнитное упорядочение. Подобных измерений для галлуазита, имоголита, а также для наносвитков со структурой хризотила состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в обозреваемом поле не проводилось (помимо исследования магнитных свойств $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ только при комнатной температуре [262]).

Наносвитки хризотила несут угрозу жизни и здоровью, особенно при попадании в лёгкие и дыхательные пути [346–359]. Вредоносное воздействие объясняется в основном их формой и повышенной растворимостью в кислой среде лёгких. Ряд работ [202,360–362] связывает биологическую активность природного хризотила с изоморфной примесью железа и никеля и показывает значительное её снижение для случая чистого синтетического минерала. В то же время утверждается, что галлуазит и имоголит обладают низкой токсичностью [128,129].

Рассмотрим некоторые применения нанотубулярных гидросиликатных материалов. Существенным преимуществом нанотрубок и наносвитков минерального происхождения перед синтетическими является возможность их крупномасштабной добычи [128,363]. Недостатком природного материала является низкая химическая чистота и широкая дисперсия по размерам. Наиболее интенсивно нанотубулярные гидросиликаты используются в составе композиционных материалов различного назначения [118,274,341,363–378]. Например, это могут быть полимер-неорганические мембраны с улучшенной термостойкостью, механическими характеристиками и повышенной проницаемостью для газов и жидкостей (в случае использования пластинчатых аналогов, наоборот, повышаются барьерные свойства композита). В работах [379,380] показана эффективность конструкционных композиционных материалов с участием гидросиликатных наносвитков при защите от ионизирующих излучений. Композиционные материалы различного строения с участием гидросиликатных нанотубуленов используются в катализе [318,337,381–387]. Различное строение внешней и внутренней поверхностей гидросиликатных нанотубуленов позволяет осуществлять пространственно-селективную адсорбцию [263,270,271,319,335,388–393], в том числе с целью очистки воды. Капсулирование веществ в канале гидросиликатных наносвитков повышает их химическую стабильность и позволяет вли-

ять на скорость их высвобождения [128–130,260,264,394–405]. Различные по строению подслои обладают различной химической стойкостью; это позволяет селективно удалять один из них химическим способом, в определённой степени сохраняя нанотубулярную форму оставшегося подслоя [392,406–408]. Показано, что можно восстанавливать до металла некоторые катионы, составляющие октаэдрический подслои [262,335]. Нанотубулярная форма хризотила используется как темплат для синтеза нанопроводов [120,122,409,410] или осаждения слоёв другого вещества на внешней поверхности [411]. Показана возможность применения модифицированных композитов $\text{Ni}@\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в Li-ионных аккумуляторах [262].

Представленный обзор показывает масштабы проделанной работы по исследованию веществ, имеющих нанотубулярное строение. В то же время идея, что формирование совершенно различных по составу нанотрубок подчиняется общим принципам, укрепились ещё в недостаточной мере. Одна из задач работы – заложить основу для создания модели формирования слоистых нанотрубок, начиная с гидросиликатных. Она должна как объяснять имеющиеся данные по морфологии нанотубулярных гидросиликатов, так и прогнозировать возможность существования нанотрубок на основе других химических соединений с упаковкой координационных полиэдров по типу гидросиликатного каркаса. Вторая задача связана непосредственно с экспериментальным исследованием влияния параметров синтеза и химического состава на морфологию гидросиликатных наносвитков, поскольку в предыдущих исследованиях эта тема была недостаточно подробно разобрана, особенно в части гидросиликатных наносвитков переменного состава. Наконец третьей задачей выступает исследование ряда свойств гидросиликатных наносвитков, информации о которых нет в литературе, но она была бы полезной при создании и прогнозировании свойств новых композиционных материалов на основе этих наносвитков.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В теоретической части раздела выводятся уравнения энергетической модели процесса сворачивания плоского слоя в свиток. Экспериментальная часть посвящена рассмотрению методов синтеза и исследования строения и свойств гидросиликатных соединений с тубулярной и пластинчатой морфологией.

2.1. Теоретическая часть

Теоретическая часть работы посвящена разработке модели сворачивания плоского бислоя [412–414]. Некоторые аспекты энергетической модели для случая ненапряженного слоя, например, для углеродных нанотрубок, были получены другими авторами (смотрите подраздел 1.2.3 литературного обзора). Однако, для распространения на случай напряжённого плоского состояния необходимо найти более общую форму выражений. Кроме того, наносвитки и нанотрубки часто представляют собой многостенные структуры, и модель также необходимо развивать в этом направлении, а не ограничиваться рассмотрением одностенного случая.

2.1.1. Энергетическая модель сворачивания плоского бислоя

Суть описываемого явления заключается в следующем. Два подслоя с различными постоянными решётки и различного химического состава сопрягаются друг с другом с образованием нового химического соединения (рисунок 2.1). Последнее имеет свои параметры элементарной ячейки, для удовлетворения которым один подслей вынужден избыточно сжаться, другой – избыточно растянуться. Естественным состоянием такого составного слоя или бислоя представляется изогнутое таким образом, чтобы подслей с меньшими размерами формировал внутреннюю поверхность искривлённой структуры.

Одновременно с релаксацией упругих напряжений процесс изгиба приводит к изменению площадей внешней и внутренней поверхностей. Строение внешней и внутренней сторон различается, следовательно, различаются значения их удельных поверхностных энергий. В

этом плане формирующаяся изогнутая структура стремится минимизировать площадь свободной поверхности с большей величиной удельной поверхностной энергии. Направление действия этих сил может быть как сонаправленным, так противоположным действию сил упругих напряжений. После сворачивания более чем на один виток возникает межслоевое взаимодействие, компенсирующее избыток поверхностной энергии. Три указанных фактора необходимо принять во внимание при построении модели.

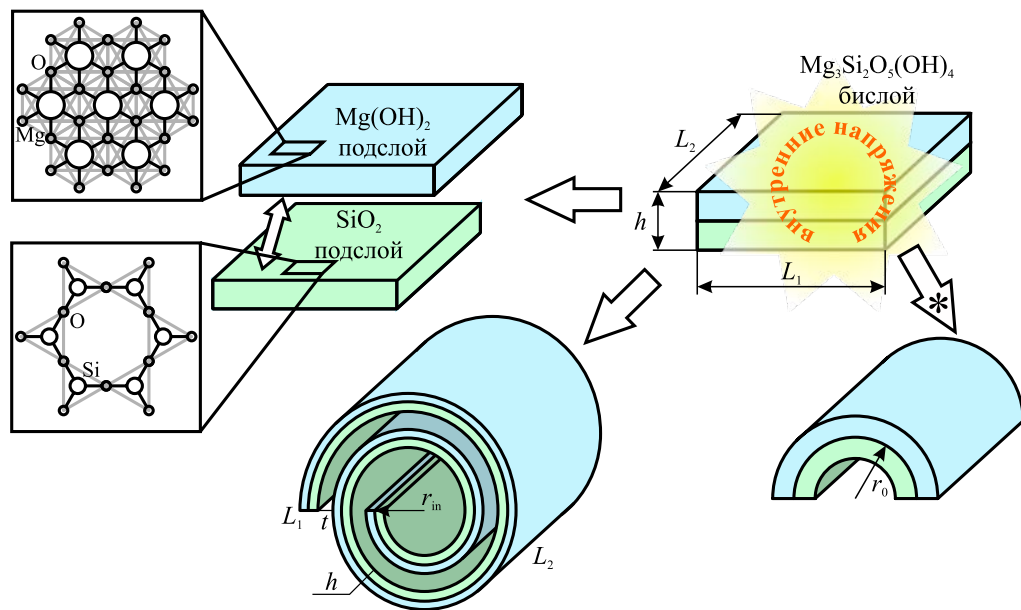


Рисунок 2.1 – Модельная схема сворачивания бислоя в свиток.

В общем случае процесс скручивания плоского слоя в цилиндрическую нанотрубку или свиток может сопровождаться химическими и структурными превращениями [415]. Далее будут рассмотрены только процессы, связанные с морфологическими изменениями, причём происходящие превращения будут анализироваться только с точки зрения энергетических изменений. Плоский бислой, свободный от каких-либо пространственных ограничений сворачивания, считается начальным состоянием. Модель не рассматривает то, каким образом и из каких компонентов-предшественников был образован сам бислой. Также не принимаются во внимание внешние факторы, препятствующие изменению морфологии, например, соседство с частицами

другого химического состава и строения. Так, одним из возможных механизмов формирования бислоя со структурой хризотила является осаждение хорошо растворимого в гидротермальных условиях кремнийсодержащего компонента из флюида на поверхность слабо растворимого гидроксида магния. Весьма вероятно, что сворачиванию бислоя нового химического состава, находящегося на поверхности, будут препятствовать слои $Mg(OH)_2$, находящиеся в объёме структуры брусита, с которым бислой связан водородными связями. Здесь также важное замечание, что в модели не рассматривается, по крайней мере явно, формирование многослойной пластины. В модели рассматриваются только одноосно напряжённые слои. Свиток со структурой хризотила, как было показано в работах [193–195], сворачивается в основном по направлению оси b , значительно реже – по оси a . В модели пренебрегается возможными внутренними напряжениями, обуславливающими сворачивание по оси a .

Придадим приведённым рассуждениям форму уравнений. Изменение энергии при сворачивании плоской бислойной пластины описывается как сумма трёх компонент, Дж/моль:

$$\Delta E_m = \frac{1}{\nu} (\Delta E_d + \Delta E_s - \Delta E_a) \quad (2.1)$$

где ν – количество вещества, моль; ΔE_d – изменение упругой энергии при сворачивании, Дж; ΔE_s – изменение поверхностной энергии при сворачивании, Дж; ΔE_a – изменение энергии межслоевого взаимодействия при сворачивании, Дж.

В [416] было показано, что упругая энергия изогнутой пластинки, Дж/м²:

$$E_d = \frac{k}{2} c^2 = \frac{Yh^3}{24(1-\mu^2)} c^2 \quad (2.2)$$

где k – изгибная жёсткость, Н/м; c – кривизна пластинки на половине толщины, м⁻¹; Y – модуль Юнга, Па; h – толщина пластинки, м; μ – коэффициент Пуассона.

Здесь необходимо сделать замечание относительно механических характеристик скручиваемых нанослоёв. Несмотря на обнаруженную в работе [417] зависимость упругих модулей от толщины слоя, а также показанную в [317] зависимость модуля Юнга нанотрубки от диаметра,

в работе при расчёте упругой энергии модуль Юнга будет приниматься постоянной величиной. Это допущение оправдывается тем, что при сворачивании слоя с образованием наносвитка толщина его практически не меняется.

Приведённое уравнение (2.2) справедливо для случая малых изгибов, при котором у плоского состояния (до изгиба) отсутствуют какие-либо внутренние напряжения. В случае сопряжения подслоёв с различными размерами такие напряжения будут естественным образом возникать в плоском состоянии, а их отсутствие будет характерно для состояния с конечной кривизной $c_0 = r_0^{-1}$, где r_0 – радиус кривизны механически ненапряжённого бислоя, м. Упругая энергия, в Дж/м², изогнутой с радиусом r пластинки тогда пропорциональна квадрату разности кривизн:

$$E_d = \frac{k}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)^2 \quad (2.3)$$

Упругая энергия, Дж/м², плоской пластины отсюда:

$$E_d^= = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{k}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)^2 = \frac{k}{2r_0^2} \quad (2.4)$$

Здесь и далее верхним индексом ⁼ обозначены параметры для плоского состояния, а верхним индексом [@] – для свёрнутого. Перейдём к рассмотрению частицы конечных размеров. Упругая энергия, в Дж, многостенного свитка, свёрнутого по спирали Архимеда, может быть получена интегрированием по длине сворачивания (спирали) в полярных координатах:

$$E_d^@ = \frac{k}{2} L_2 \int_0^{2\pi n} \left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0} \right)^2 \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)} d\varphi \quad (2.5)$$

где $r(\varphi) = r_{in} + f\varphi$ – переменный по длине L_1 радиус спирали Архимеда, м; n – число витков;

$f = (h + t)/2\pi$ – константа спирали Архимеда, $\sqrt{f^2 + r^2(\varphi)}$ – длина элемента интегрирования,

вытекающая непосредственно из выражения для определения длины спирали Архимеда, м;

r_{in} – внутренний радиус свитка на середине толщины, м; L_2 – длина свитка, м.

Для плоского состояния конечных размеров интегрирование не требуется:

$$E_d^- = \frac{k}{2r_0^2} L_1 L_2 \quad (2.6)$$

Приближение малых изгибов отвечает условию постоянства длины на середине толщины в плоском и свёрнутом состояниях:

$$L_1 = \int_0^{2\pi n} \sqrt{f^2 + r^2(\varphi)} d\varphi = \int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) d\varphi \quad (2.7)$$

Изменение упругой энергии, в Дж, при сворачивании определяется разностью:

$$\Delta E_d = E_d^@ - E_d^- \quad (2.8)$$

Процедура вычисления поверхностных энергий заключается в определении всех площадей поверхностей частицы и умножении каждой из них на соответствующее значение удельной поверхностной энергии. У плоского и свёрнутого состояний (смотрите рисунок 2.1) можно выделить 4 типа поверхностей: внешнюю, внутреннюю, торцевую и краевую:

$$\begin{aligned} E_s &= \sigma_o S_o + \sigma_i S_i + \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 = \\ &= \sigma_o L_{1,o} L_2 + \sigma_i L_{1,i} L_2 + 2\sigma_1 L_1 h + 2\sigma_2 L_2 h \end{aligned} \quad (2.9)$$

Для плоского состояния $L_1 = L_{1,o} = L_{1,i}$. Для свитка отличие заключается в начальных условиях спиралей:

$$\begin{aligned} L_{1,o}^@ &= \int_0^{2\pi n} \sqrt{f^2 + (r_{in} + h/2 + f\varphi)^2} d\varphi \\ L_{1,i}^@ &= \int_0^{2\pi n} \sqrt{f^2 + (r_{in} - h/2 + f\varphi)^2} d\varphi \end{aligned} \quad (2.10)$$

Поверхностная энергия частицы при размере менее 3-5 нм становится функцией кривизны [418,419]. В данной работе этой зависимостью пренебрегается. Такое допущение справедливо далеко не во всех случаях. Например, при формировании наноситка со структурой имоголита его можно рассматривать как очень грубое из-за небольшого диаметра имоголитовой

нанотрубки [237]. Интересно отметить, что работы [232,315,316,327], не учитывающие r_0 , списывают образование имоголитовой нанотрубки на разность $\Delta\sigma$, значение которой должно быть огромным чтобы привести к формированию тубуленов с нанометровыми размерами; исключительно за счёт $\Delta\sigma$ формируются свитки микронных размеров [36,37].

Аналогичным образом рассчитывается энергия межслоевого взаимодействия:

$$E_a^{\text{@}} = \begin{cases} 0, & n \leq 1 \\ u_a L_2 \int_0^{2\pi(n-1)} \sqrt{f^2 + (r_{\text{in}} + (h+t)/2 + f\varphi)^2} d\varphi \end{cases} \quad (2.11)$$

Приведённые уравнения выступают конечным приближением данной работы, на основании которого проводится численное моделирование. Можно провести ряд преобразований для представления компонент изменения энергии при сворачивании в более наглядной форме.

Изменение упругой энергии при сворачивании, в Дж:

$$\Delta E_d = \frac{k}{2} L_2 \int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) \left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0} \right)^2 d\varphi - \frac{k}{2} L_2 L_1 \frac{1}{r_0^2}$$

Вспоминая условие (2.7) для L_1 :

$$\Delta E_d = \frac{k}{2} L_2 \int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) \left[\left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0} \right)^2 - \frac{1}{r_0^2} \right] d\varphi = \frac{k}{2} L_2 \int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) \frac{r_0 - 2r(\varphi)}{r^2(\varphi)r_0} d\varphi$$

На 1 моль вещества:

$$\Delta E_{\text{dm}} = \frac{Yh^2 M}{24\rho(1-\mu^2)} \frac{\int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) \frac{r_0 - 2r(\varphi)}{r^2(\varphi)r_0} d\varphi}{\int_0^{2\pi n} l_1(\varphi) d\varphi} \quad (2.12)$$

где ρ - плотность вещества, кг/м³.

В случае расчёта изменения поверхностной энергии при сворачивании для изогнутого и плоского случаев используем уравнение (2.9) с соответствующими значениями длин L_1 . При вычитании, аналогичному (2.8), поверхностные энергии торцевых поверхностей сокращаются в данном приближении. Сгруппируем оставшиеся слагаемые:

$$\Delta E_s = L_2 \left[\sigma_o \left(\int_0^{2\pi n} l_{1,o}(\varphi) d\varphi - L_1 \right) - \sigma_i \left(L_1 - \int_0^{2\pi n} l_{1,i}(\varphi) d\varphi \right) \right]$$

Используем подстановку в виде:

$$\frac{\int_0^{2\pi n} l_{1,o}(\varphi) d\varphi - L_1}{L_1 - \int_0^{2\pi n} l_{1,i}(\varphi) d\varphi} = 1 + \delta_L \quad (2.13)$$

где δ_L - безразмерный малый параметр.

На 1 моль вещества тогда:

$$\Delta E_{sm} = \frac{M}{h\rho L_1} \left[\sigma_o (1 + \delta_L) - \sigma_i \right] \left(L_1 - \int_0^{2\pi n} l_{1,i}(\varphi) d\varphi \right) \quad (2.14)$$

Введём разность удельных поверхностных энергий:

$$\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma_i \quad (2.15)$$

Подставляя (2.15) в (2.14) получаем:

$$\Delta E_{sm} = \frac{M}{h\rho} \frac{L_1 - L_{1,i}}{L_1} (\Delta\sigma + \delta_L \sigma_o) \quad (2.16)$$

При $\Delta\sigma \neq 0$ при изгибе произведение $\delta_L \sigma_o \rightarrow 0$, поэтому можно записать следующее приближённое уравнение:

$$\Delta E_{sm} \simeq \frac{M}{h\rho} \frac{L_1 - L_{1,i}}{L_1} \Delta\sigma \quad (2.17)$$

Изменение энергии межслоевого взаимодействия, отнесённое к количеству вещества:

$$E_{\text{am}}^{\text{@}} = \begin{cases} 0, & n \leq 1 \\ \frac{M}{h\rho} u_a \frac{\int_0^{2\pi(n-1)} l_a(\varphi) d\varphi}{L_1} \end{cases} \quad (2.18)$$

Приведённые уравнения позволяют рассчитывать изменение энергии при сворачивании плоского слоя (бислоя) конечной массы в многостенный цилиндрический свиток с постоянной константой спирали. В качестве параметров, характеризующих морфологию частицы, в модели выступают внутренний радиус, число витков свитка и его длина. Первые две величины находятся в однозначном соответствии друг с другом согласно уравнению длины средней линии (2.7). Фиксированием тех или иных из перечисленных параметров и массы можно анализировать энергетику процесса сворачивания, радиального и аксиального роста, а также решать задачу о равновесной форме наносвитка.

2.1.2. Радиус кривизны механически ненапряжённого бислоя как функция межатомных расстояний

В описанной модели (2.1)-(2.18) параметр r_0 является одной из ключевых величин, определяющей морфологию сворачивающегося плоского бислоя. Выведем выражение для определения r_0 в геометрическом приближении, проиллюстрированном на рисунке 2.2. Идея сводится к тому, чтобы связать радиус кривизны с параметрами элементарной ячейки гипотетических подслоёв, самостоятельно существующих до сопряжения, а их, в свою очередь, с межатомными расстояниями. В тоже время при моделировании сворачивания слои рассматриваются как непрерывные изотропные среды. Из-за этого пренебрегается рядом эффектов, например, дискретизации размеров в результате роста по решёткам совпадающих узлов.

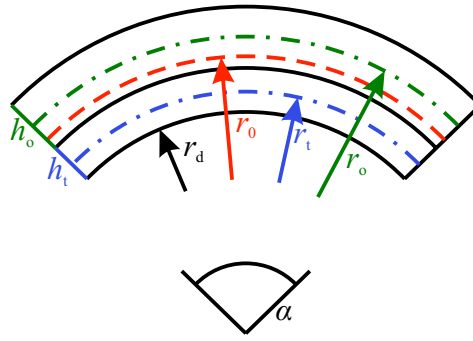


Рисунок 2.2 – К определению величины r_0 .

Пусть, в двумерном случае, сопрягаются два слоя длинами l_o , l_t и толщинами h_o , h_t .

Радиусы кривизны слоёв, м, выраженные относительно общего начального уровня:

$$\begin{aligned} r_o &= r_d + (h_o + h_t)/2 \\ r_t &= r_d + h_t/2 = r_o - h_o/2 \\ r_o &= r_d + h_t + (h_o + h_t)/2 = r_o + h_t/2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Длины соответствующих секторов, м:

$$\begin{aligned} l_t &= \alpha(r_o - h_o/2) \\ l_o &= \alpha(r_o + h_t/2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Тогда r_0 , выраженный через длину секторов, м:

$$r_0 = \frac{1}{2} \frac{h_o l_o + h_t l_t}{l_o - l_t} \quad (2.21)$$

На практике часто выполняется условие $h_o \simeq h_t \simeq h/2$, тогда:

$$r_0 \simeq \frac{h}{4} \frac{l_o + l_t}{l_o - l_t} \quad (2.22)$$

Поскольку при сопряжении двух слоёв образуется новое химическое соединение, можно записать требование равенства числа элементарных ячеек N в слоях:

$$\begin{aligned} l_t &= Nb_t \\ l_o &= Nb_o \end{aligned} \quad (2.23)$$

где b_t, b_o – параметры элементарных ячеек вдоль направления изгиба, м.

r_0 , выраженный через постоянные элементарных ячеек:

$$r_0 = \frac{1}{2} \frac{h_t b_t + h_o b_o}{b_o - b_t} \simeq \frac{h}{4} \frac{b_o + b_t}{b_o - b_t} \quad (2.24)$$

Радиус механически ненапряжённого бислоя связан, таким образом, с параметрами элементарных ячеек слоёв (подслоёв) до сопряжения. В некоторых случаях подслои могут существовать отдельно друг от друга, например, гидроксид магния как составляющий наносвиток хризотила. В то же время, пока неизвестно слоистое соединение на основе псевдогексагональной сетки тетраэдров SiO_4 – второй составляющей бислоя наносвитка хризотила. Поэтому для определения r_0 необходимо отталкиваться от геометрических параметров отдельных полиэдров и мотивов их упаковки. Линейные размеры подслоёв, необходимые для образования хотя бы одностенной нанотрубки, существенно превышают их постоянные элементарных ячеек. Так, для одностенной нанотрубки со структурой хризотила $l_i \cong 50$ нм, в то время как $b_i \cong 1$ нм, а $b_o - b_t \cong 0.01$ нм. В связи с этим мы предполагаем, что при таком различии линейных размеров можно пренебречь эффектами, связанными с образованием решёток совпадающих узлов и вместо дискретного представления структуры подслоёв использовать приближение непрерывных сред для моделирования процесса сворачивания.

Приведём формулы для определения характерных размеров подслоёв в различных гидросиликатах (рисунок 2.3).

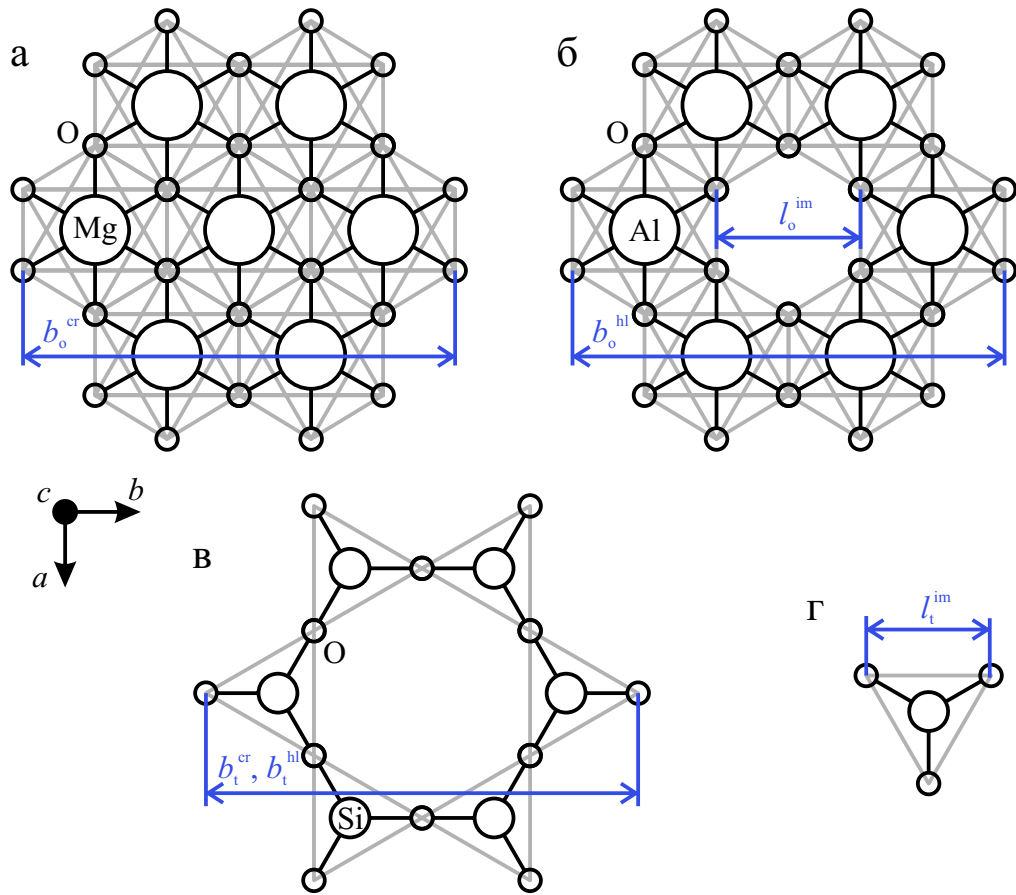


Рисунок 2.3 – Характерные размеры подслоёв структур хризотила (а и в), галлуазита (б и в), имоголита (б и г).

Для хризотила определение b_o^{cr} сводится к вычислению длин рёбер трёх металл-кислородных октаэдров, а определение b_t^{cr} - к расстоянию между крайними вершинами кремний-кислородных тетраэдров псевдогексагональной сетки.

Из геометрических соображений для структуры хризотила получаем:

$$\begin{aligned}
 b_o^{cr} &= 3\sqrt{2d_{MgO}^2(1 - \cos \alpha_o)} \simeq 3\sqrt{2}d_{MgO} \\
 b_t^{cr} &= 4d_{SiO} \sin \alpha_t (1 + \cos \gamma_h) \simeq 6d_{SiO} \sin \alpha_t
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

где d_{MgO} – расстояние магний-кислород, нм; d_{SiO} – расстояние кремний-кислород, нм; α_o – валентный угол O-Mg-O; α_t – валентный угол O-Si-O; γ_h – угол псевдогексагональной сетки.

В октаэдрическом подслое структуры галлуазита имеется полость, поэтому:

$$\begin{aligned} b_o^{\text{hl}} &= 2\sqrt{2d_{\text{AlO}}^2(1 - \cos\alpha_o)} + d_{\square} \simeq 3\sqrt{2}d_{\text{AlO}} \\ b_t^{\text{hl}} &= b_t^{\text{cr}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

где d_{\square} – размер полости, нм, который можно принять равным размеру полиэдра.

В структуре имоголита отсутствует полноценный тетраэдрический подслой. Вместо этого отдельные тетраэдры SiO_4 встраиваются в полость октаэдрического подслоя. Размеры l_o^{im} и l_t^{im} определяются как расстояния между соответствующими атомами кислорода в подслоях, по которым происходит химическое сопряжение.

Следует обратить внимание на то, что из-за несимметричности окружения параметры структуры октаэдрического и тетраэдрического подслоёв отличаются от идеальных, причём это выражается в значениях как межатомных расстояний, так и углов.

2.2. Экспериментальная часть

В данном подразделе рассматриваются экспериментальные методы химического синтеза гидросиликатных соединений различного состава и их характеристики физическими методами.

2.2.1. Синтез исходных композиций

В работе использовалось два подхода к созданию исходных композиций, различающиеся по наличию химического сопряжения между компонентами до их гидротермальной обработки. В первом случае, например для создания исходной композиции состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, навеска аморфного SiO_2 (аэросил А-300 с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$) диспергировалась в 2 М водном растворе NaOH . К полученной суспензии с помощью капельной воронки с скоростью около 2 капли в секунду при интенсивном перемешивании добавлялся 1 М водный раствор MgCl_2 , полученный растворением соответствующего кристаллогидрата. Количества MgCl_2 и SiO_2 подбирались таким образом, чтобы исходная композиция удовлетворяла стехиометриче-

скому соотношению хризотила $Mg:Si=3:2$. Количество $NaOH$ рассчитывалось с 5% избытком осаждения $Mg(OH)_2$. Последняя контролировалась с помощью рН-индикатора а также добавлением капли осадителя [420].

Полученный осадок очищался от избытка Na^+ , Cl^- и OH^- ионов с помощью отстаивания-декантации и фильтровании под вакуумом. Присутствие Cl^- ионов проверялось качественной реакцией с ионам Ag^+ , а OH^- ионов – по наблюдаемому значению рН. По окончании процесса очистки осадок высушивался при температуре не более $100\text{ }^\circ C$ на воздухе и измельчался в агатовой ступке.

При подготовке исходных композиции более сложного, многокомпонентного состава к щелочной суспензии SiO_2 добавлялась смесь водных растворов соответствующих хлоридов. Количества веществ при этом рассчитывались исходя из предполагаемой схемы изоморфизма.

Исходные для гидротермальной обработки композиции второй группы были взяты в виде механических смесей оксидов (SiO_2 , GeO_2) и гидроксидов, как это описано в [210]. Гидроксиды различных металлов готовились по аналогичной описанной выше методике обратного осаждения, но в отсутствии аморфного SiO_2 .

2.2.2. Гидротермальная обработка

Гидротермальная обработка проводилась в сосудах высокого давления различной конструкции. В интервалах температур до $250\text{ }^\circ C$ использовались сосуды с тиглем из тефлона объёмом 16 мл. Синтез при более высоких температурах (до $400\text{ }^\circ C$) проводился в сосудах с тиглями из нержавеющей стали общим объёмом около 30 мл или титана общим объёмом 250 мл. В качестве гидротермальной среды использовались вода или водные растворы 0.1-0.5 М $NaOH$.

Объём жидкой среды определялся исходя из доступного пространства сосуда и требуемых *PT*-условий [242] по выражению:

$$V = Q_T^P \left(V_{\text{in}} - \frac{m}{\rho} \right) \quad (2.27)$$

где Q_T^P – коэффициент заполнения, зависящий от выбранных *PT*-условий; V_{in} – доступный внутренний объём сосуда, см³; m – масса навески, г; ρ – плотность вещества навески, г/см³.

Время изотермической выдержки варьировалось от 0.5 до 168 часов. По окончании выдержки автоклавы охлаждались на воздухе. В случае гидротермальной обработки в щелочном растворе образцы отмывались до нейтральной реакции дистиллированной водой с отделением осадка отстаиванием в керамических чашках с последующей декантацией. Все образцы высушивались на воздухе при температуре не более 100 °С.

2.2.3. Рентгеновская дифрактометрия

Метод использовался для идентификации структурного состояния образцов [421]. Измерения проводились на двух приборах: рентгеновских дифрактометрах порошкового типа Shimadzu XRD-7000 с медным анодом и ДРОН-3 с кобальтовым анодом. Достаточное количество образца уплотнялось в специальную кювету, которая затем помещалась в крепление дифрактометра. Съёмки проводились в интервале 5-90° по углу 2θ с шагом 0.02° при ускоряющих напряжениях 30-35 кВ и токе 20-30 мА. Стандартное время экспозиции в точке составляло 1-2 с. Идентификация структурного состояния осуществлялась путём сопоставления с информацией о соединениях, имеющейся в базе данных ICDD PDF-2. Определение основных параметров дифракционных максимумов (положение, интегральная интенсивность, асимметрия), и далее, границ областей когерентного рассеяния, параметров элементарной ячейки проводилось с помощью программного комплекса PDWin. Для визуализации исследуемых структур использовалась программа VESTA [189,422].

Границы областей когерентного рассеяния, в нм, связанные с размерами кристаллита, определялись по формуле Шеррера:

$$d_{\text{CSR}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.28)$$

где K – безразмерный коэффициент, около 1; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – полная ширина рефлекса на полувысоте, рад; θ – угол дифракции, рад.

2.2.4. ИК-спектроскопия

Основной задачей метода в данной работе был анализ изменений колебательных состояний связей О-Н, Si-O, Me-O в структуре исходных композиций и продуктов гидротермальной обработки. Для этого использовался ИК-Фурье спектрометр ФСМ-1202. Основной методикой было получение спектра пропускания образца в виде гомогенизированной со спектрально-прозрачным в исследуемом диапазоне веществом – бромидом калия [423].

Не более 1-1.5 мг образца смешивалось в ступке из яшмы с навеской 199 мг КВг. Гомогенизированная смесь помещалась в пресс-форму; с помощью ручного гидравлического пресса к ней прикладывалось давление 20 МПа на 0.5-1 мин. После сброса давления и установки таблетки в прибор снимались спектры пропускания в диапазоне волновых чисел 450-4000 см^{-1} . В качестве образца сравнения использовалась таблетка из 200 мг КВг. Идентификация полос поглощения проводилась с помощью анализа имеющихся литературных данных а также с помощью полученных ИК-спектров пропускания отдельных компонентов синтезируемых химических соединений, например $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и SiO_2 .

2.2.5. Электронная микроскопия и микроанализ

В работе использовались электронные микроскопы сканирующего и просвечивающего типов. Основными задачами были наблюдение морфологических особенностей агрегатов и отдельных частиц, а также получение информации об элементном составе исследуемых образцов

и отдельных частиц. Использовались сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) FEI Quanta 200 и Carl Zeiss Merlin, просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) JEOL JEM 2100F и Carl Zeiss Libra 200. Параметры электронного пучка: ускоряющее напряжение и ток – варьировались в зависимости от задачи [424]. Образцы для микроскопии готовились нанесением небольшого количества образца на проводящую подложку (для СЭМ) или осаждением предварительно диспергированных с помощью ультразвука частиц из водной дисперсии на достаточно тонкую полимерную плёнку (для ПЭМ) [425]. Размеры частиц на полученных СЭМ- и ПЭМ-изображениях определялись с помощью программы ImageJ [426].

Задача определения элементного состава решалась с помощью рентгеноспектральных микроанализаторов с дисперсией по энергии, входящих в состав сканирующих и просвечивающих микроскопов. Содержание элементов, нормированное на 100%, вычислялось с помощью метода ZAF-коррекции.

2.2.6. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия [427] (или метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР)) применялась для исследования зарядового, структурного и магнитного состояния ионов железа в железосодержащих образцах [428]. Съёмка спектров проводилась на спектрометре фирмы WISSEL в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Источником гамма-квантов служил изотоп Co^{57} в матрице Rh активностью 30 мКи. Калибровка энергетической шкалы осуществлялась с помощью фольги металлического железа ($\alpha\text{-Fe}$). Обработка экспериментальных данных проводилась в программном пакете MOSSFIT, в основе которого лежит линеаризованный метод наименьших квадратов.

2.2.7. Магнитные измерения

Для исследования магнитных свойств наносвитков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ применялся вибрационный магнетометр VSM-5T (Cryogenic Ltd.) [333]. Образец исследовался в температурном ин-

тервале 4-300 К при величине внешнего магнитного поля до 5 Т, в том числе методом охлаждения-нагрева в нулевом и ненулевом магнитных полях (ZFC-FC).

2.2.8. Атомно-силовая микроскопия для измерения механических характеристик наносвитков

Механические свойства отдельных наносвитков определялись путём их изгиба [429,430]. Нагрузка создавалась с помощью кантилевера атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра Аура (NT-MDT). Наносвитки осаждались из водной суспензии на лавсановую трековую мембрану со средним диаметром пор 0.6 и 1.0 мкм. Для измерения вертикальной контактной жёсткости выбирались наносвитки, образующие «мостик» над порой, продольные оси которых были бы в максимальной степени сонаправлены с осью кантилевера (смотрите рисунок 2.4).

Контактная жёсткость наносвитка, в Н/м, рассчитывалась по выражению:

$$k_s = k_c \frac{S}{S_0 - S} \quad (2.29)$$

где k_c – жёсткость зонда, Н/м, определяемая по алгоритму Садера [431]; S и S_0 – наклоны силовых кривых $F(z)$ в области свитка над порой и над подложкой, соответственно.

Модуль Юнга отдельного наносвитка вычислялся по формуле:

$$Y = P k_{\min} \frac{L_b^3}{192I} \quad (2.30)$$

где k_{\min} – минимальная изгибная жёсткость, Н/м (обычно посередине «мостика»); $I = \pi D^4/64$ – момент инерции стержня цилиндрического сечения, м⁴; L_b – длина деформируемой части наносвитка, м (рисунок 2.4); D – внешний диаметр наносвитка, м; P – параметр учёта условий закрепления. Внешний диаметр определялся по результатам сканирования профиля поверхности части наносвитка, располагающегося над подложкой. Внутренний диаметр недоступен для наблюдения с помощью АСМ; поскольку его значение мало по сравнению с внешним диаметром, при расчёте момента инерции он обычно либо опускался, либо использовался диапазон значений из данных ПЭМ (смотрите подраздел 2.2.5).

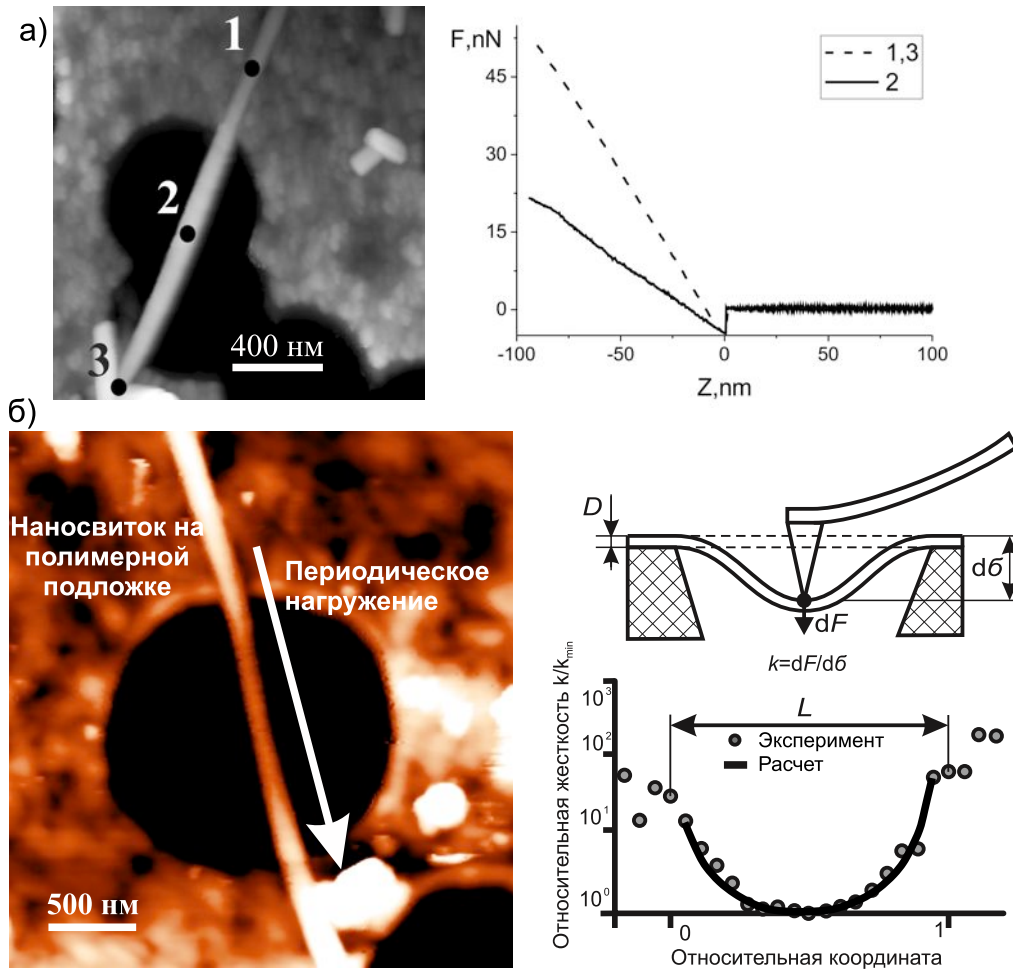


Рисунок 2.4 – а) Схема АСМ-эксперимента по определению изгибной жёсткости и морфологии отдельного наносвитка на полимерной трековой мембране с учётом наклона силовых кривых в точках над порой и над поверхностью подложки (в приближении абсолютно жёсткого объекта).

б) Схема АСМ-эксперимента по определению профиля изгибной жёсткости наносвитка, необходимого для анализа условий закрепления.

Параметр P изменяется от 1 до 4 и учитывает, таким образом, условия закрепления: концы свитка жёстко связаны с подложкой или свободно опираются на неё. Условия закрепления а также длина деформации L_b определялись с помощью построения профиля жёсткости наносвитка над порой (рисунок 2.4). Профиль получается при последовательном измерении контактной жёсткости (и вычислении изгибной жёсткости по выражению (2.29)) через некоторый промежуток по длине свитка. Длина деформируемой части определялась исходя из профи-

ля жёсткости (рисунок 2.4) по наблюдаемым точкам перелома на профиле. Экспериментальные точки сравнивались с теоретическими зависимостями профиля изгибной жёсткости стержня со свободно опёртыми и зажатыми концами, обладающие значением параметра P 4 и 1, соответственно [432].

2.2.9. Адсорбционно-структурный анализ

Данный метод использовался для определения величины удельной поверхности частиц, а также распределения пор по размерам. Измерения изотерм адсорбции проводились на приборе Micromeritics ASAP 2020. В качестве вещества, заполняющего поры, использовался азот. Для удаления сорбированной воды образцы предварительно выдерживались в вакууме при 100 °С до постоянной массы. Обработка изотерм адсорбции проводилась в прилагаемом к прибору программном обеспечении. Удельная поверхность и распределение пор по размерам рассчитывались по методам функционала плотности (DFT) и Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) [433]. Распределение пор по размерам было получено с помощью модели цилиндрических пор в силикатных соединениях, доступной на сайте поставщика.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная глава содержит 2 раздела, включающие, соответственно, теоретические и экспериментальные результаты использования рассмотренных в главе 2 методов исследования.

3.1. Моделирование процесса сворачивания

В данном разделе приведены результаты численного решения уравнений раздела 2.1, а также проведено сравнение некоторых результатов вычислений с экспериментальными данными просвечивающей электронной микроскопии, полученными автором или представленными в литературе.

3.1.1. Одностенная трубка и свиток большой длины

Начнём рассмотрение результатов моделирования с частного случая: сворачивания протяжённого плоского слоя в одностенную нанотрубку или свиток [412]. Будем считать, что в одностенном случае энергия межслоевого взаимодействия $U_a = 0$, и влияние торцов также пренебрежимо мало в связи с большой протяжённостью бислоя. Будем искать изменение энергии в форме (2.1), но на единицу поверхности, Дж/м²:

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_s \quad (3.1)$$

Изменение упругой энергии, в Дж/м², при образовании однослойной нанотрубки, аналогично (2.5), (2.6) и (2.8) получается

$$\Delta E_d = E_d^{\text{NT}} - E_d^{\text{пл}} = \frac{k}{2} \left[\left(\frac{1}{r_{\text{in}}} - \frac{1}{r_0} \right)^2 - \frac{1}{r_0^2} \right] = \frac{Yh^3}{24(1-\mu^2)} \frac{r_0 - 2r_{\text{in}}}{r_0 r_{\text{in}}^2} \quad (3.2)$$

При расчёте изменения поверхностной энергии, в Дж/м², принимаются во внимание только внутренняя и внешняя поверхности:

$$\Delta E_s = \frac{1}{2r_{\text{in}}} \left[\sigma_o \left(r_{\text{in}} + \frac{h}{2} \right) + \sigma_i \left(r_{\text{in}} - \frac{h}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} (\sigma_o + \sigma_i) = \frac{\Delta \sigma h}{4r_{\text{in}}} \quad (3.3)$$

В случае сворачивания в свиток используются соответствующие интегралы, Дж/м²:

$$E_d^@ = \frac{k}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{r(\varphi)} - \frac{1}{r_0} \right)^2 d\varphi$$

$$E_s^@ = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2r(\varphi)} \left[\sigma_o \left(r(\varphi) + \frac{h}{2} \right) + \sigma_i \left(r(\varphi) - \frac{h}{2} \right) \right] d\varphi$$
(3.4)

Для вычисления энергетического выигрыша за счёт вкладов упругой и поверхностной энергий при сворачивании слоя со структурой хризотила необходимо определить значения ряда параметров, входящих в уравнения (3.1)-(3.3). Значения необходимых параметров для расчёта приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения основных физических параметров слоя со структурой хризотила, используемые при моделировании процесса сворачивания.

Параметр, буквенное обозначение, единицы измерения	Среднее	Диапазон	Ссылка
Молярная масса M , г/моль	277.4	-	-
Толщина слоя h , нм	0.4	-	[202]
Межслоевое расстояние t , нм	0.3	-	[202]
Плотность ρ , г/см ³	2.5	-	[330]
Модуль Юнга Y , ГПа	300	60..600	[219,316,430]
Коэффициент Пуассона μ	0.2	-	-
Радиус кривизны механически нена- пряжённого слоя r_0 , нм	8.8	5..20	[434]
Разность удельных поверхностных энергий $\Delta\sigma$, Дж/м ²	0.3	-0.6..0.6	-
Удельная энергия адгезии u_a , Дж/м ²	0.01	0..0.1	[239]

На рисунке 3.1 приведены результаты расчёта $\Delta E^{\text{NT}}(r)$ по выражениям (3.1)-(3.3). Все зависимости имеют вид асимметричного минимума. Положение минимума может быть определено аналитически путём приравнивания нулю производной $\partial(\Delta E)/\partial r_{\text{in}}$. Получается, что:

$$r_{\text{p}}^{\text{NT}} = \frac{4kr_0}{4k - r_0\Delta\sigma h} \quad (3.5)$$

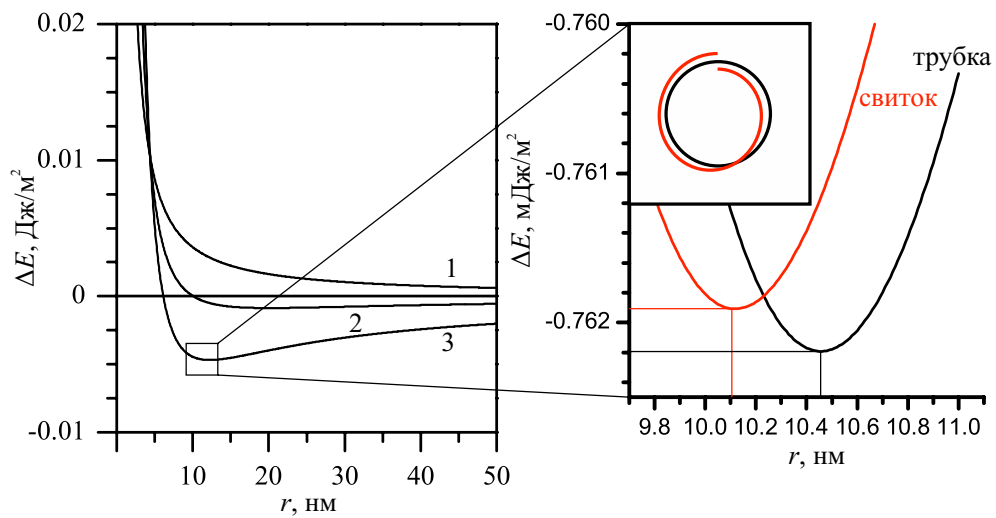


Рисунок 3.1 – Изменение энергии при сворачивании в трубку радиуса r при $\Delta\sigma$ 0.3 Дж/м^2 и Y , ГПа: 60 (кривая 1), 300 (кривая 2) и 600 (кривая 3). Справа: сравнение положений энергетических минимумов при сворачивании пластины в трубку или свиток.

Также интересно условие $\Delta E^{\text{NT}}(r) = 0$, выполнение которого означает как энергетическое равенство плоского и свёрнутого состояний, так и предельно возможный радиус кривизны сворачивания:

$$r_{\infty}^{\text{NT}} = \frac{2kr_0}{4k - r_0\Delta\sigma h} = \frac{1}{2}r_{\text{p}}^{\text{NT}} \quad (3.6)$$

Для случая симметричного слоя без внутренних напряжений в исходном, плоском состоянии, $r_0 \rightarrow \infty$, и выражение (3.5) принимает вид:

$$r_{p,\text{sym}}^{\text{NT}} = \frac{4k}{-\Delta\sigma h} \quad (3.7)$$

Те же выражения для свитка будут достаточно громоздкими из-за наличия процедуры интегрирования. Сравнение расчётов $\Delta E(r)$ для трубки и свитка обнаруживает две особенности (рисунок 3.1). Энергетический эффект при сворачивании в трубку всегда больше, даже без учёта торцов, поскольку слой может принять кривизну близкую к условию (3.5) по всей своей длине, в то время как свиток вынужден располагаться по заданной спирали Архимеда. В связи с этим, второе, внутренний радиус свитка $r_p^@$ как начальный радиус спирали будет всегда меньше r_p^{NT} на величину порядка h , поскольку концы свитка отстоят от «оптимального» положения трубки в большую и меньшую стороны (вставка на рисунке 3.1). Образование нанотрубки при сворачивании будет энергетически выгодным при условии малых линейных размеров пластины: $L_1 \leq 2\pi r_0$. Далее больший энергетический выигрыш даст образование свитка с внутренним радиусом $r_{\text{in}}^@ < r_0$ и внешним радиусом $R^@ > r_0$, имеющим также понижающее поверхностную энергию межслоевое пространство (смотрите подраздел 2.1.1). Помимо этого, образование свитков может быть связано с вариацией химического состава, то есть с вариацией величин r_0 , f , Y и $\Delta\sigma$ по дине L_1 .

Возвращаясь к анализу (3.5), можно построить зависимости $r_p^{\text{NT}}(Y, \Delta\sigma)$ при известных параметрах h , r_0 , μ . На рисунке 3.2 представлены результаты расчёта в виде сечений поверхности $r_p^{\text{NT}}(Y, \Delta\sigma)$ для нанотрубок с параметрами h 0.4 нм, r_0 9 нм, μ 0.2. При отсутствии вклада $\Delta\sigma$ (кривая 3) слой искривляется с равновесным радиусом $r_m = r_0$. При $\Delta\sigma > 0$ действия сил размерного несоответствия и различия поверхностных энергий противоположно направле-

ны (рисунок 3.3). Вследствие этого бислой будет разгибаться таким образом, чтобы сторона с большей поверхностной энергией занимала меньшую внутреннюю поверхность. Степень разгибания будет тем выше, чем меньше модуль Юнга бислоя. $\Delta\sigma < 0$, напротив, оказывает дополнительное скручивающее действие, также возрастающее с уменьшением модуля Юнга. Силы размерного несоответствия (внутренних напряжений) в любом случае стремятся вернуть бислой к состоянию с радиусом кривизны r_0 .

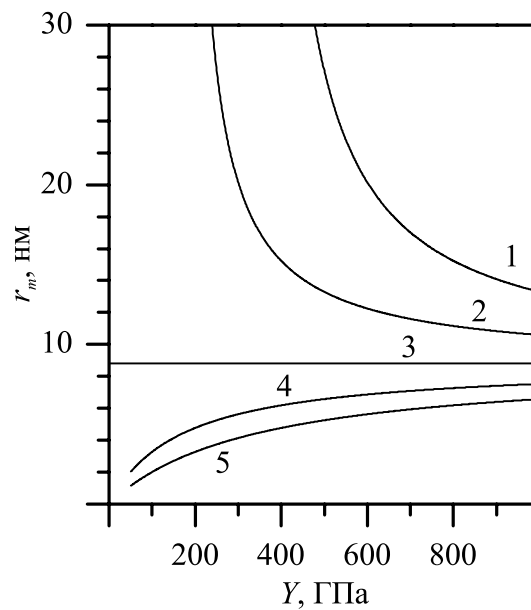


Рисунок 3.2 – Зависимость положения минимума изменения энергии при сворачивании r_p от модуля Юнга, ГПа, и $\Delta\sigma$, Дж/м²: 0.6 (кривая 1), 0.3 (кривая 2), 0 (кривая 3), -0.3 (кривая 4) и -0.6 (кривая 5).

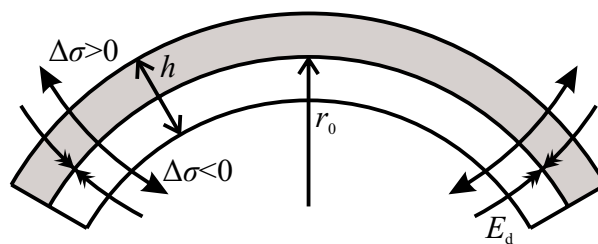


Рисунок 3.3 – Модель изгиба бислоя.

На практике большинство слоистых нанотрубок и наносвитков не только имеют конечные размеры, но и многостенную структуру. Для их энергетического описания необходимо использовать более общие уравнения, представленные в теоретической части работы. С другой стороны, выявленные в данном подразделе тенденции будут сохраняться и для многостенного случая. Анализ случаев образования многостенных структур типа «трубка в трубке» и «свиток» аналогичны, однако рассматривать последний представляется более удобным в связи с наличием интегрирования по длине спирали вместо дискретной операции суммирования по числу вложенных друг в друга трубок: ресурсоёмкость решения выражения из сумм существенно возрастает с увеличением числа вложенных трубок.

3.1.2. Многостенный свиток конечных размеров

В таблице 3.1 на странице 50 представлены используемые при расчёте параметры бислоя конечных размеров. В качестве параметров состояния с минимумом энергии теперь выступают внутренний радиус наносвитка r_{in} и число витков n . С помощью этих параметров при необходимости вычисляется внешний радиус:

$$R = r_{in} + n(h + t) \quad (3.8)$$

Результаты расчёта с использованием средних значений приведены на рисунке 3.4. Напоминаем, что величины r_{in} и n связаны друг с другом уравнением (2.7) определения длины спирали. Процесс увеличения n и, вместе с этим, уменьшения r_{in} можно наглядно представить как движение пластины по заданной траектории спирали Архимеда. В начале изгиба ($n \leq 1$) наблюдается сравнительно небольшой энергетический выигрыш за счёт релаксации внутренних напряжений. При сворачивании более чем на один виток происходит резкое увеличение выигрыша в энергии, связанное с появлением взаимодействия E_a между слоями [413].

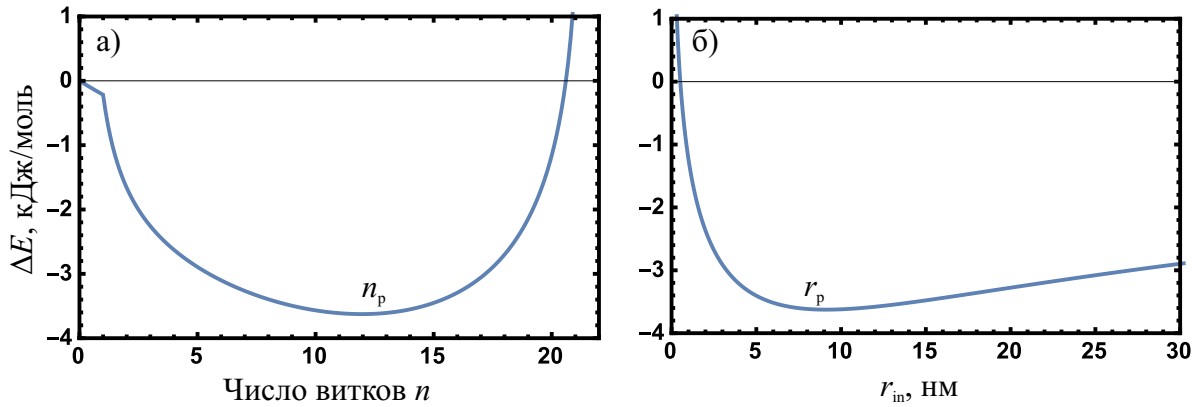


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения энергии при сворачивания в свиток а) от числа витков; б) от радиуса внутреннего канала.

На зависимостях $\Delta E(n)$ и $\Delta E(r_{in})$ можно выделить энергетический минимум с параметрами n_p и r_p . Дальнейшее сворачивание (с большим n и меньшим r_{in}) становится энергетически невыгодным. С целью исследования влияния составляющих энергии свитка на геометрию сечения варьировались следующие физические параметры модели: модуль Юнга, удельная поверхностная энергия внешнего слоя и удельная энергия межслоевого взаимодействия. Выбор этих параметров обусловлен, соответственно, наблюдаемыми в эксперименте вариациями значений модуля Юнга [219,430], изменениями поверхностной энергии и энергии межслоевого взаимодействия при сорбции различных веществ на поверхности или депротонизации.

При увеличении значения модуля Юнга (рисунок 3.5) внутренний радиус свитка уменьшается и стремится к постоянной величине, число витков, напротив, увеличивается. Это говорит о скручивании свитка таким образом, чтобы расположить как можно большее количество витков ближе к r_0 . Увеличение удельной поверхностной энергии слоя со стороны сетки октаэдров MgO_6 приводит к разворачиванию свитка, то есть к увеличению внутреннего радиуса и уменьшению числа витков (рисунок 3.5). Рост энергии E_a способствует скручиванию свитка аналогично действию увеличения модуля Юнга таким образом, чтобы как можно большая часть поверхности свитка находилась в межслоевом пространстве.

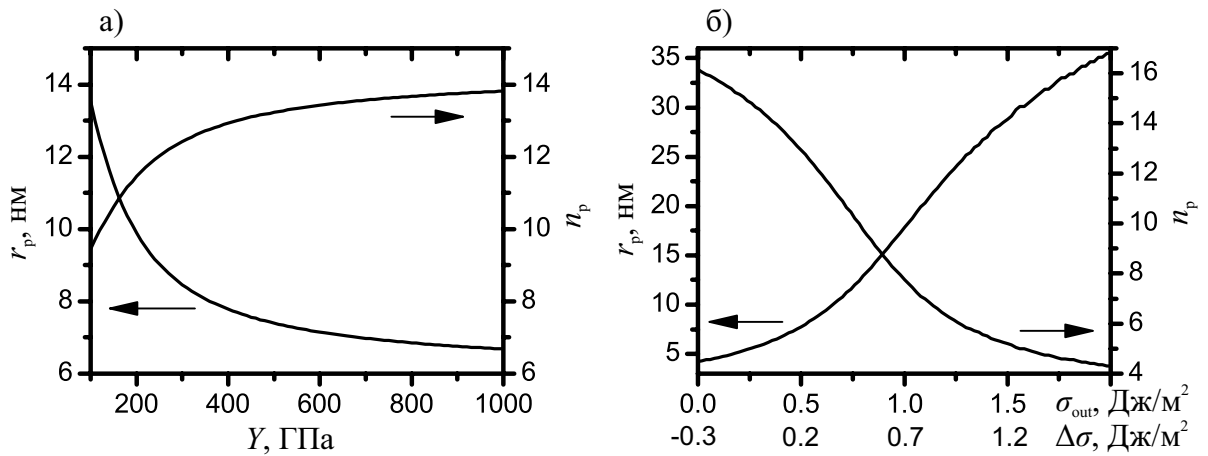


Рисунок 3.5 – Зависимость геометрических параметров сечения многослойного наносвитка, соответствующих минимуму энергии а) от модуля Юнга; б) от значения удельной поверхностной энергии.

3.1.3. Радиальный рост наносвитка

В подразделах 3.1.1 и 3.1.2 с помощью разработанной модели были рассмотрены случаи сворачивания плоского слоя в одностенный свиток (трубку) большой длины и в многостенный свиток конечных размеров (конечной массы). В данном подразделе исследуется рост наносвитка в радиальном направлении: при этом увеличивается длина спирали L_1 и остаётся постоянной длина свитка L_2 [414]. Эта модельная ситуация, проиллюстрированная на рисунке 3.6, оказывается уже достаточно близко к случаю перекристаллизации наносвитков в гидротермальных условиях, чтобы можно было провести сравнение между ними. В частности, интерес представляют расчётные внешний (D_p) и внутренний (d_p) диаметры наносвитков в состоянии с минимумом энергии и, с другой стороны, данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наносвитков различной природы и состава. Фиксированной длиной свитка L_2 в первом приближении можно пренебречь, поскольку существует большое количество экспериментальных свидетельств о слабой корреляции между значениями длины свитка и внутренними и

внешними диаметрами. Это справедливо как для синтетических, так и для природных нанотубулярных волокон.

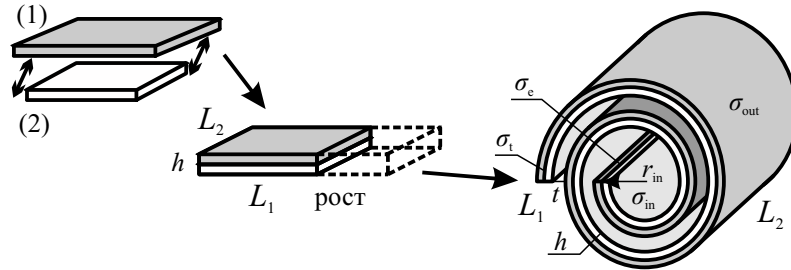


Рисунок 3.6 – Сопряжение двух размерно несогласованных подслоёв (1) и (2), образование и радиальный рост свитка по направлению L_1 .

Прежде чем производить сравнение, рассмотрим влияние основных параметров модели на характер связи между внешним и внутренним диаметром в минимуме энергии $d_p(D_p)$ при радиальном росте. В таблице 3.1 представлены используемые при расчёте параметры. Свиток наращивался по длине L_1 от 100 нм до 10 мкм с шагом 100 нм при постоянной длине свитка L_2 1 мкм.

Результаты модельных расчётов приведены на рисунке 3.7 и рисунке 3.8. Каждая точка соответствует оптимальной геометрии сечения наносвитка на данном шаге увеличения длины спирали L_1 . С целью определения влияния структурных и энергетических параметров на морфологические характеристики наносвитков варьировались значения Y , r_0 , $\Delta\sigma$, u_a . Вариации указанных параметров обусловлены следующими физическими причинами. В ряде работ отмечалось, что модуль Юнга нанотубуленов зависит от величины внешнего диаметра [230,343]. Разность $\Delta\sigma$, а также u_a могут изменяться при изменении химического состава окружающей среды, влияющей на состав и состояние поверхности наносвитков (сорбция/десорбция, депротонирование, дефектообразование). Параметр r_0 зависит от значений параметров кристаллической

структуры сопряжённых подслоев и может изменяться при изменении химического состава слоя.

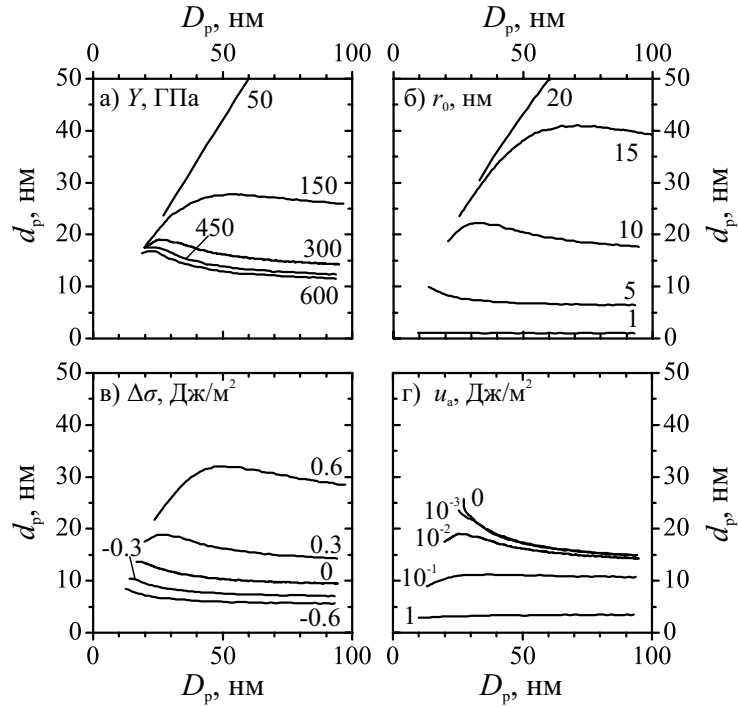


Рисунок 3.7 – Связь между внутренним и внешним диаметрами наносвіткa в состоянии с минимумом энергии в зависимости от а) модуля Юнга, б) радиуса r_0 , в) разности удельных поверхностных энергий, г) удельной энергии адгезии.

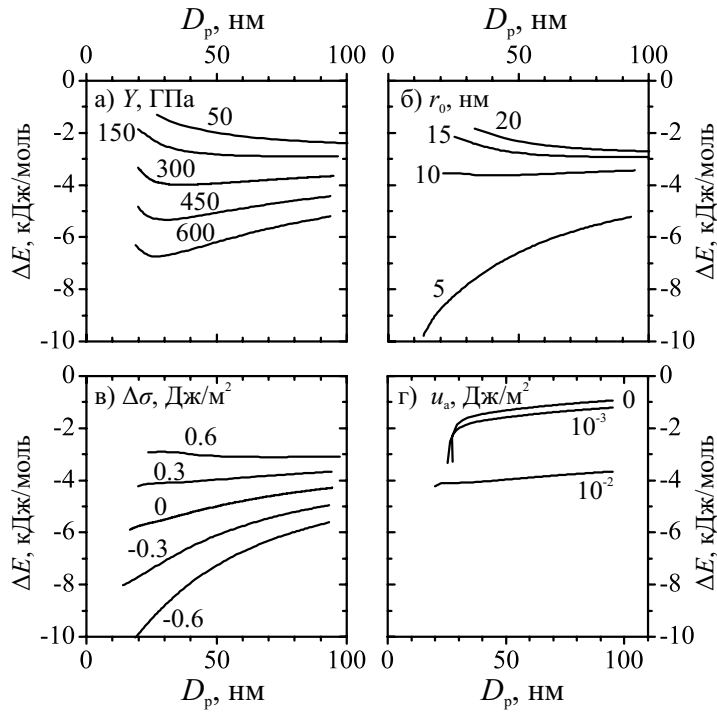


Рисунок 3.8 – Энергетический эффект радиального роста при различных а) модуле Юнга, б) радиусе r_0 , в) разности удельных поверхностных энергий, г) удельной энергии адгезии.

На $d(D)$ зависимостях (рисунок 3.7) можно выделить несколько режимов радиального роста: (1) рост с асимптотическим уменьшением внутреннего диаметра; (2) рост с близкой к линейной зависимостью $d(D)$; (3) промежуточные виды зависимости $d(D)$. Начальная часть зависимости $d(D)$ определяется отношением между упругой ΔE_d и поверхностной ΔE_s энергиями. В случае $\Delta\sigma > 0$ поверхностная энергия конкурирует с упругой энергией за направление изгиба слоя, и $d(D)$ кривая сначала идёт вверх. Однако с увеличением L_1 значения ΔE_d и ΔE_s растут с разной скоростью, и в конечном итоге упругая энергия приобретает доминирующее влияние на характер зависимости $d(D)$. При этом на $d(D)$ зависимости появляется экстремум. В случае $\Delta\sigma < 0$ все вклады в энергию сворачивания действуют в одном направлении, что сразу приводит к асимптотическому уменьшению внутреннего диаметра с увеличением внешнего диаметра. Соответственно ведут себя $\Delta E(D)$ -зависимости (рисунок 3.8): с ростом Y положение минимума энергии углубляется и стабилизируется, с ростом $\Delta\sigma$ положение минимума смещается в боль-

шие по величине D области. Высокая удельная энергия адгезии u_a способствует интенсивному сворачиванию свитка и значительному увеличению энергетического выигрыша при радиальном росте. Увеличение значений r_0 смещает экстремум $d(D)$ и $\Delta E(D)$ кривых в область больших значений D . Следует отметить, что при увеличении L_1 зависимость $\Delta E(D)$ проходит через минимум. Наносвитки, которые имеют большие значения L_1 , а следовательно, и D , чем отвечающие минимуму $\Delta E(D)$, будут стремиться прийти к минимуму энергии путём уменьшения L_1 с одновременным увеличением L_2 (аксиальный рост) вследствие массопереноса по наносвитку с сохранением его общей массы, или за счёт массопереноса на другие частицы, имеющие меньшие значения L_1 . Действительно, синтетические и природные наносвитки с течением времени не стремятся увеличивать внешний диаметр, а вместо этого предпочитают расти в длину с образованием агрегатов в виде параллельно ориентированных волокон. Выравнивание по величине внешнего диаметра в агрегате способствует сокращению межчастичного пространства и особенно характерно для хорошо окристаллизованных природных образцов. Выборочный рост по одному из направлений отличает рассматриваемую систему от классического случая роста зёрен в керамических материалах по всем направлениям в процессе перекристаллизации.

Для сравнения полученных расчётных данных использовался синтетический гидросиликат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила, полученный гидротермальной обработкой исходной смеси при температуре 240 °С, давлении 50 МПа, в водном растворе 0.5 М NaOH в течение 168 часов

Рисунок 3.9 показывает, что большинство экспериментальных точек может быть описано одной модельной кривой радиального роста, энергетический минимум которой близок к максимуму экспериментальной гистограммы распределения по внешним диаметрам (сравните также литературные данные в таблице 1.1 из подраздела 1.2.2. литературного обзора). Однако, в области малых значений внутреннего и внешнего диаметров наблюдается значительное отклонение экспериментальных точек от расчётной кривой. Данная область по сути является началь-

ной областью роста, в которой может играть существенную роль большое количество вариаций сворачивания, например, из-за локально различных r_0 и $\Delta\sigma$, связанных с различием химического состава, его отклонением от идеальной стехиометрии. Эти начальные стадии могут быть удовлетворительно описаны модельными кривыми радиального роста с другими значениями структурных параметров. В то же время, энергетический выигрыш при осуществлении роста вдоль этой кривой будет меньше (рисунок 3.8), поэтому высока вероятность, что рост с изменением размерных параметров вдоль этой кривой не получит дальнейшего развития.

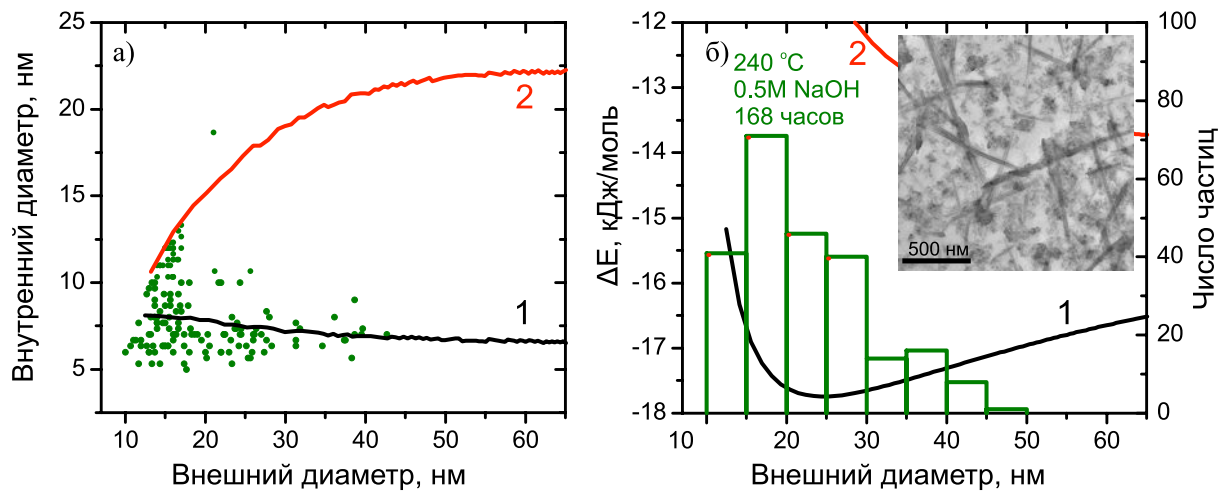


Рисунок 3.9 – а) Экспериментальные точки (по результатам обработки ПЭМ-изображений) и модельные кривые при значениях $\Delta\sigma$, Дж/м²: 0.1 (кривая 1), 0.6 (кривая 2) для наносвитков со структурой хризотила; б) Гистограмма распределения наносвитков по внешнему диаметру и модельная кривая изменения энергии при сворачивании.

Интересно провести подобное сравнение для родственных хризотилу гидросиликатов со структурой галлуазита и имоголита. Отличительными особенностями галлуазита являются, во-первых, свёрнутая в противоположную сторону кристаллический слой (смотрите подраздел 1.2.1), во-вторых, большая расчётная величина r_0 (около 15 нм) по сравнению с хризотилом. В основном благодаря этому наблюдаемая экспериментальная $d_p(D_p)$ зависимость [230]

выглядит как прямая линия (рисунок 3.10). Таким образом она и описывается авторами работы [230], причём ими отмечается низкий коэффициент корреляции $R^2 = 0.56$. На самом деле мы видим лишь первый, квазилинейный участок $d_p(D_p)$ -зависимости сложной формы (смотрите рисунок 3.7 для r_0 15-20 нм). Также, как и в случае с моделированием этих зависимостей для гидросиликата со структурой хризотила, ряд точек находится вне полученного при моделировании тренда, что так же вероятнее всего связано с различиями в условиях роста.

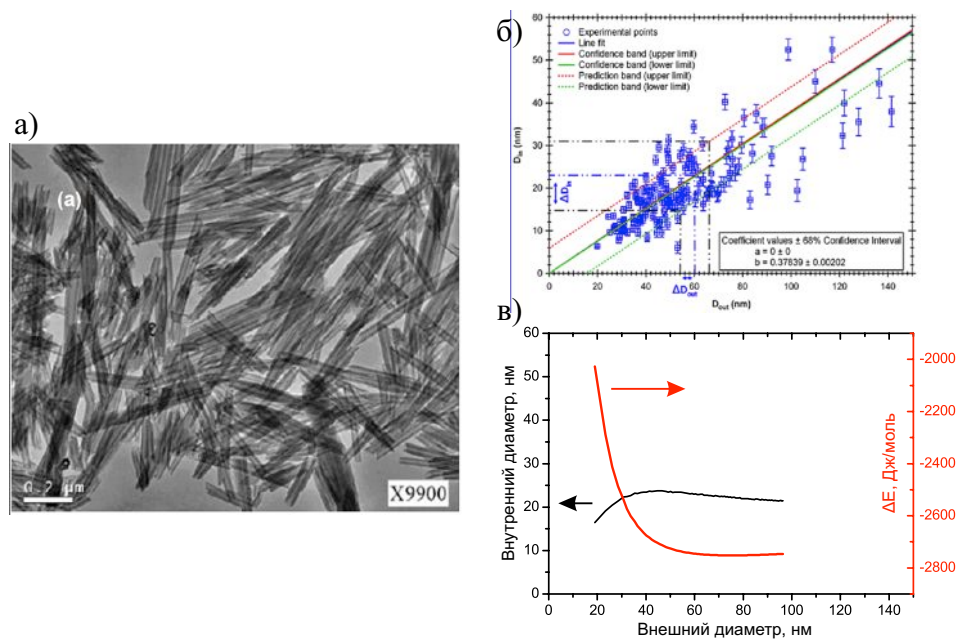


Рисунок 3.10 – а) ПЭМ-изображение наносвитков со структурой галлуазита минерального происхождения [435]; б) Размерные параметры наносвитков галлуазита, по данным [230]; в) Модельные кривые зависимостей внутреннего диаметра и изменения энергии от внешнего диаметра.

Имоголит, напротив, существует в основном в виде одностенных нанотрубок, но опять же благодаря малой величине r_0 порядка единиц нм. Энергетический минимум при этом находится в районе $n = 1$ (смотрите рисунок 3.8.б), так что результаты вычислений свидетельствует о предпочтительности формирования одностенных нанотрубок и наносвитков имоголита.

Действие сил внутренних напряжений и поверхностных энергий выделяет среди витков формирующегося многостенного свитка имеющие наиболее энергетически выгодную кривизну. Рост наносвитка путём переноса вещества и его осаждения из гидротермального флюида будет происходить в первую очередь по этим слоям. На практике этот эффект выражается в виде изменения внешнего и внутреннего диаметров на концах свитка (рисунок 3.11).

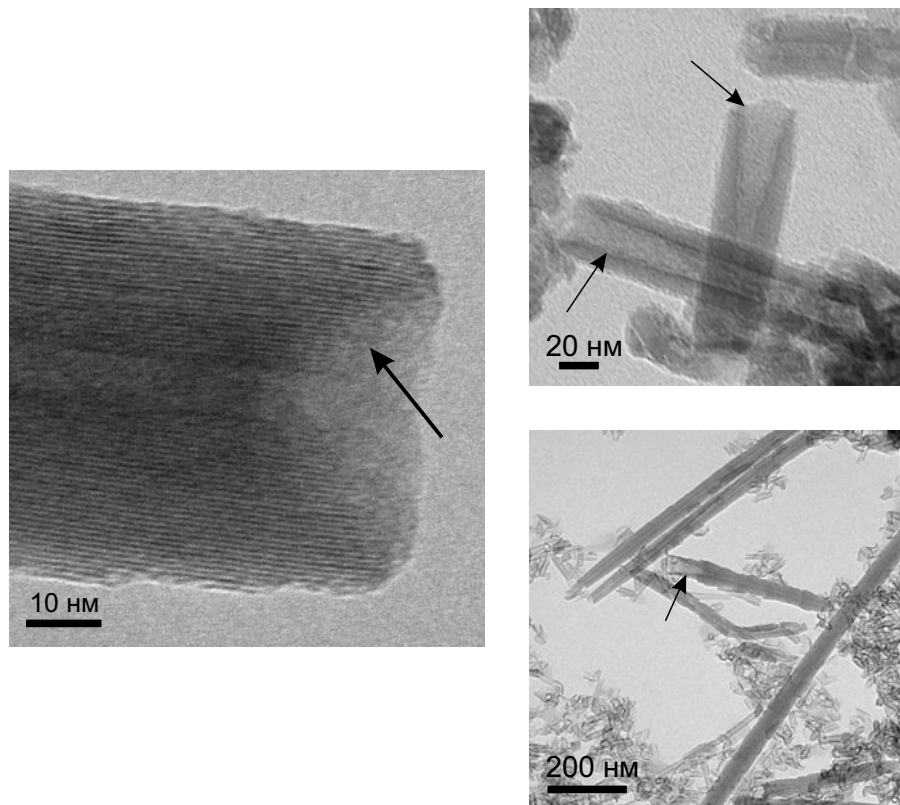


Рисунок 3.11 – Формирование «раструба» на конце наносвитка при росте в длину.

3.1.4. Равновесная форма наносвитков. Дробление. Полигонизация

Задача поиска равновесной формы наносвитка, формирующегося под действием сил внутренних напряжений, разности поверхностных энергий и сил межслоевого взаимодействия, появляется при введении переменной длины свитка L_2 . Проблема заключается в том, что, согласно уравнениям для определения компонент изменения энергии (2.12), (2.14), (2.18), длина свитка в них вообще не фигурирует, а присутствует лишь в уравнении связи с массой:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V\rho}{M} = \frac{L_1 L_2 h \rho}{M} \quad (3.9)$$

где ν – количество вещества, моль; m – масса бислоя, г; M – молярная масса бислоя, г/моль; ρ – плотность вещества бислоя, г/см³.

На рисунке 3.12 приведена энергетическая поверхность сворачивания наносвитка конечных размеров с переменной длиной L_2 массой 10^{-15} г. Поверхность обладает несколькими минимумами. Первый располагается примерно в центре (длина 500 нм и 20 витков, что соответствует внешнему диаметру около 30 нм) и связан с равновесной формой наносвитка. Два других минимума соответствуют исключительно радиальному росту для минимизации свободной поверхности, и аксиальному росту для минимизации упругой энергии. Последний по энергетическому эффекту оказывается больше, чем основной минимум вследствие сделанный в модели допущений.

К равновесной форме наносвитка с параметрами d_p , D_p и L_{2p} безотносительно задаваемой массы можно подойти и другим путём. Подход заключается в том, чтобы вместе с определением размерных параметров d_p , D_p , L_{2p} свитка массой m рассматривать энергетический эффект от образования системы из K независимых свитков массой $m^* = m/K$. Выбор в пользу равновесной формы делается на основе сравнения $\Delta E_m^@$ и $K \cdot \Delta E_m^@*$. Расчёт для различных m и K будет приводить к одной равновесной форме с параметрами d_p^* , D_p^* , L_{2p}^* , – можно назвать

их приведёнными параметрами. Переход к образованию двух и более наносвитков, как естественный наблюдаемый рост ансамбля частиц вместо одной, с приведёнными значениями размерных параметров произойдёт раньше, чем переход к неограниченному аксиальному росту.

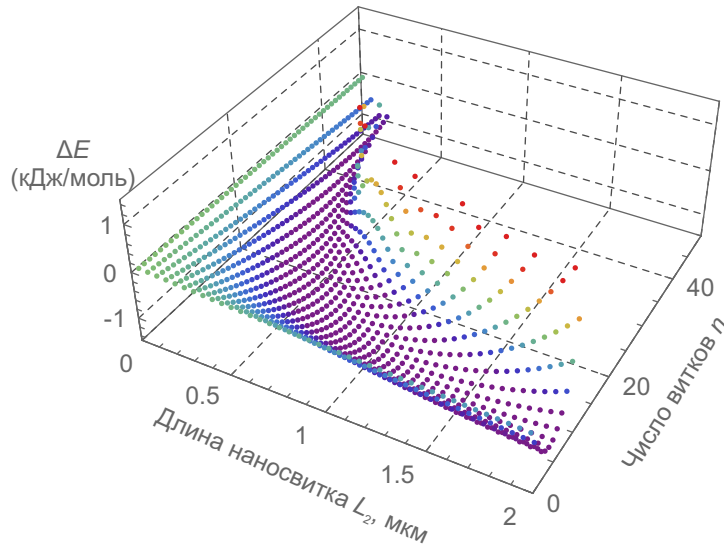


Рисунок 3.12 – Энергетическая поверхность сворачивания наносвитка заданной массы с переменной длиной спирали и длиной свитка.

Рассматриваемая ситуация схожа с явлениями самодробления или самодиспергирования частицы [436,437] при достижении ею определённой массы. Энергетический выигрыш при формировании ансамбля наносвитков при определённых условиях оказывается больше, чем при сворачивании и росте одного большого свитка. Это связано с соотношениями между объёмной (роль которой для свитка в разработанной модели играет упругая энергия) и поверхностными составляющими изменения энергии при сворачивании. В рассматриваемом случае система так или иначе стремится к уменьшению упругой энергии: если запретить дробление, то с увеличением массы энергетически выгодным будет только один процесс – уменьшения числа витков, то есть начнётся перенос вещества слоя на торцы, то есть увеличение длины свитка. Введение возможности дробления, а также, в перспективе, параметров взаимодействия наносвитков друг

с другом, открывает возможности для моделирования роста агрегатов тубулярных частиц, в том числе параллельноволокнистых, которые часто наблюдаются на практике (рисунок 3.13).

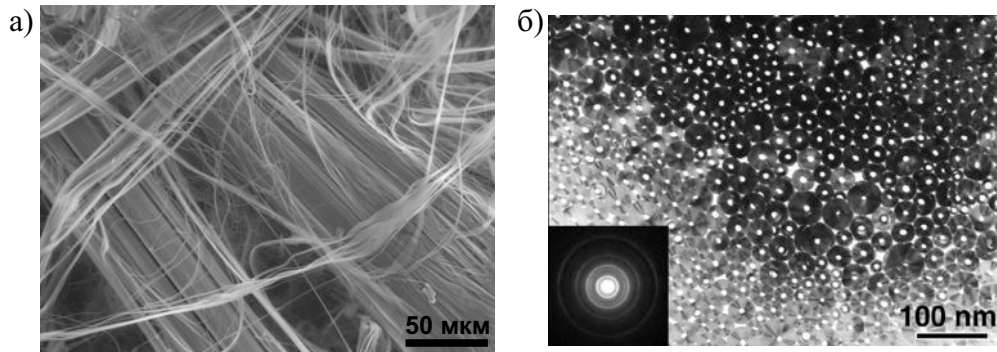


Рисунок 3.13 – а) СЭМ-изображение пучков минерала хризотила, Баженово; б) ПЭМ-изображение среза минерала хризотила [205].

Рассмотрим более подробно энергетический минимум, связанный с «бесконечным» увеличением длины спирали L_1 (то есть числа витков, смотрите рисунок 3.12). Радиальный рост сопровождается увеличением упругой энергии, накоплением внутренних напряжений в составном слое гидросиликата. В лабораторных гидротермальных условиях наносвиток предпочитает вместо этого расти в длину или формировать агрегаты наносвитков из доступного для перекристаллизации вещества (хотя есть и исключения, например [213]). Однако, в определённых природных гидротермальных условиях наблюдается интенсивный радиальный рост. Для компенсации избытка упругой энергии при этом происходит морфологический фазовый переход к полигональной структуре [184,185,208,215,216], представленной на рисунке 3.14. Не только гидросиликаты, но и халькогениды имеют тенденцию к полигонизации [218].

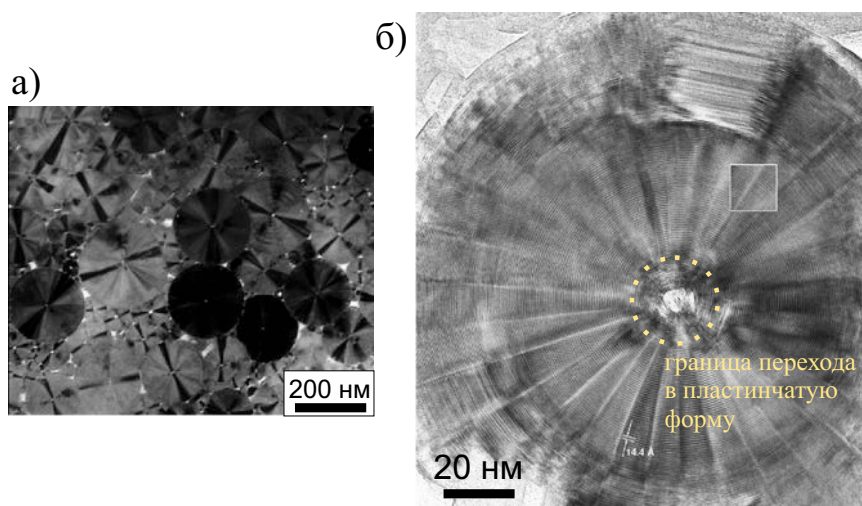


Рисунок 3.14 – ПЭМ-изображения среза полигонального серпентина по данным а) работы [438]; б) работы [184].

Количество образующихся секторов варьируется от 15 до 30 [215]. Обычно данные о длине полигонального серпентина в литературе не представлены, поскольку исследователям приходится выбирать между наблюдением сечения или длины. Длина L_2 может быть достаточно большой после приобретения сечением полигональной формы.

Какие условия могут способствовать формированию и росту полигонального серпентина? В первую очередь это ограничение по росту в определённом направлении. В природных условиях это вполне вероятно: сказывается соседство с большим количеством различных минералов, а также анизотропия PT -условий роста. Следует отметить, что большая величина боковой поверхности по сравнению с площадью поверхности концов свитка сама по себе уже способствует осаждению именно на неё. Вместе с этим можно назвать и затруднение массопереноса вещества с боковой поверхности на торцы. Небольшие отличия между значениями энтальпий образования слоистых и тубулярных структурно-морфологических типов гидросиликатов [328,439,440] приводят к энергетической предпочтительности полигонизации уже при небольших уменьшениях кривизны и вызванным этим увеличением их упругой энергии. Ещё одним фактором может выступать наличие изоморфной примеси, например, ионов Al^{3+} и Fe^{3+} , которые

оказывают существенное влияние на величину r_0 , делая более энергетически выгодным формирование плоского слоя.

3.1.5. Наносвитки переменного состава

Присутствие изоморфной примеси или вакансий в катионной подрешётке оказывает влияние на размерные параметры вплоть до стабилизации пластинчатой морфологии (а затем и до образования новой фазы, при достижении пределов смесимости компонентов). При этом практически все параметры модели становятся функцией химического состава, например, мольной доли x , причём часто вид функции определить затруднительно. В частности, уравнение (2.5) описания упругой энергии свитка, модифицированное с учётом роли изоморфной примеси:

$$E_d^{@x} = \frac{k(x)}{2} L_2 \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{r(\varphi, x)} - \frac{1}{r_0(x)} \right)^2 \sqrt{f^2(x) + r^2(\varphi, x)} d\varphi \quad (3.10)$$

Важным здесь является то, что $r_0(x)$, связанный с межатомными расстояниями, становится функцией химического состава. Исходя из вида уравнения (3.10) можно предположить, что существует некоторое распределение изоморфной примеси по длине спирали, $x(L_1)$, такое, что оно приводит к минимизации разности локального значения радиуса кривизны и значения r_0 (конечно нужно также иметь в виду и изменение значений энергий смешения и удельных поверхностных энергий при изоморфном замещении). Другими словами, химический состав внутренних и внешних витков свитка может отличаться, что обусловлено дополнительным энергетическим выигрышем. Это приводит к возникновению градиента изоморфного катиона в радиальном направлении (рисунок 3.15). То же самое можно сказать не только об изоморфном катионе, но и о вакансиях в подслое с большими параметрами элементарной ячейки. Однако, подобный порядок может потребовать уменьшения энтропии, и это, потенциально, также необходимо принять во внимание при теоретическом рассмотрении градиента концентрации, для

последующего шага уточнения характера распределения изоморфных примесей по длине спирали $x(L_1)$. Вместе с тем сам качественный вывод об изменении состава свитка, содержащего изоморфные примеси, по длине спирали (то есть от внутренних витков к внешним) однозначно следует из выражения (3.10). Подтверждением этому выводу служат полученные в работе [441] результаты по соотношению изоморфных катионов Mg^{2+} и Ni^{2+} в наносвитках различного диаметра.



Рисунок 3.15 – Иллюстрация распределения изоморфной примеси Ni^{2+} в наносвитке хризотила переменного состава $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ (доля Ni^{2+} растёт с увеличением цвета).

3.2. Формирование и свойства наносвитков на основе слоистых гидросиликатов со структурой хризотила

3.2.1. Влияние строения исходной композиции

Исходные композиции для синтеза слоистых гидросиликатных соединений с тубулярной и пластинчатой морфологией могут быть получены различными способами и представлять собой различные по строению однофазные или многофазные смеси. Так, для синтеза наносвитков со структурой хризотила использовались композиции в виде механической смеси MgO и SiO_2 [210,221], Mg_2SiO_4 [251], $MgCl_2$ и SiO_2 [187] и др. Более подробно этот вопрос рассмотрен в подразделе 1.2.2 литературного обзора.

Формирование и рост наносвитков из различных исходных композиций происходит по различным механизмам. Для выявления этих особенностей был проведён синтез наносвитков хризотила из различных по строению исходных композиций. Первая была приготовлена по методике осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии аморфного SiO_2 , описанной в подразделе 2.2.1. Вторая композиция готовилась путём щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии свежесозданного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [420]. Осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осуществляли добавлением избытка водного раствора NaOH к раствору MgCl_2 . Полученный осадок отмывали до нейтрального pH и отделяли декантацией. Смешивая осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с 25 мл этилового спирта, 50 мг NaOH и водой, получили суспензию, в которую при интенсивном перемешивании по каплям приливали 5 мл $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. В результате реакции гидролиза в системе образовывался гель на основе гидроксида кремния ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). По окончании этого процесса композицию отмывали до нейтрального pH и высушивали при 70 °С.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных из исходных композиций (1) и (2) после различных этапов синтеза, приведены на рисунке 3.16. Дифрактограмма исходной композиции (1) (рисунок 3.16), помимо хорошо различимых рефлексов, характерных для NaCl , содержит широкие дифракционные максимумы в областях, соответствующих областям расположения рефлексов, типичных для $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с пластинчатым строением. В исходной композиции (2) на рентгеновской дифрактограмме хорошо различимы рефлексы кристаллических фаз $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и NaCl (рисунок 3.16). Кроме того, на дифрактограмме этого образца наблюдается гало, которое свидетельствует о наличии рентгеноаморфного вещества, по-видимому, отвечающее гидросиликатному гелю, являющемуся продуктом щелочного гидролиза ТЭОС (рисунок 3.16).

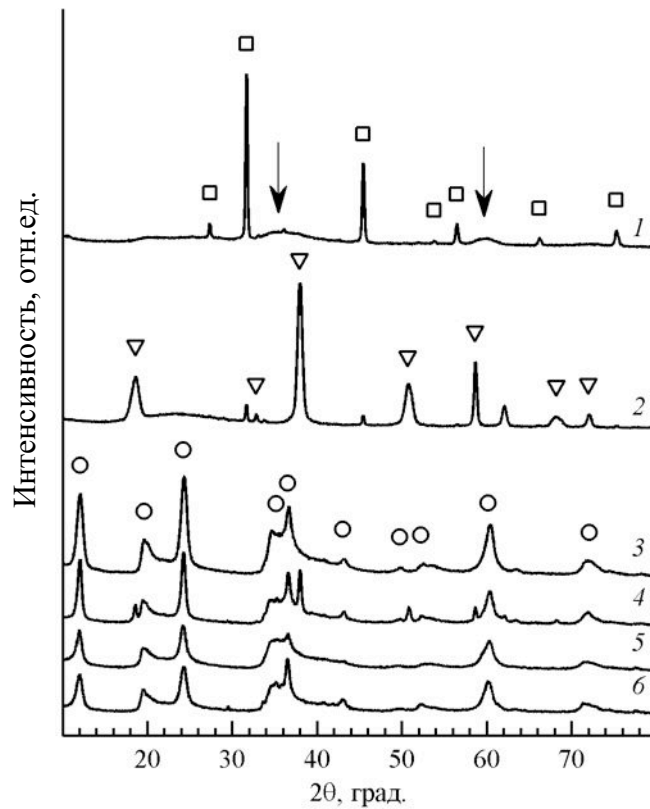


Рисунок 3.16 – Рентгеновские дифрактограммы образцов: 1 – исходная композиция (1); 2 – исходная композиция (2); 3 – (1), 300 °С, 0.5 мас. % NaOH; 4 – (2), 350 °С; 5 – (2), 400 °С; 6 – (2), 400 °С, 0.5 мас. % NaOH. Квадрат – NaCl, треугольник – Mg(OH)₂, круг – Mg₃Si₂O₅(OH)₄.

На рисунке 3.17 приведены ИК-спектры композиций (1) и (2) на различных этапах синтеза, а также смеси Mg(OH)₂ и продукта гидролиза ТЭОС (рисунок 3.17, кривая 7), полученных отдельно друг от друга. Сравнение ИК-спектров композиции (2) и смеси Mg(OH)₂ с SiO₂·nH₂O свидетельствует об их сходстве между собой, тогда как спектр композиции (1) имеет существенные отличия. Главной особенностью является значительный сдвиг валентных колебаний Si-O-связей (в области 1100 см⁻¹) в область меньших волновых чисел на позицию, характерную для пластинчатого гидросиликата магния. Кроме того, в спектре композиции (1) наблюдается плечо в области колебаний Si-O-Mg (650-500 см⁻¹), отсутствующее у композиции (2).

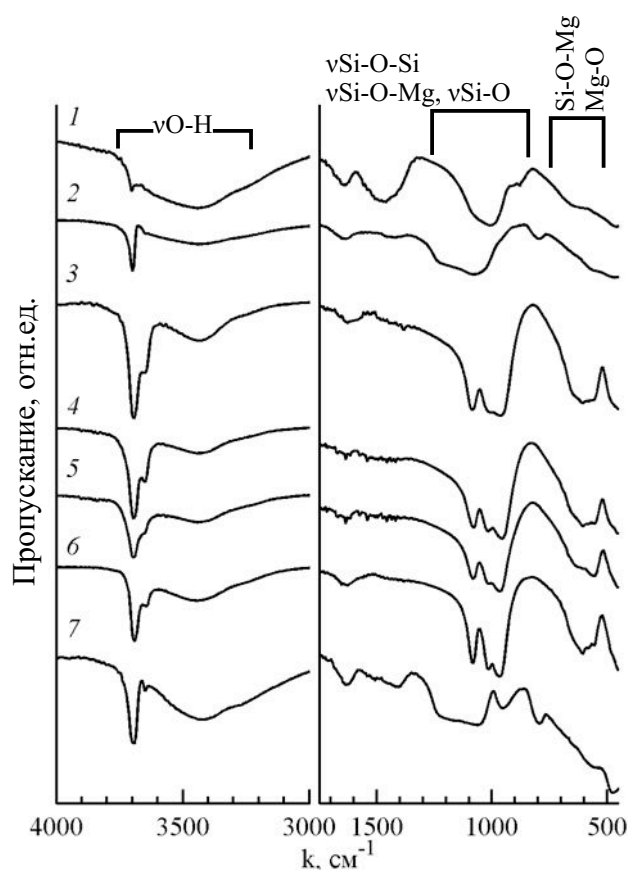


Рисунок 3.17 – ИК-спектры образцов: 1 – исходная композиция (1); 2 – исходная композиция (2); 3 – (1), 300 °С, 0.5 мас. % NaOH; 4 – (2), 350 °С; 5 – (2), 400 °С; 6 – (2), 400 °С, 0.5 мас. % NaOH; 7 – смесь $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Сопоставляя результаты рентгенофазового исследования и ИК-спектроскопии, можно заключить, что при осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в водной суспензии наночастиц SiO_2 компоненты химически взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию соединения со структурой, близкой к слоистому $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В свою очередь, при гидролизе ТЭОС в суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ такого взаимодействия не происходит. Исходная композиция (2) фактически подобна механической смеси гидроксида магния и продукта щелочного гидролиза ТЭОС (рисунок 3.16).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов гидротермальной обработки композиции (1) (рисунок 3.16) свидетельствуют о том, что уже при 300 °С наблюдается образование нанотубулярного $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В случае с продуктами гидротермальной обработки компози-

ции (2) при 350 °С (рисунок 3.16) на рентгеновской дифрактограмме помимо рефлексов нанотубулярного $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ присутствуют дифракционные максимумы кристаллического $Mg(OH)_2$, что свидетельствует о неполноте протекания процесса. Как при гидротермальной обработке в воде, так и в растворе 0.5 мас. % NaOH, взаимодействие между гидроксидом магния и продуктом гидролиза ТЭОС протекает до конца только при повышении температуры синтеза до 400 °С, что отражается на рентгеновских дифрактограммах образцов (рисунок 3.16, кривые 5 и 6), по виду которых можно заключить об отсутствии фазы $Mg(OH)_2$. Рефлексы, отвечающие фазе нанотубулярного гидросиликата магния на рентгеновской дифрактограмме (рисунок 3.16, кривая 6) (синтез в растворе 0.5 мас. % NaOH) видны более отчётливо, чем на (рисунок 3.16, кривая 5) (синтез в водной среде), поскольку добавление NaOH способствует повышению растворимости SiO_2 в гидротермальном флюиде и тем самым ускоряет процессы перекристаллизации и роста нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. При 400 °С и проведении синтеза в щелочной среде (рисунок 3.16, кривая 6) формирование нанотубулярного гидросиликата магния в композиции (2) полностью завершается.

ИК-спектры продуктов гидротермальной обработки представлены на рисунке 3.17. По форме линий 3750-3600 cm^{-1} ($\nu O-H$) и по наличию триплета в области 1200-900 cm^{-1} ($\nu Si-O$) [187,442–445] можно утверждать, что во всех случаях наблюдается образование именно нанотубулярной формы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

СЭМ-изображения продукта гидротермальной обработки реакционной композиции (1) при 400 °С в водной среде приведена на рисунке 3.18. Образовавшиеся нанотрубки имеют примерно одинаковый наружный диаметр около 40 нм.

Распределение трубок по длине зависит от типа исходной композиции. Для образцов, полученных из исходной композиции (1), характерно достаточно однородное распределение трубок по длине, варьирующейся, как правило, в диапазоне 1-5 мкм. Нанотрубки в основном агрегированы, причём характерный размер агрегатов составляет около 5 мкм. В образцах, полученных из исходной композиции (2) наблюдаются как агрегаты размером, в основном,

от 3 до 5 мкм, состоящие из нанотрубок длиной, варьирующейся в диапазоне 1-5 мкм, так и отдельные или соединившиеся в пучки нанотрубки длиной до 20-30 мкм.

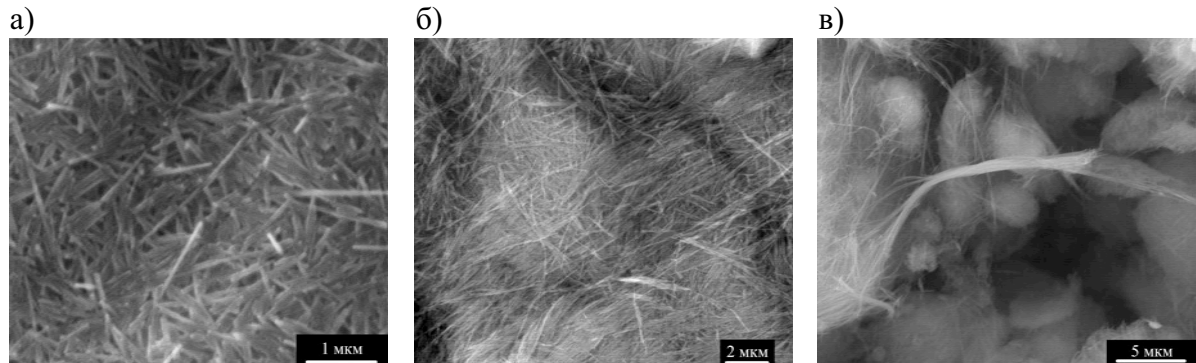


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки а) исходной композиции (1) при 400 °С в водной среде; б) исходной композиции (1) при 400 °С в 0.5 мас. % NaOH; в) исходной композиции (2) при 400 °С в 0.5 мас. % NaOH.

Следует отметить, что формирование в водных средах агрегатов нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ размером до 5 мкм является, по-видимому, характерным для данного вида нанотрубок независимо от условий и методов их синтеза. Так, если в данной работе близкие по размерам агрегаты были получены из композиций с различной химической предысторией, то в работе [446] нанотрубки такого же состава синтезировали при других условиях гидротермальной обработки. Вместе с тем, структура и размеры агрегатов нанотрубок во всех случаях оказались аналогичными.

Различия в распределении нанотрубок, полученных из композиций (1) и (2), по длине связано, по-видимому, с различной скоростью их формирования в указанных композициях. Для получения наночастиц, близких по размеру, необходимо, чтобы процесс зародышеобразования проходил более активно, чем рост зародышей, а это наиболее вероятно в случае наличия большего числа центров зародышеобразования. В исходной композиции (1), в отличие от композиции (2), как показали исследований методами рентгеновской дифрактометрии (рисунок 3.16) и

ИК-спектрометрии (рисунок 3.17), при осаждении $Mg(OH)_2$ на поверхности SiO_2 наблюдается образование Mg-O-Si-связей и формирование кластеров, близких по строению к пластинчатому $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, которые могут выступать в качестве зародышеобразующих центров для нанотубулярного гидросиликата магния [292,293]. Благодаря большой удельной поверхности аэросила А-300 достигается большое число таких зародышеобразующих центров. В случае исходной композиции (2) образование Mg-O-Si-связей не наблюдается, что, по-видимому, объясняется спецификой гидролиза ТЭОС [447]. Отсутствие зародышеобразующих центров в данной исходной композиции приводит к тому, что при гидротермальном синтезе процесс зародышеобразования замедляется. В этом случае в образовании нанотрубок повышается роль процесса их роста, что, как известно, приводит к более широкому распределению частиц по размерам [448,449]. Таким образом, распределение нанотрубок по длине зависит от того, насколько интенсивно протекает процесс зародышеобразования во время гидротермального синтеза.

Характер пространственного сопряжения реагентов оказывает существенное влияние на процесс образования нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях. В композиции, в которой исходные компоненты на границе контакта образуют химическую связь с формированием структуры, подобной пластинчатому $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, синтез нанотубулярного гидросиликата магния происходит при более низких температурах и распределение нанотрубок по длине имеет более однородный характер вследствие более интенсивного протекания процесса зародышеобразования.

3.2.2. Влияние параметров гидротермальной обработки: температуры, времени, состава гидротермальной среды

Температура, время изотермической выдержки и состав гидротермальной среды (рН среды) оказывают существенное влияние на формирование гидросиликатных наноситков. В меньшей степени процесс подвержен действию давления [363] (смотрите подраздел 1.2.2), поэтому в данной работе этот фактор не рассматривается. В анализе действия перечисленных па-

раметров мы будем опираться на несколько критериев. На рентгеновских дифрактограммах (рисунок 3.19-рисунок 3.20) наибольший интерес представляют пики с величиной 2θ 12° (002), 24° (004) и группа пиков в области $35-40^\circ$. Первые два максимума связаны с толщиной стенки (диаметром) наносвитка, по соотношению интенсивностей в группе можно судить об образовании тубулярной или пластинчатой модификаций.

В ИК-спектрах (рисунок 3.21-рисунок 3.22) формирование нанотубулярной структуры связано с увеличением пропускания в области 3500 см^{-1} и появлением выраженного триплета в районе 1100 см^{-1} . Широкая полоса обусловлена колебаниями ОН-групп в молекулах воды и в частицах исходной композиции. Триплет, в свою очередь, связан с энергетической неравновесностью колебаний Si-O связей в направлении сворачивания и в аксиальном направлении свитка [187,254].

Что касается данных электронной микроскопии (рисунки 3.23-3.26) и гистограмм на рисунке 3.27, мы будем обращать внимание не только на основные размерные параметры: диаметры и длину, – но и на количество образующихся свитков конической морфологии и угол их сворачивания. Формирование конических свитков по сравнению с цилиндрическими представляется менее энергетически выгодным; большое их содержание предоставляет дополнительную информацию о роли рассматриваемых нами параметров процесса гидротермального синтеза.

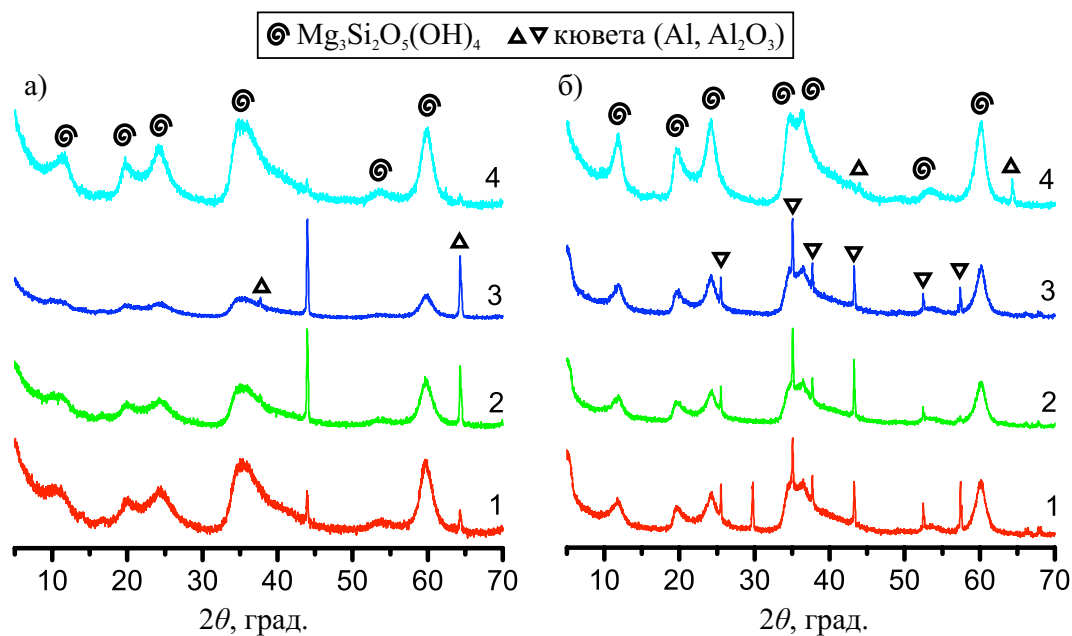


Рисунок 3.19 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при 240 °С а) в воде и б) в 0.5 М растворе NaOH. Время изотермической выдержки: (1) 24 часа; (2) 48 часов; (3) 96 часов; (4) 168 часов.

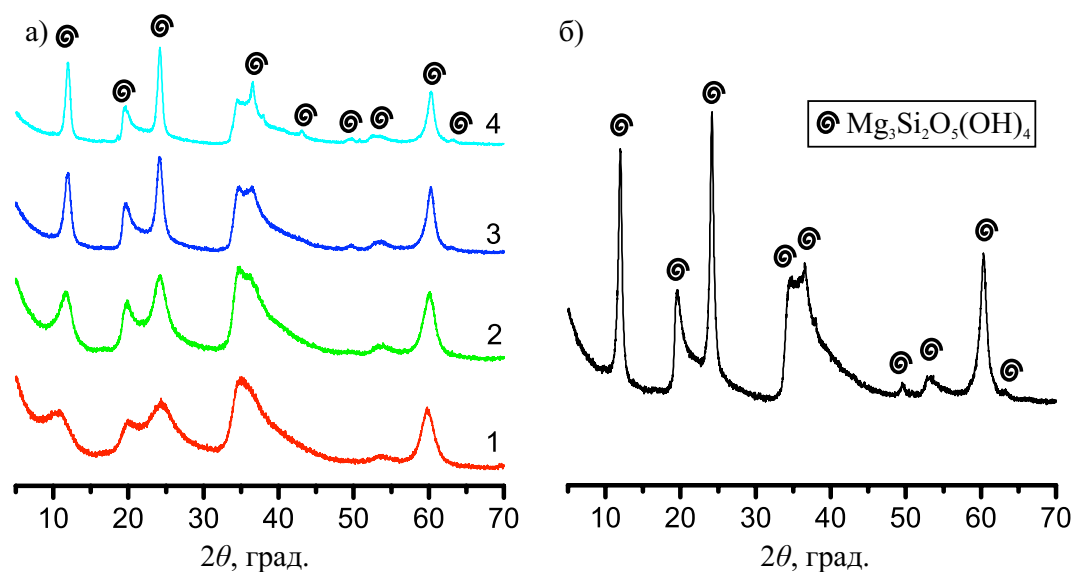


Рисунок 3.20 – а) Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при 350 °С в 0.25 М растворе NaOH. Время изотермической выдержки: (1) 0.5 часа; (2) 1 час; (3) 2 часа; (4) 4 часа; б) Рентгеновская дифрактограмма продукта гидротермальной обработки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при 350 °С в воде.

Время изотермической выдержки 9 часов.

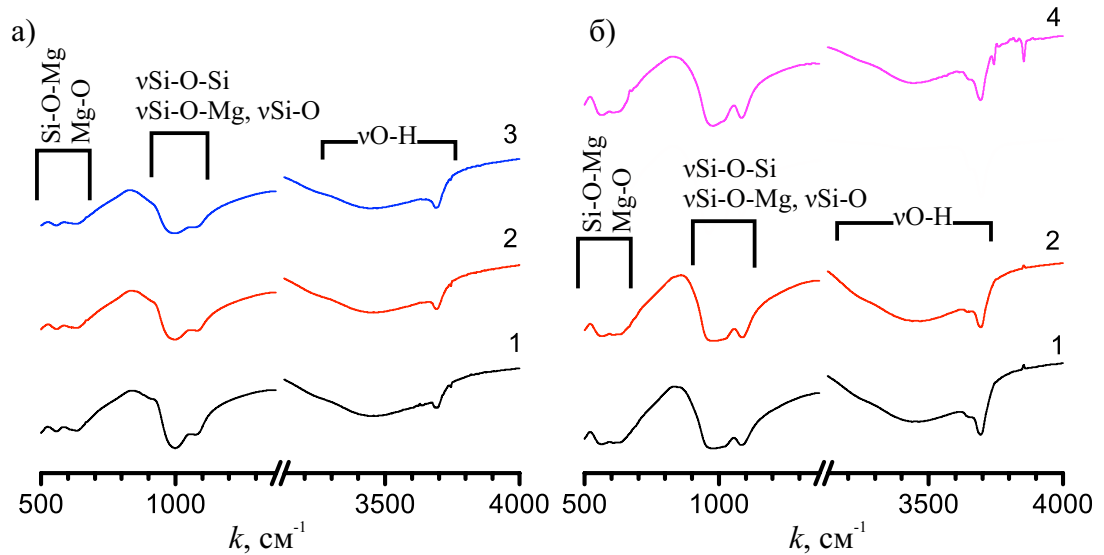


Рисунок 3.21 – ИК-спектры пропускания продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при $240\text{ }^\circ\text{C}$ а) в воде и б) в 0.5 M растворе NaOH . Время изотермической выдержки: (1) 24 часа; (2) 48 часов; (3) 96 часов; (4) 168 часов.

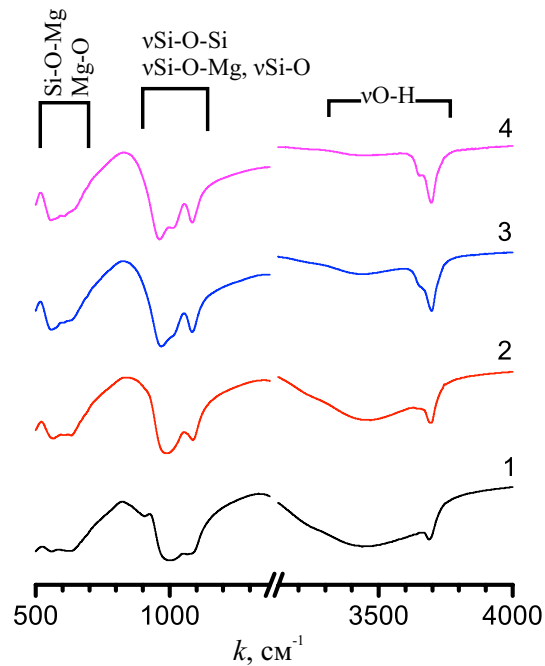


Рисунок 3.22 – ИК-спектры пропускания продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при $350\text{ }^\circ\text{C}$ 0.25 M растворе NaOH . Время изотермической выдержки:

(1) 0.5 часа; (2) 1 час; (3) 2 часа; (4) 4 часа.

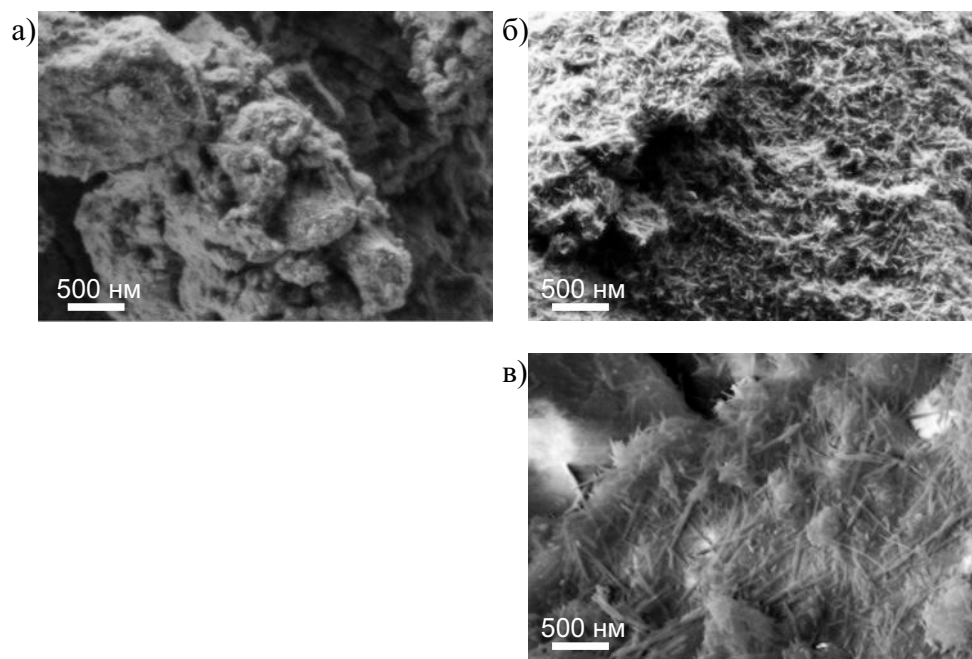


Рисунок 3.23 – СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при 240 °С в воде. Время изотермической выдержки:

а) 24 часа; б) 48 часов; в) 168 часов.

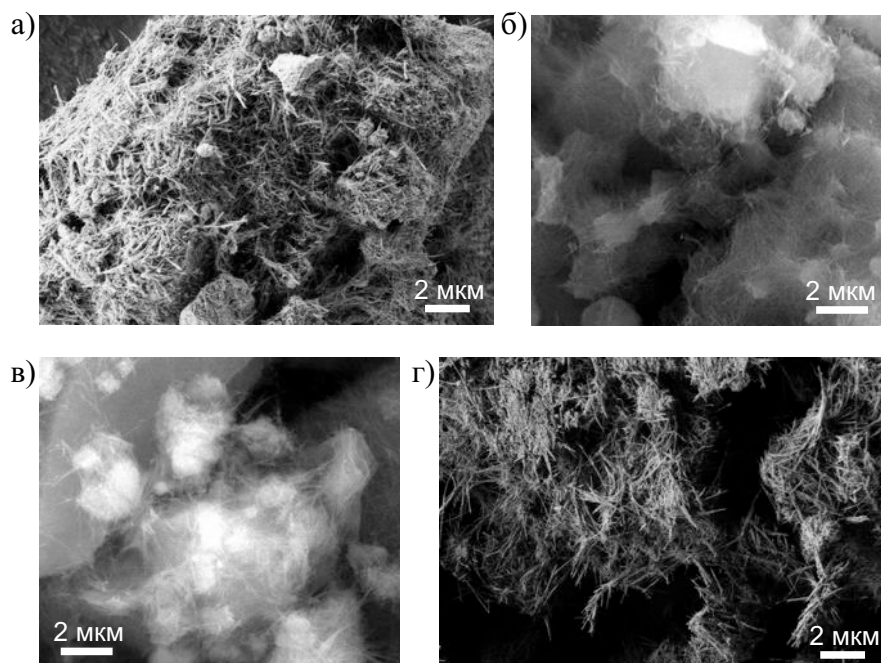


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при 240 °С в 0.5 М растворе NaOH. Время изотермической выдержки:

(1) 24 часа; (2) 48 часов; (3) 96 часов; (4) 168 часов.

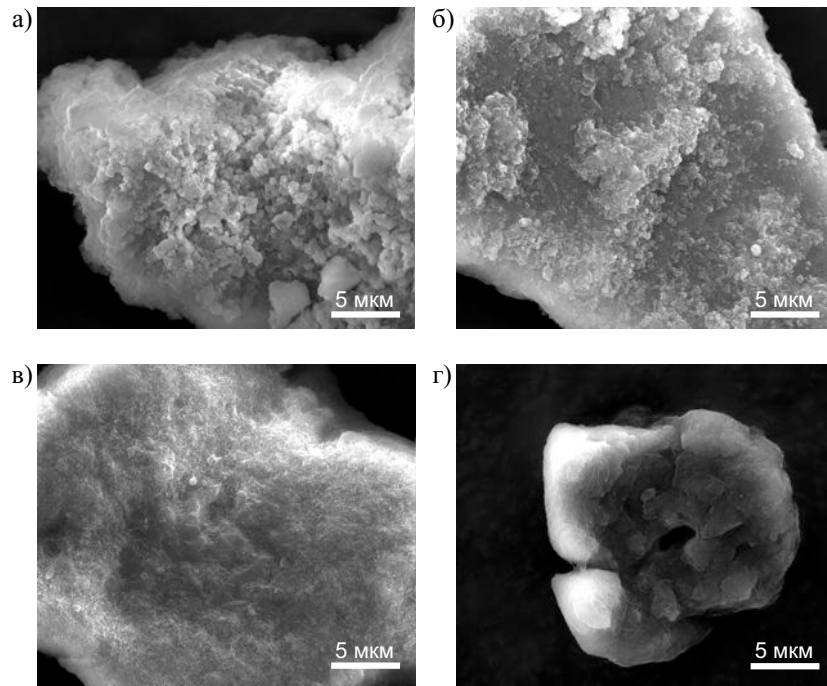


Рисунок 3.25 – СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при $350\text{ }^\circ\text{C}$ 0.25 M растворе NaOH . Время изотермической выдержки:

а) 0.5 часа; б) 1 час; в) 2 часа; г) 4 часа.

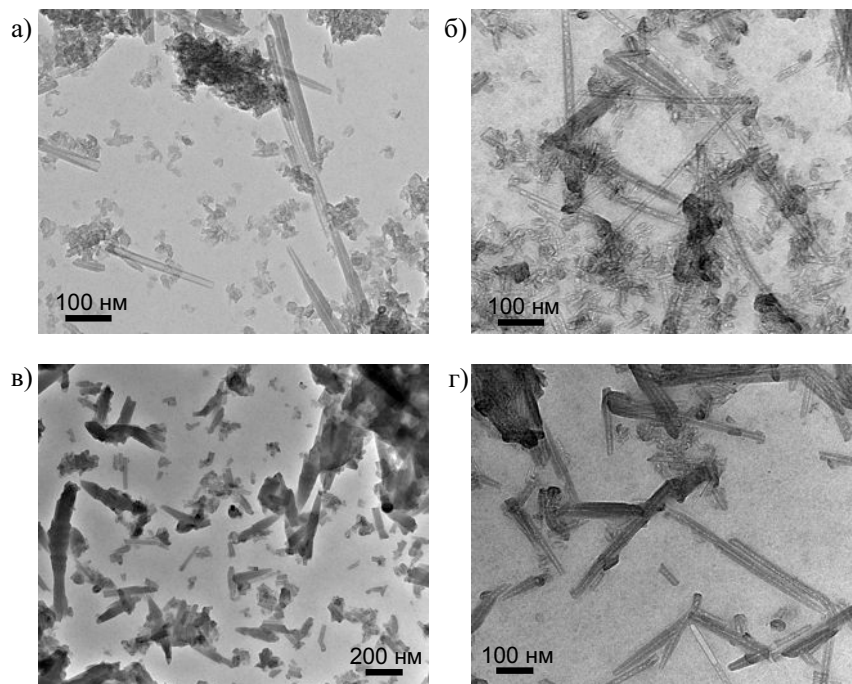


Рисунок 3.26 – ПЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Условия синтеза : а) 168 часов в воде при $240\text{ }^\circ\text{C}$; б) 168 часов в 0.5 M растворе NaOH при $240\text{ }^\circ\text{C}$; в) 9 часов в воде при $350\text{ }^\circ\text{C}$; г) 2 часа в 0.25 M растворе NaOH при $350\text{ }^\circ\text{C}$.

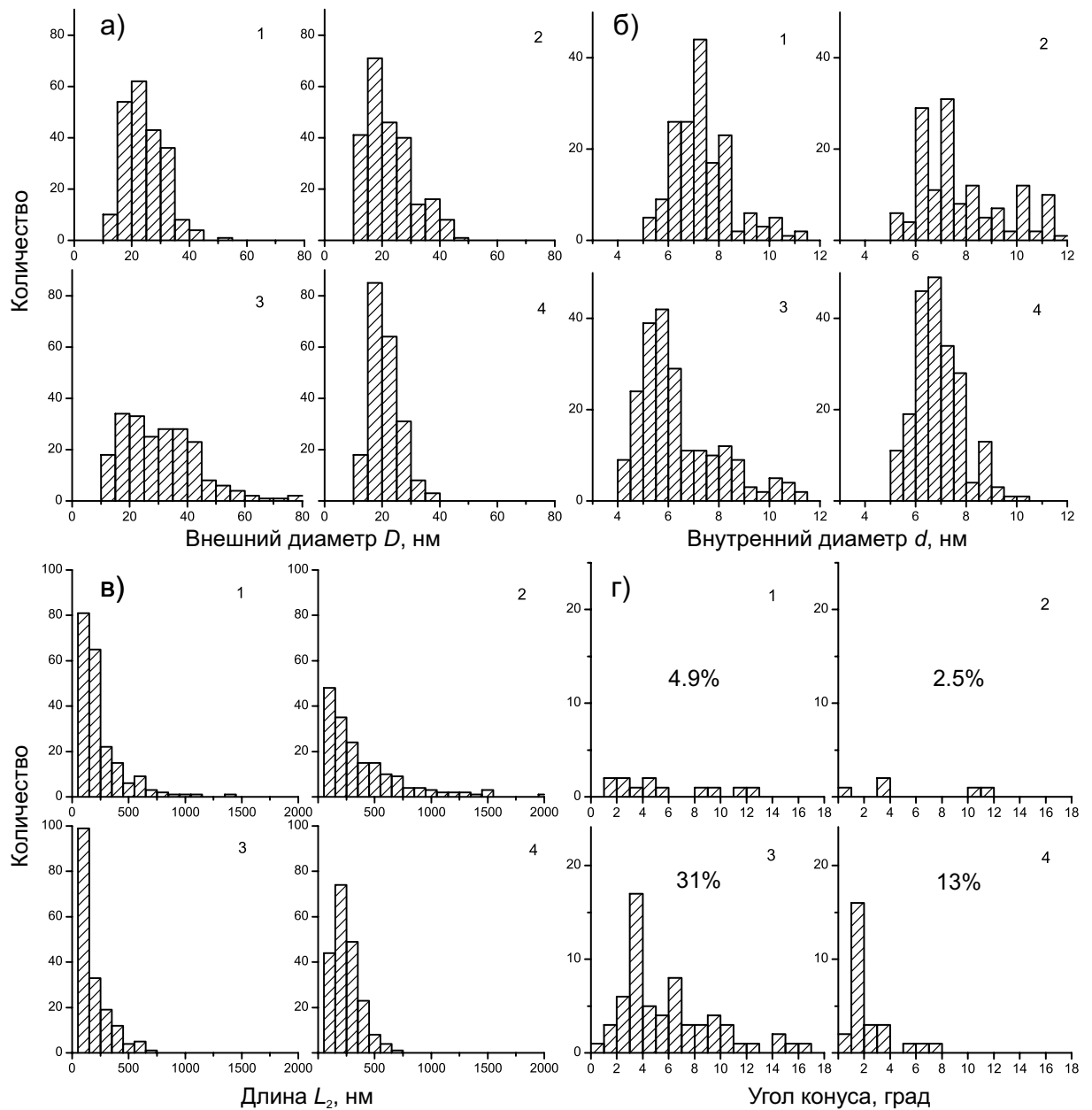


Рисунок 3.27 – Гистограммы распределения по размерам наноситков состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Условия синтеза: (1) 168 часов в воде при $240\text{ }^\circ\text{C}$; (2) 168 часов в 0.5 M растворе NaOH при $240\text{ }^\circ\text{C}$; (3) 9 часов в воде при $350\text{ }^\circ\text{C}$; (4) 2 часа в 0.25 M растворе NaOH при $350\text{ }^\circ\text{C}$. Указано содержание наноситков конической морфологии (в процентах) по отношению к общему количеству наноситков.

Повышение температуры (если её величина находится в пределах области формирования нанотубулярных гидросиликатов со структурой хризотила, смотрите рисунок 1.5 на странице 18) как в водной, так и в щелочной средах интенсифицирует процесс образования наносвитков. Полная ширина на полувысоте дифракционных максимумов (рисунок 3.19-рисунок 3.20) при этом уменьшается, что свидетельствует о росте границ областей когерентного рассеяния, связанных с линейными размерами наносвитков: диаметром и длиной. На формирование наносвитков с ростом температуры требуется значительно меньшее время: сопоставимые дифрактограммы и ИК-спектры имеют продукты гидротермальной обработки при 240 °С в 0.5M NaOH в течение 168 часов (рисунок 3.19.б, кривая 4, рисунок 3.21.б, кривая 4) и при 350 °С в 0.25M NaOH в течение 1-2 часов (рисунок 3.20.а, кривые 1 и 2, рисунок 3.22, кривые 1 и 2).

Представляется несколько механизмов действия температуры. С её ростом происходит увеличение растворимости SiO_2 в гидротермальном флюиде. Температура как мера подвижности частиц приводит не только к росту растворимости, но также интенсифицирует процессы массопереноса компонентов. Наиболее интересным выглядит факт формирования большого числа свитков конической морфологии при повышении температуры (рисунок 3.27). Схема, поясняющая процесс сворачивания, приведена на рисунке 3.28. Она иллюстрирует лишь один из возможных механизмов сворачивания [273,293], зависящий от состояния исходных компонентов, но содержит общие для всех механизмов черты и является наиболее наглядной.

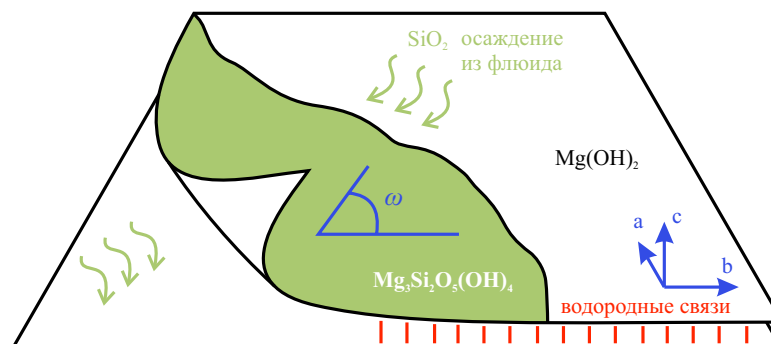


Рисунок 3.28 – Схема сворачивания слоя, связанного с подложкой.

Более растворимый компонент, в данном случае SiO_2 , осаждается на поверхности пластинчатой частицы менее растворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с образованием слоистого гидросиликатного соединения, например, состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. За счёт возникающих внутренних напряжений гидросиликатный бислой начинает изгибаться. Сворачиванию препятствует необходимость разрыва водородных связей и образования новых поверхностей: внешней $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и подложки $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Изгиб слоя происходит под углом ω к направлению кристаллографической оси b : при $\omega = 0$ образуется цилиндрический свиток, при ω отличном от нуля – конический. Предпочтение того или угла определяется равномерностью осаждения более растворимого компонента.

Описанная ситуация конкуренции сил внутренних напряжений и сил образования новой поверхности представляет собой своего рода критический зародыш нанотрубулена. Температура здесь может увеличить или ослабить колебания слоя относительно положения равновесия. С ростом температуры растёт вероятность сворачивания под любым углом ω . Это выражается в высоком содержании конусов с широким распределением по углам и внешним диаметрам (рисунок 3.27). В то же время рост в длину конических наносвитков ограничен быстрым ростом величин внутренних напряжений. Однако, конические свитки всё же могут расти в длину, приобретая форму «конуса в конусе», когда тормозится только рост слоёв с большой величиной отклонения $(1/r - 1/r_0)^2$. С увеличением времени выдержки происходит перекристаллизация наносвитков. Содержание конических свитков как менее энергетически выгодной морфологии уменьшается (рисунок 3.27). Цилиндрические наносвитки в основном растут в длину. Этому способствует и образование параллельноволокнистых агрегатов наносвитков, наиболее эффективно уменьшающих таким образом площадь свободной поверхности. Добавление щелочи в гидротермальную среду значительно увеличивает растворимость SiO_2 , ускоряя тем самым перекристаллизационные процессы. Содержание конических свитков заметно уменьшается

(рисунок 3.27; более равномерное осаждение SiO_2 способствует сворачиванию с $\omega = 0$, смотрите рисунок 3.28), также несколько сужается распределение по внешним диаметрам.

3.2.3. Изменение морфологии наносвитков состава $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Изоморфное замещение приводит к изменению межатомных расстояний в соответствии с ионными радиусами изоморфных ионов. В соответствии с моделью, построенной в подразделе 2.1, при изоморфизме происходит изменение ряда физических параметров, в частности, r_0 . Изоморфизм в гидросиликатных наносвитках может приводить к изменению геометрических параметров наносвитка, его разворачиванию, изгибу в противоположном направлении, и достижению пределов взаимной смесимости [450].

Среди изоморфных катионов Ni^{2+} (КЧ 6) очень близок по величине ионного радиуса (690 пм) к Mg^{2+} (КЧ 6) (720 пм) [451,452], и он также предпочитает занимать октаэдрическую позицию. Меньший ионный радиус предполагает увеличение r_0 (смотрите выражение (2.24)), а значит, внешнего и внутреннего диаметров наносвитков. Были синтезированы наносвитки с содержанием Ni^{2+} 0, 50 и 100 мол. % (по отношению к сумме содержаний Mg^{2+} и Ni^{2+} , элементный состав представлен в таблице 3.2). Исходные композиции готовились по методике соосаждения (смотрите подраздел 2.2.1). Гидротермальная обработка проводилась при 240 °С в воде и 0.5 М растворе NaOH в течение 168 часов (смотрите подраздел 2.2.2).

Таблица 3.2 - Элементный состав исходных композиций (по данным PCMA)

№	O, ат.%	Mg, ат.%	Ni, ат.%	Si, ат.%	(Mg+Ni)/Si
1	69.6±0.5	17.8±1.8	0	12.5±1.8	1.42±0.25
2	68.8±0.7	8.76±0.69	10.8±0.8	11.6±0.9	1.45±0.07
3	68.5±0.6	0	19.1±0.5	12.4±0.1	1.53±0.04

Рентгеновские дифрактограммы, приведённые на рисунке 3.29, говорят о том, что при изоморфном замещении кристаллическая структура практически не изменяется. Из-за меньшего ионного радиуса Ni^{2+} происходит уменьшение параметров элементарной ячейки: для состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $a=0.528(1)$ нм, $b=0.917(0)$ нм, $c=1.460(1)$ нм и $\beta=92.4(7)^\circ$, в то время как для $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $a=0.5340(1)$ нм, $b=0.9241(1)$ нм, $c=1.4689(2)$ нм и $\beta=93.66(3)^\circ$ [187]. По данным рентгеновской дифракции, тубулярная морфология сохраняется при содержании Ni^{2+} от 0 до 100 мол. %.

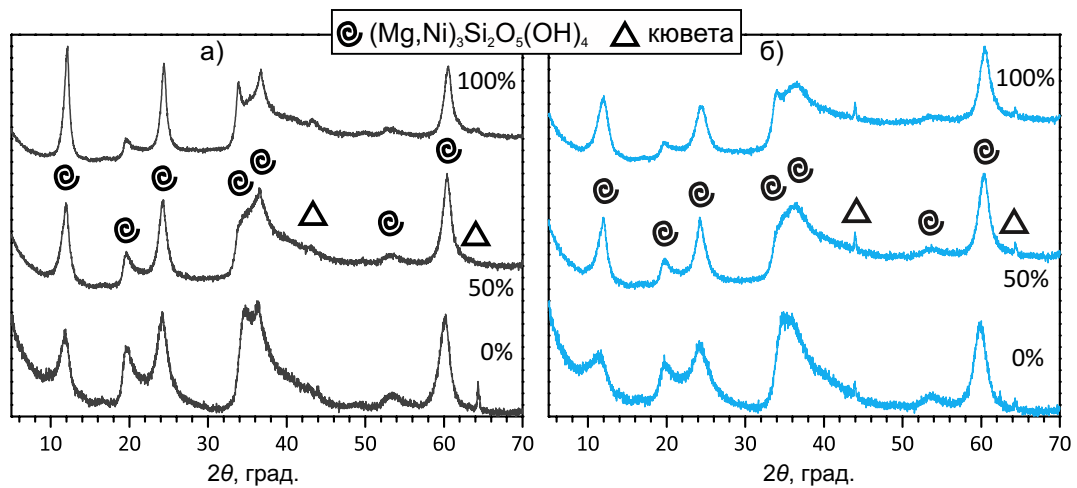


Рисунок 3.29 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки с содержанием Ni^{2+} 0, 50 и 100 мол.% при 240°C в течение 168 часов а) в 0.5 М NaOH; б) в воде.

Изоморфное замещение и гидротермальная обработка в щелочной среде приводят к увеличению внешнего и внутреннего диаметров наносвитков (рисунок 3.30). Средняя длина при этом также увеличивается. При гидротермальной обработке в водной среде наблюдается ряд особенностей, например, увеличение доли содержания конических свитков [453] (смотрите электронную микроскопию на рисунке 3.31 и диаграмму на рисунке 3.32).

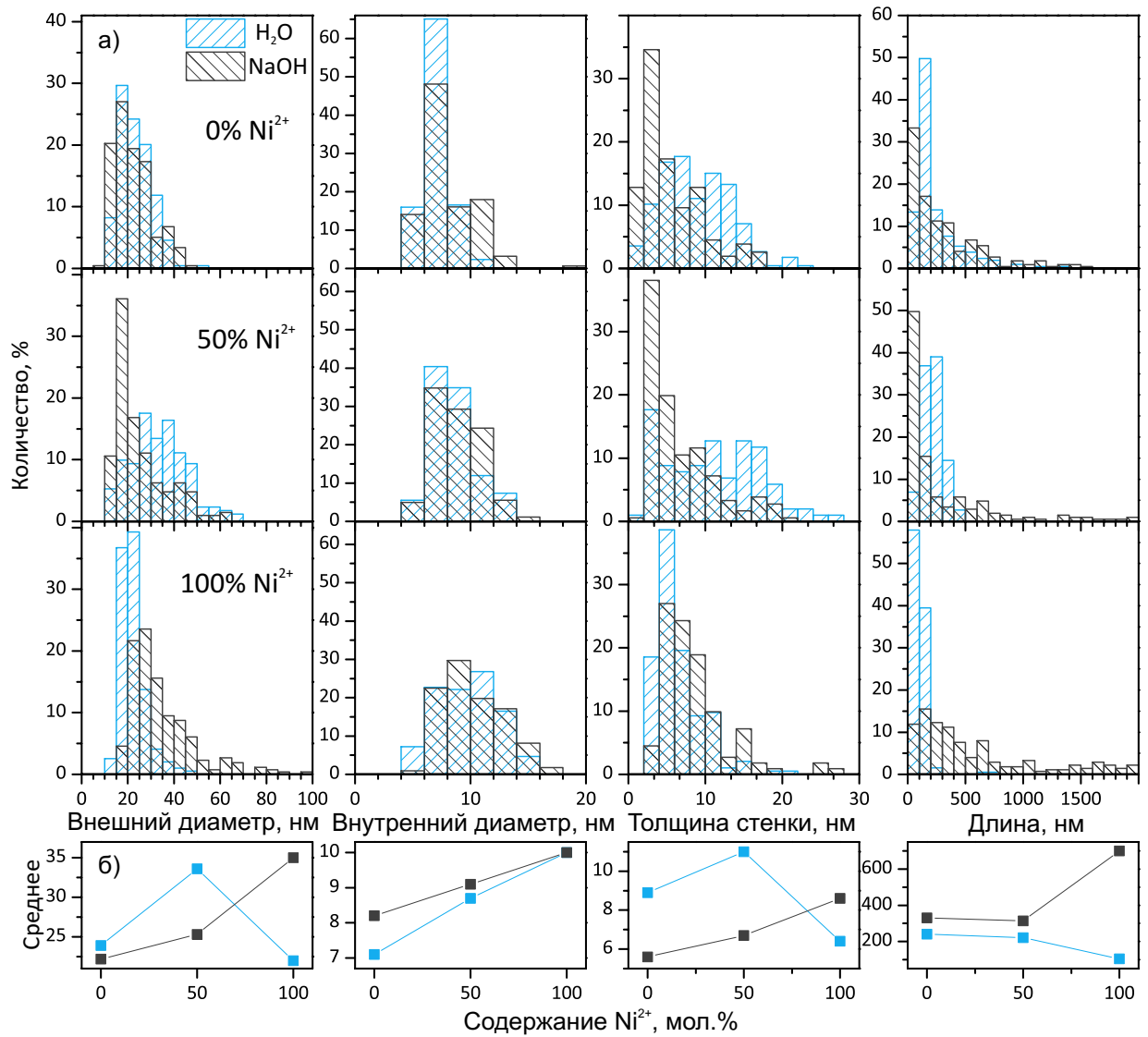


Рисунок 3.30 – а) Распределения по размерам наносвитков с различным содержанием Ni^{2+} ; б)

Изменение среднего значения параметра при росте содержания Ni^{2+} .

Сворачивание бислоя происходит под действием механического момента, возникающего из-за размерного несоответствия бруситового подслоя из MeO_6 -октаэдров ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ni}$) и псевдогексагонального подслоя из SiO_4 -тетраэдров [293]. Неоднородность состава бруситового подслоя может определять неравномерность распределения механического момента в бислое и быть одной из причин его сворачивания в конус. Другим фактором, влияющим на долю наноконусов в продуктах гидротермальной обработки является скорость перекристаллизационного процесса, вызванного тем, что наносвитки цилиндрической формы энергетически более пред-

почтительны по сравнению с коническими [22]. Повышение температуры и pH среды существенно повышает растворимость SiO_2 в гидротермальном флюиде [268,454] и облегчает перекристаллизацию, уменьшая, таким образом, содержание наноконусов. Напротив, наличие в бруситовом подслое $(\text{Mg,Ni})\text{O}_6$ -октаэдров усложняет элементный состав кластера, необходимого для массопереноса с сохранением локальной электронейтральности и химической устойчивости наносвитка, тем самым уменьшая скорость перекристаллизации. Данное заключение подтверждается наблюдаемым характером зависимости доли наносвитков, состоящих из конических фрагментов, от состава исходной смеси и гидротермальной среды (рисунок 3.32). Таким образом, наряду с влиянием температуры, времени выдержки и pH среды, химический состав может способствовать образованию наносвитков конической морфологии.

При замещении Mg^{2+} на Ni^{2+} средние величины размерных параметров (рисунок 3.30) а также содержание конических наносвитков (рисунок 3.32) при проведении синтеза в водной и щелочной средах демонстрируют разнонаправленные тенденции. Наносвитки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, полученные в водной среде, обладают меньшим внешним диаметром и длиной по сравнению с $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В щелочной среде – наоборот, диаметр и длина наносвитков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ больше (тенденция изменения внутреннего диаметра остаётся постоянной вне зависимости от среды). Схожая тенденция прослеживается в содержании конических свитков. Перечисленные особенности говорят о том, что перекристаллизация с образованием наносвитков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в водной среде замедлена, а в щелочной – происходит интенсивнее по сравнению с формированием наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

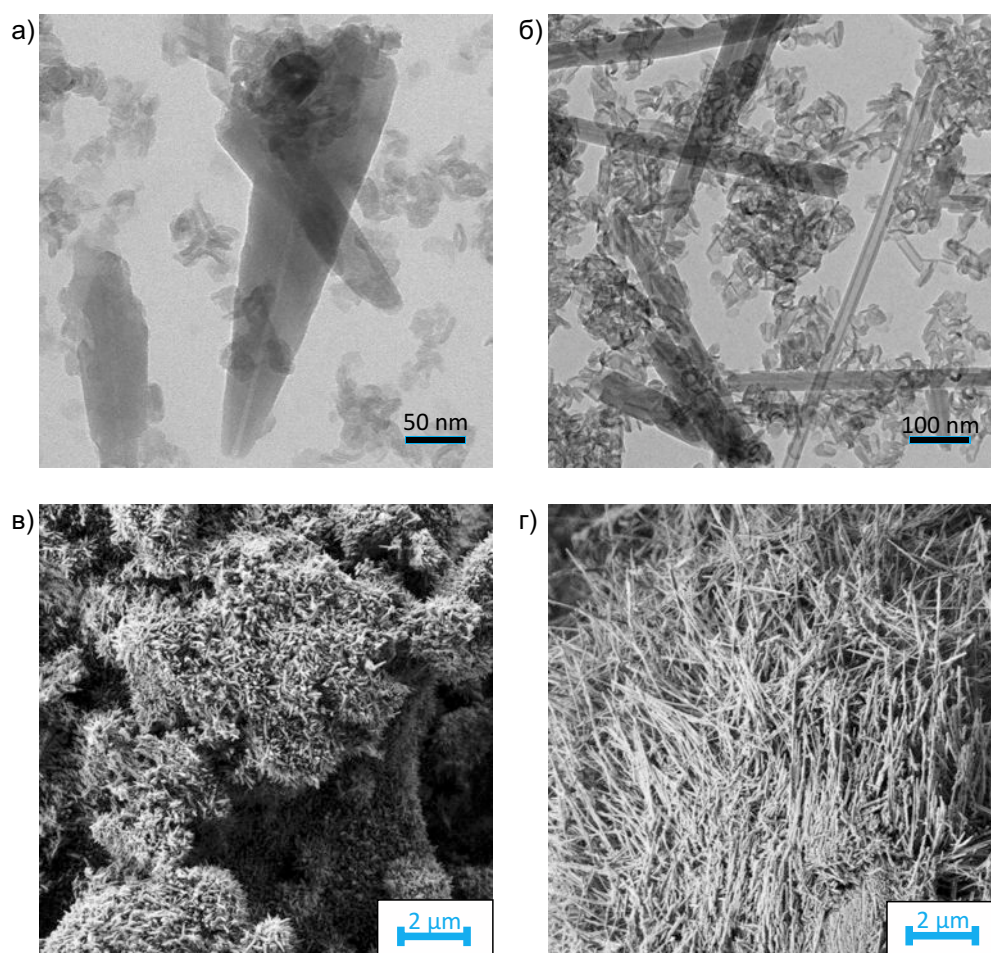


Рисунок 3.31 – Данные электронной микроскопии продуктов гидротермальной обработки композиции с содержанием Ni^{2+} 50 мол. % а,в) в водной среде; б,г) в 0.5M NaOH.

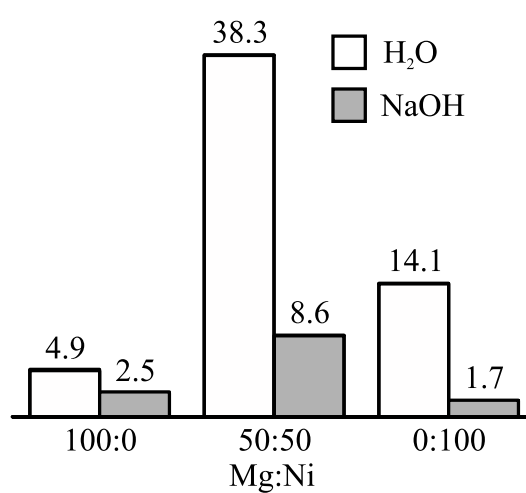


Рисунок 3.32 – Содержание конических свитков (в %) в продуктах гидротермальной обработки с различным содержанием Ni^{2+} .

Изменение размерных параметров наносвитков при изоморфном замещении сказывается на величине их удельной поверхности (рисунок 3.33). С ростом значений внешнего и внутреннего диаметров (рисунок 3.30) удельная поверхность уменьшается, а также сдвигается максимум распределения пор по размерам. Формы распределений, полученных с применением различных расчётных моделей сходны между собой, что свидетельствует об адекватности проведённого расчёта. Максимум распределения формируется как за счёт адсорбции во внутреннем канале наносвитков, так и в порах агрегатов, размеры которых для случаев плотнейших упаковок (смотрите рисунок 3.13.б на странице 66) сходны с размерами каналов. Рост температуры гидротермальной обработки способствует росту линейных размеров частиц, что приводит к уменьшению наблюдаемых значений удельной поверхности.

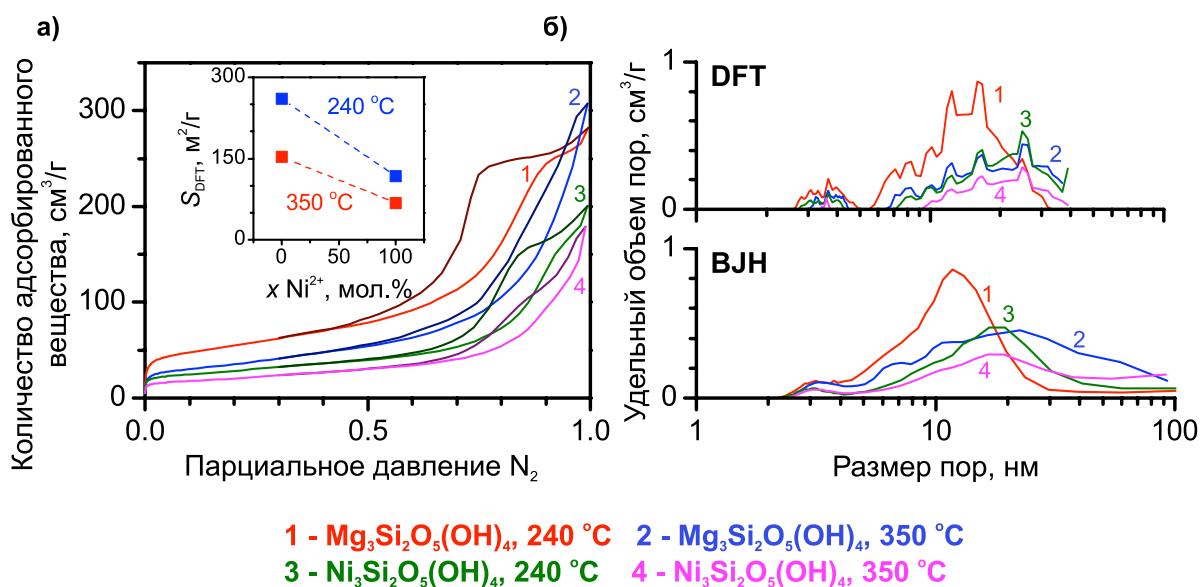


Рисунок 3.33 – а) Изотермы адсорбции-десорбции азота для наносвитков различного состава, синтезированных при различной температуре в щелочной среде. На врезке приведены значения удельной поверхности, рассчитанной с помощью теории функционала плотности (DFT); б) Распределения пор по размерам, полученный по методам DFT и ВЈН с применением модели цилиндрических пор в силикатах.

3.2.4. Локальный химический состав наносвитков $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

В подразделе 3.2.3 было показано, что при изоморфном замещении Mg^{2+} на Ni^{2+} увеличиваются внешний и внутренний диаметры наносвитков вследствие различия ионных радиусов изоморфных катионов. Формирующиеся наносвитки имеют различные диаметры (рисунок 3.30), поэтому можно предположить, что химический состав отдельных свитков также может отличаться.

В качестве объектов исследования были выбраны наносвитки расчётного состава $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированные при $240\text{ }^\circ\text{C}$ в 0.5M растворе NaOH в течение 168 часов. Наносвитки различного диаметра исследовались методом СПЭМ/РСМА (смотрите подраздел 2.2.5) на предмет изменения отношения содержания элементов Mg/Ni [441]. На ПЭМ-изображении (рисунок 3.34) выделяются две группы частиц: (1) длинные нанотрубки и наносвитки различного размера и (2) короткие слабоизогнутые частицы – прототубулены. Детали измерения приведены на рисунке 3.34.в.

Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.35. Следует отметить наблюдаемую корреляцию внутреннего радиуса канала и числа витков, которая обсуждалась ранее в подразделе 3.1.3. К вышесказанному можно добавить, что эта связь следует из асимметричной формы минимума упругой энергии, пропорциональной $(1/r - 1/r_0)^2$. Хотя квадрат отклонения – всегда положительная величина, слой с $r < r_0$ будет стремиться уменьшить кривизну, а слой с $r > r_0$ – наоборот, увеличить, другими словами, сами действия будут различными по знаку. Можно представить ситуацию компенсации в радиально растущем свитке, когда действие внутренних напряжений от приращения внешнего радиуса Δr_{out} компенсируются приращением внутреннего Δr_{in} (смотрите врезку на рисунке 3.35.а). Тогда видно, что чем больше будет Δr_{out} , тем меньше потребуется Δr_{in} для компенсации.

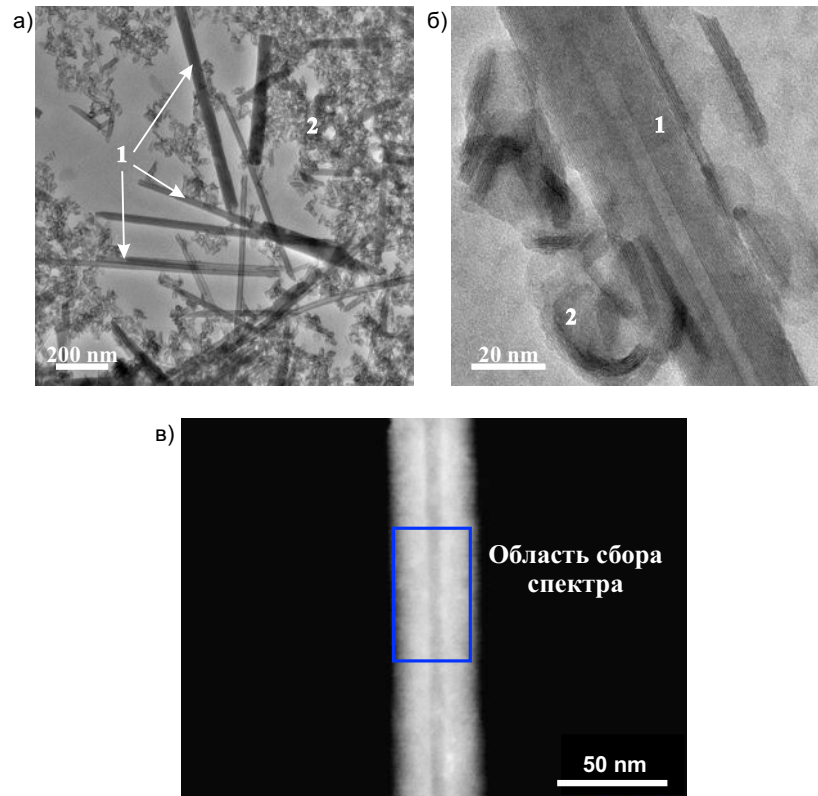


Рисунок 3.34 – а,б) ПЭМ-изображения наносвитков $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (1) и прототубуленов (2); в) СПЭМ-изображение наносвитка с указанием области сканирования и сбора рентгеновского излучения.

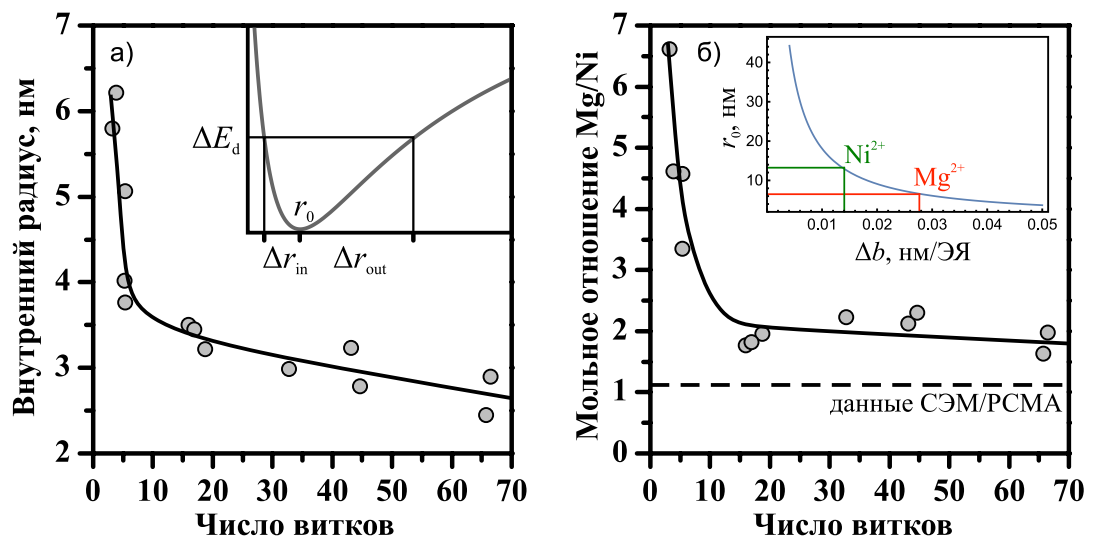


Рисунок 3.35 – а) Зависимость внутреннего радиуса от числа витков наносвитка; б) зависимость отношения содержания элементов Mg/Ni от числа витков наносвитка. Пунктирной линией отмечены данные СЭМ/РСМА по валовому составу продуктов гидротермальной обработки.

Далее, обнаружено увеличение отношения Mg/Ni с уменьшением числа витков свитка, то есть его диаметра. Как уже было сказано, свиткам малого диаметра энергетически выгоднее включать в состав катион с большим ионным радиусом, в данном случае Mg^{2+} , для уменьшения r_0 и минимизации упругой энергии. С ростом диаметра (увеличением числа витков) более энергетически выгодным становится образование слоя на основе Ni^{2+} (смотрите врезку на рисунке 3.35.б). Вследствие этого формируется радиальное распределение изоморфных катионов (смотрите также подраздел 3.1.5).

3.2.5. Магнитные свойства наносвитков $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$

Присутствие в структуре изоморфных катионов, например d-элементов Fe, Co, Ni, обладающих неспаренным электроном, обуславливает наличие магнитных свойств у нанотубулярных слоистых гидросиликатов [333]. Из них наносвитки $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ формируются наиболее легко во всем интервале содержаний Ni^{2+} . При этом исследования магнитных свойств наносвитков состава $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ в широком температурном диапазоне ранее не проводилось.

Результаты магнитных измерений приведены на рисунке 3.36. При температурах выше 80 К магнитная восприимчивость, моль⁻¹, следует закону Кюри-Вейсса:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (3.11)$$

где C - константа Кюри, К/моль; T - температура, К; θ - константа Вейсса, К; χ_0 - независимый от температуры вклад в магнитную восприимчивость, моль⁻¹.

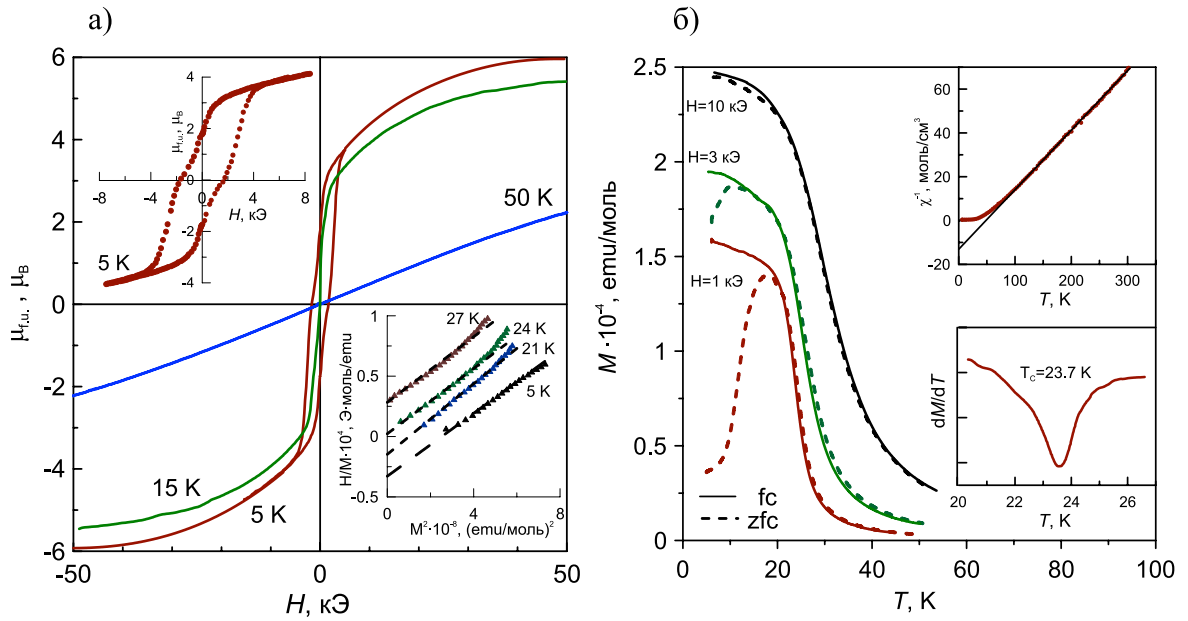


Рисунок 3.36 – а) Магнитный гистерезис наносвтков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при различных температурах. Верхняя врезка: увеличенное изображение петли гистерезиса при 5 К. Нижняя врезка: графики Аррота при различных температурах в окрестности точки Кюри. б) Зависимости намагниченности 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 намагниченности при нулевом поле по температуре $\partial M_{ZF} / \partial T$.

Линейная аппроксимация в температурной области 80-300 К даёт следующие значения этих параметров: $\theta=38$ К, $\chi_0=0.0022$ моль⁻¹ и $C=4.54$ К/моль. Рассчитанные и экспериментальные зависимости $\chi_{\text{mol}}^{-1}(T)$ приведены на врезке рисунка 3.36.б. Положительная величина θ свидетельствует о в основном ферромагнитном типе взаимодействий. Расчётный эффективный магнитный момент определялся по выражению:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{8}{3}C} \quad (3.12)$$

Значение, полученное по формуле (3.12), составило $3.48 \mu_B$, что превышает чисто спиновую величину $2.83 \mu_B$ для иона $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ с двумя неспаренными электронами. Это может быть связано с неполным «замораживанием» орбитальных магнитных моментов кристаллическим полем [455].

При температуре ниже 30 К наблюдается фазовый переход, сопровождающийся резким увеличением намагниченности. Магнитный переход в наносвитках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ сопровождается расхождением ZFC и FC-кривых (рисунок 3.36.б), полученных, соответственно, с помощью охлаждения образца в нулевом и ненулевом постоянном магнитном поле. В то время как при понижении температуры FC-ветвь растёт с выходом в насыщение, ZFC-кривая проходит через максимум, положение которого (и величина расхождения между кривыми) зависит от величины приложенного поля. Такое явление наблюдается в суперпарамагнитных системах [456], спиновых стёклах [457] и так далее. Можно предположить, что в наносвитках при низких температурах происходит блокировка движения доменной стенки [458].

Дополнительная информация может быть получена при анализе изотермических кривых намагниченности на рисунке 3.36.а. Приведённая петля гистерезиса при температуре 5 К демонстрирует ферромагнитный порядок в наносвитках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Достаточно широкая петля с коэрцитивной силой 1.8 кЭ сходится при 4 кЭ. Величина намагниченности при 50 кЭ практически совпадает с величиной, производимой упорядоченными моментами трёх ионов Ni^{2+} ($6 \mu_B$). Петля гистерезиса имеет достаточно сложную форму, близкую к наблюдаемой для квазидвумерного слоистого $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [459]. Положение центра петли сдвинуто от 0 по оси абсцисс, что говорит о возможном присутствии некоторой антиферромагнитной составляющей [460]. При более высоких температурах ширина петли резко уменьшается и становится не более равной менее 0.2 кЭ при 15 К. При 50 К зависимость $M(H)$ становится полностью линейной, что характерно для парамагнитного состояния.

На нижней врезке рисунка 3.36.а представлены так называемые графики Аррота. Экстраполяция зависимостей $H/M(M^2)$ при различных температурах пересекает ось абсцисс в первом квадранте при $T < T_C$ и во втором квадранте при $T > T_C$. Исходя из графиков можно заключить, что температура Кюри для наносвитков $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ близка к 24 К. Определение температуры перехода по минимуму производной $\partial M_{ZF}/\partial T$ (рисунок 3.36.б) даёт 23.7 К, что очень близко к значению, полученному с помощью графиков Аррота.

Появление магнитного упорядочения именно в этой температурной области типично для большинства слоистых силикатов никеля. В работах [461,462] было показано, что различные органо-модифицированные гидросиликаты никеля переходят в «скошенное» антиферромагнитное состояние при 21-25 К. Авторы [463] связывают установление трёхмерного магнитного порядка в слоистых соединениях с возможностью магнитного диполь-дипольного взаимодействия между слоями на дальних расстояниях.

3.2.6. Наносвитки и пластины состава $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Рассмотренное в подразделе 3.2.3 замещение Mg^{2+} на Ni^{2+} представляет собой простейший случай изовалентного изоморфизма. Помимо него в слоистых гидросиликатах может осуществляться и более сложный гетеровалентный изоморфизм. Данный подраздел посвящён следствиям такого изоморфизма с участием катионов Fe^{3+} .

Исходные композиции с различным содержанием железа готовились по методике соосаждения в присутствии аморфного SiO_2 (смотрите подраздел 2.2.1). Элементный состав полученных композиций представлен в таблице 3.3. Параметры гидротермальной обработки приведены в таблице 3.4 (методика гидротермального синтеза аналогична описанной в подразделе 2.2.2).

Таблица 3.3 – Элементный состав (в мол.%) исходных композиций.

Элемент	Fe0	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5
O	69.6±0.5	66.2±2.9	67.8±0.5	65.9±6.1	68.0±1.5	66.8±7.4
Na	-	0.74±0.19	-	0.51±0.25	0.56±0.17	0.41±0.23
Mg	17.8±1.8	18.0±1.0	18.1±0.3	17.1±2.5	13.50±0.14	9.4±1.5
Si	12.5±1.8	13.5±0.4	12.8±0.4	14.2±3.5	13.4±1.4	15.0±2.1
Cl	-	0.54±0.12	-	0.3±0.1	0.63±0.27	0.25±0.03
Fe	-	0.96±0.09	1.3±0.1	2.7±1.9	3.83±0.51	8.09±0.16
(Mg+1.5Fe)/Si	1.42±0.25	1.45±0.09	1.56±0.06	1.4±0.4	1.43±0.16	1.43±0.22
(Mg+Fe)/(Si+Fe)	1.42	1.31	1.38	1.17	1.01	0.76
Fe/(Fe+Mg+Si)	0.0	3.0	4.0	7.9	12.5	24.9

Таблица 3.4 – Параметры гидротермальной обработки.

Образец	Температура, °C	Продолжительность выдержки, ч	Состав среды
Fe0-1	240	48	0.5M NaOH
Fe1-2	240	48	0.5M NaOH
Fe2-3	240	48	0.5M NaOH
Fe3-4	240	48	0.5M NaOH
Fe4-5	240	48	0.5M NaOH
Fe5-6	240	48	0.5M NaOH
Fe0-7	348	7	0.25M NaOH
Fe1-8	347	7	0.25M NaOH
Fe2-9	348	7	0.25M NaOH
Fe3-10	347	7	0.25M NaOH

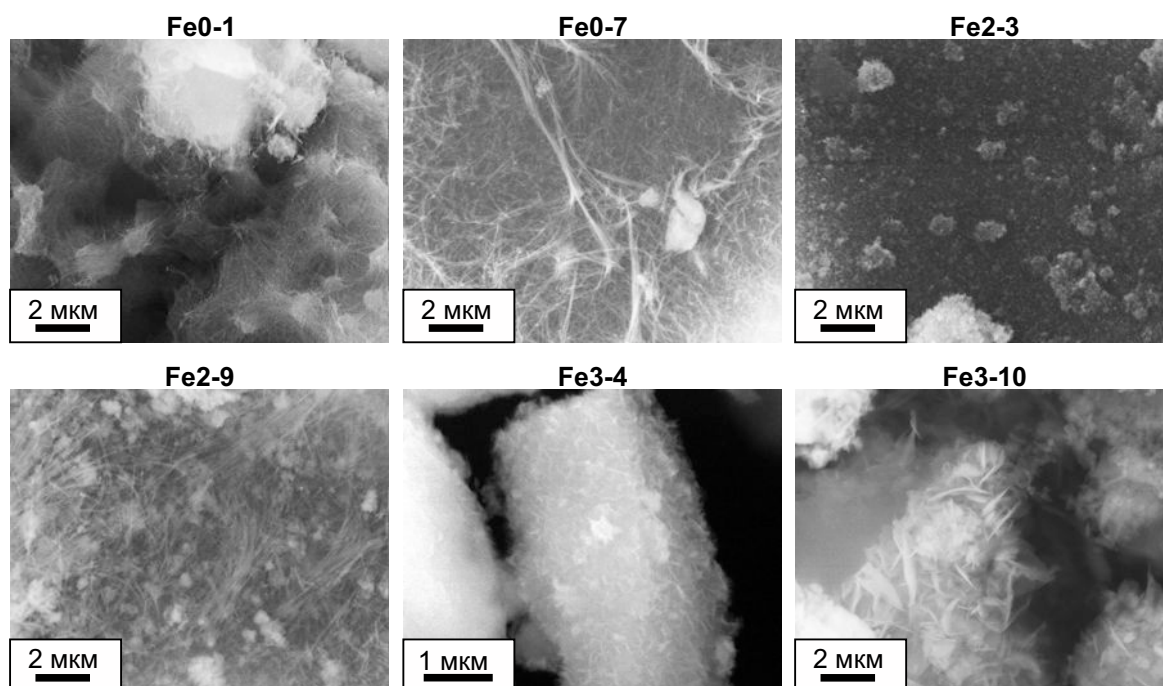


Рисунок 3.37 – СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки с различным содержанием железа.

При гидротермальной обработке смеси без железа (III), нанотубулярный гидросиликат магния образуется как при низкой, так и при высокой температуре (рисунок 3.37.а, б). Повышение температуры способствует росту параллельноволокнистых агрегатов (пучков) нанотрубок длиной до 10 мкм. При низкой температуре трубки получаются более короткими и агрегируют в клубки размером несколько микрон [464].

При введении железа (III) в количестве 3-4 мол.% (на сумму катионов Mg^{2+} , Fe^{3+} и Si^{4+}) морфологический состав продуктов гидротермальной обработки изменяется. При низкой температуре образуются очень мелкие частицы, напоминающие пластины. Повышение температуры до 350 °C приводит к образованию нанотрубок, однако на микрофотографиях также заметны и мелкие частицы. Пучки железосодержащих нанотрубок встречаются реже; длина нанотрубок в них меньше – около 4-5 мкм. Дальнейшее увеличение содержания железа (III) приводит к формированию частиц только пластинчатой морфологии. Температура гидротермальной обра-

ботки сказывается на размере пластин: если при 240 °С они в среднем меньше 1 мкм, при 350 °С – увеличиваются до 2 мкм и более.

Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки при 240 °С и 350 °С приведены на рисунке 3.38. При отсутствии железа дифрактограммы имеют характерный для хризотила вид. При введении 3-4 мол.% железа пики 12° (002) и 24° (004) приобретают выраженную асимметрию. С ростом содержания железа интенсивность этих пиков уменьшается. Фаза α -Fe₂O₃ обнаруживается при содержании железа (III) в системе более 25 мол.%. При повышении температуры увеличивается интенсивность и уменьшается ширина основных рефлексов.

Как показали результаты рентгенофазового и микроскопического исследований, увеличение содержания в исходной смеси гидроксидов железа приводит к постепенной смене морфологии гидросиликата (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ с тубулярной на пластинчатую – частицы полностью изменяют свою форму в области 5-8 мол.% железа (III). При этом система – по крайней мере до 13 мол.% содержания железа – существует в виде смеси соединений переменного состава, о чём свидетельствует асимметрия пиков (002) и (004) и отсутствие посторонних фаз на дифрактограммах. Третья область, связанная с образованием α -Fe₂O₃, находится в диапазоне концентраций 13-25 мол.% железа (III). Варьирование температуры синтеза в пределах от 240 до 350 °С позволяет изменять размеры получающихся частиц, однако её влияние на морфологический тип частиц обнаруживается только в пограничной области 3-6 мол.% железа (III). Необходимо принять во внимание, что при низкой температуре рост нанотрубок происходит значительно медленнее. Увеличения размеров нанотрубок можно добиться либо увеличением продолжительности синтеза, либо повышением концентрации NaOH в гидротермальном флюиде [212,266,268].

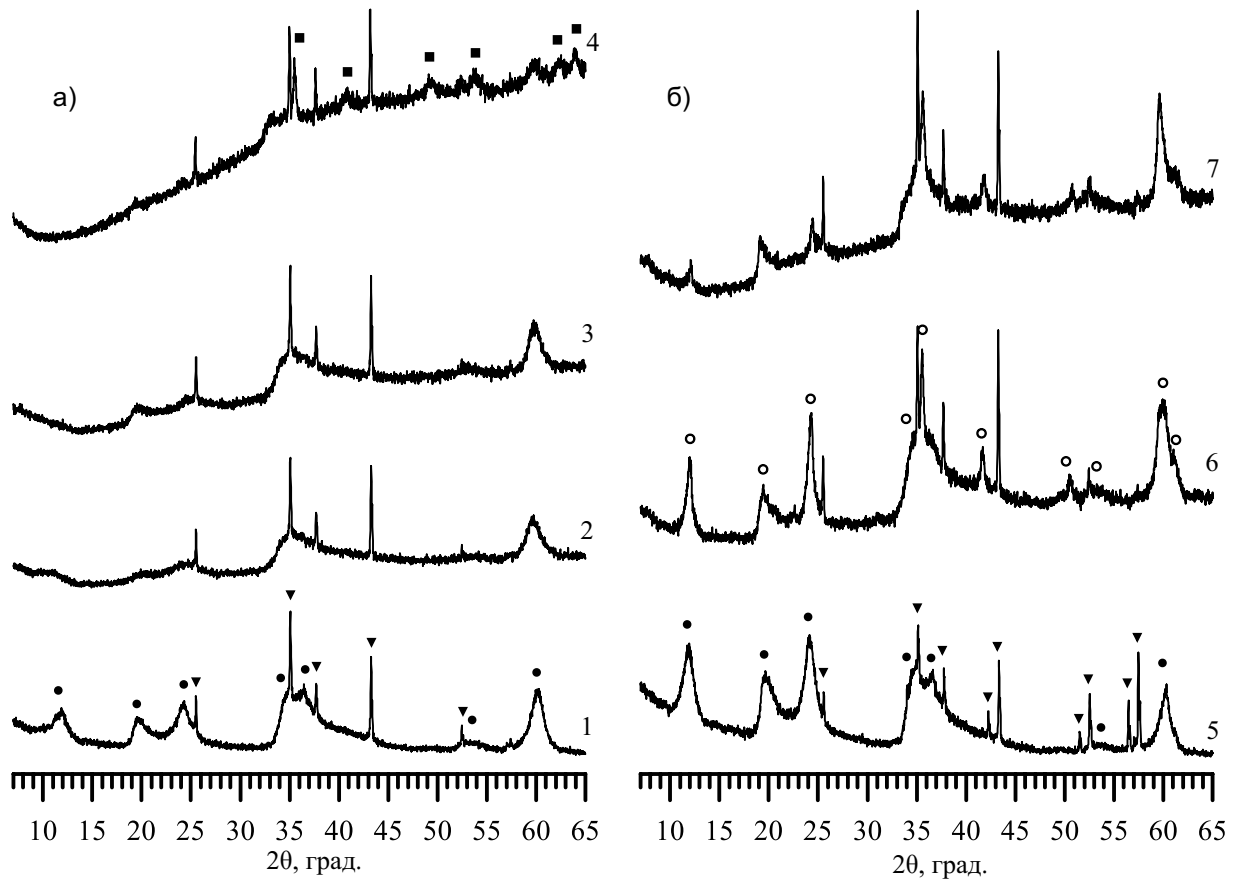


Рисунок 3.38 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза а) при 240 °С, 48 часов, 0.5M NaOH (Cu- K_{α}); б) при 350 °С, 7 часов, 0.25M NaOH (Cu- K_{α}). (1) – Fe0-1; (2) – Fe2-3; (3) – Fe3-4; (4) – Fe5-6; (5) – Fe0-7; (6) – Fe2-9; (7) – Fe3-10. ■ – α -Fe₂O₃, ● – Mg₃Si₂O₅(OH)₄; ◎ – (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄; ▼ – Al₂O₃ (кювета).

На рисунке 3.39.a приведены Мёссбауэровские спектры продуктов гидротермальной обработки с различным содержанием железа. Для всех образцов в спектрах наблюдается дублет, а в последнем случае (при максимальном содержании железа, смотрите таблицу 3.3) помимо дублета наблюдаются также линии секстета. Наблюдаемый дублет аппроксимировался двумя симметричными дублетами исходя из предположения, что катион Fe³⁺ способен занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции в структуре слоистого гидросиликата.

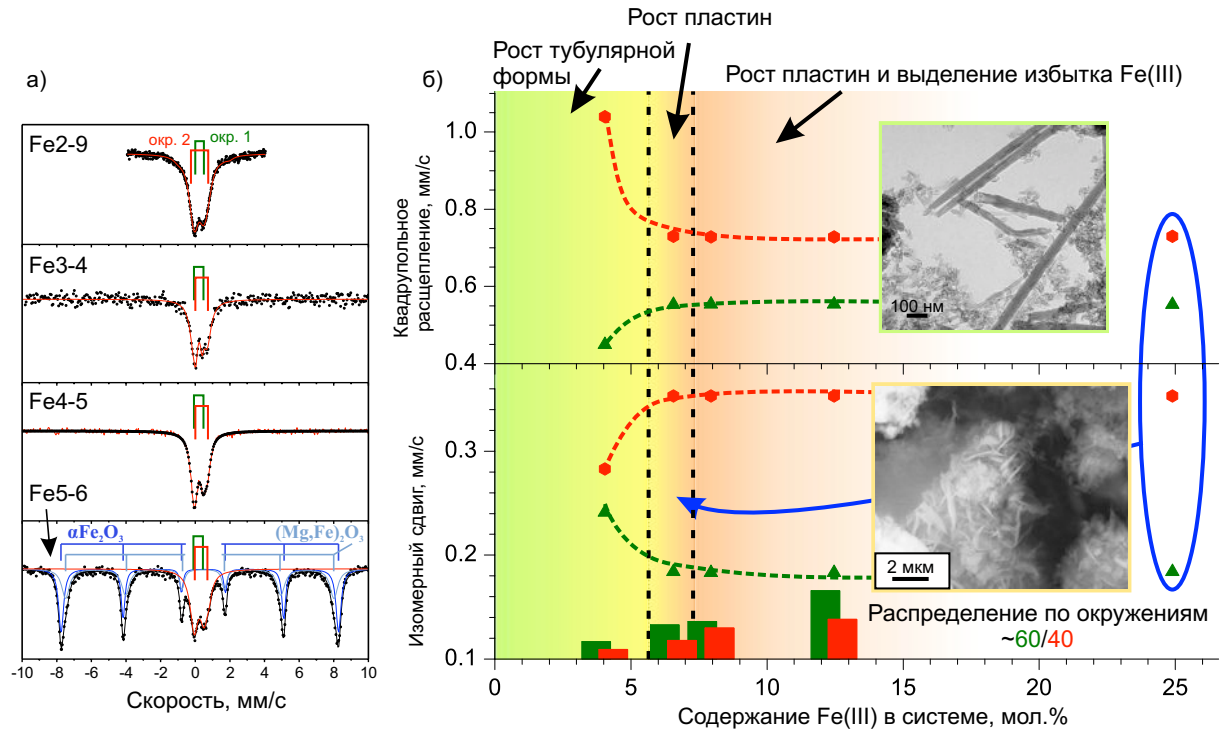


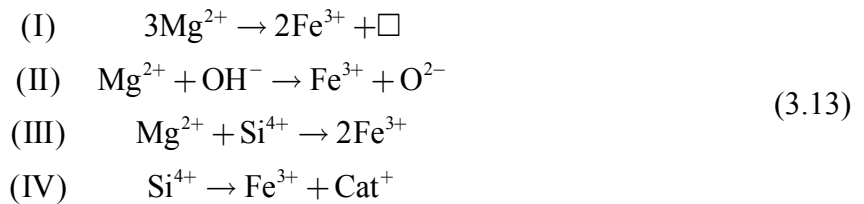
Рисунок 3.39 – а) Мёссбауэровские спектры продуктов гидротермальной обработки с различным содержанием железа.

Параметры дублетов – изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление – приведены на рисунке 3.39.б. Переход от морфологического типа наноситка к пластине с ростом содержания железа отражается в изменении изомерного сдвига и квадрупольного расщепления дублетов. Величина изомерного сдвига ^{57}Fe связана с эффективным зарядом катиона, увеличиваясь с уменьшением его эффективного заряда [465]. Исходя из этого дублет с меньшим значением изомерного сдвига связан скорее с Fe(III), имеющим больший эффективный заряд и замещающим катион Si^{4+} в тетраэдрической позиции. Второй дублет с большим изомерным сдвигом, наоборот, может быть связан с ионом Fe(III), располагающемся в октаэдрической позиции, замещающая катион Mg^{2+} .

Величина квадрупольного расщепления связана со степенью искажения координационного полиэдра. В железосодержащих наноситках октаэдрическая позиция обладает большим значением квадрупольного расщепления по сравнению с позицией в пластинчатых частицах

(рисунок 3.39.б), и изменение этого значения при переходе «свиток-пластина» для октаэдрической позиции также больше, чем для тетраэдрической. Вероятно, это возникает потому, что при сворачивании бислоя полиэдры октаэдрического подслоя, соединённые по рёбрам, испытывают большее искажение по сравнению с полиэдрами тетраэдрического подслоя, соединённых вершинами (смотрите рисунок 1.1 на странице 13 и рисунок 2.3 на странице 40).

Следует, однако, отметить, что ширина линий полученных в результате аппроксимации Мёссбауэровских спектров дублетов находится в диапазоне 0.4-0.5 мм/с, что в несколько раз превышает величину естественного уширения для мёссбауэровских линий ^{57}Fe . Дополнительное уширение связывается с двумя факторами, обуславливающими возникновение неэквивалентных октаэдрических и тетраэдрических позиций. В соответствии с правилами зарядовой компенсации, в структуре гидросиликата магния возможен гетеровалентный изоморфизм по следующим типам:



Где \square – вакансия в октаэдрическом подслое; Cat^+ – катион щелочного металла. Видно, что окружение Fe^{3+} , вошедшего в октаэдрическую позицию по реакциям замещения (I), (II) и (III), будет различаться. Рост содержания железа также приводит к увеличению вероятности возникновения позиций с новыми типами окружения, полученными в результате осуществления комбинации реакций замещения. Кроме того, в случае изоморфизма в железосодержащем наносвитке различная кривизна внутренних и внешних стенок может ещё больше увеличить неэквивалентность позиций, располагающихся ближе к внутренней или внешней поверхности свитка.

Вследствие наличия показанного выше разнообразия позиций ионов железа в структуре возникает сложность при оценке содержания железа отдельно в октаэдрической и тетраэдрической позициях исходя из интегральной площади дублетов (здесь и далее сравнение площадей

проводилось в приближении равных значений коэффициента Мёссбауэра). Полученные при анализе значения – 60 % для тетраэдрической и 40 % для октаэдрической позиции (рисунок 3.39.б) – сохраняются вне зависимости от содержания Fe^{3+} в системе, однако по результатам других авторов, исследовавших наноситки с меньшим общим содержанием Fe^{3+} , это соотношение примерно 50 на 50 % [466–468].

По данным рентгеновской дифракции (рисунок 3.38) и Мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 3.39.а), при общем содержании Fe^{3+} в системе 25 мол.% происходит образование новой фазы при данных условиях гидротермальной обработки. В соответствии с параметрами секстетов это может быть фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чистая или с некоторым количеством изоморфной примеси в виде Mg^{2+} . Нормированная интегральная площадь секстетов составляет 74 %, тогда максимальное содержание Fe^{3+} в фазе гидросиликата достигает 6.5 мол.%. Образцы с большим содержанием Fe^{3+} тогда являются метастабильными, и в них с увеличением времени изотермической выдержки должно произойти выделение фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.39.б).

3.2.7. Рост пластин состава $(\text{Mg,Al})_3(\text{Si,Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

В ряду изоморфных катионов для структуры хризотила Al^{3+} занимает особое место. Он находится между магнием и кремнием в таблице Менделеева, и его ионный радиус наиболее близок к Mg^{2+} и Si^{4+} . При этом Al^{3+} может занимать как октаэдрическую, так и тетраэдрическую позиции. Кроме того, два других нанотубулярных гидросиликата – имоголит и галлуазит – формируются как раз за счёт октаэдрического подслоя $\text{Al}(\text{OH})_3$ (смотрите раздел 1.2 литературного обзора).

Синтез исходных композиций и их гидротермальная обработка проводились по методикам, описанным в подразделах 2.2.1 и 2.2.2. Требуемые количества веществ рассчитывались исходя из общих химических формул $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{Mg}_{2.875},\text{Al}_{0.125})(\text{Si}_{1.875},\text{Al}_{0.125})\text{O}_5(\text{OH})_4$, соответственно. В последнем случае, мольное содержание алюминия x_{Al} , нормированное на сумму катионов Mg^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} , составляет 5 мол.%. Приготовленные таким образом исходные ком-

позиции помещали в ампулы высокого давления из нержавеющей стали с титановым тиглем и обрабатывали 10 часов при температуре 350 °С и давлении 30 МПа в водном растворе 0.5 М NaOH [469].

Анализ рентгеновских дифрактограмм исходных композиций (рисунок 3.40.а) показал, что уже на стадии осаждения гидроксидов магния и алюминия в дисперсии наноразмерных аморфных частиц SiO₂ на дифрактограммах образцов обнаруживаются рефлексы, характерные для слоистого гидросиликата. Широкие дифракционные максимумы свидетельствуют о малом размере областей когерентного рассеяния и о слабой кристалличности образца на основе композиции 1. Добавление алюминия в систему не приводит к заметному изменению картины рентгеновской дифракции.

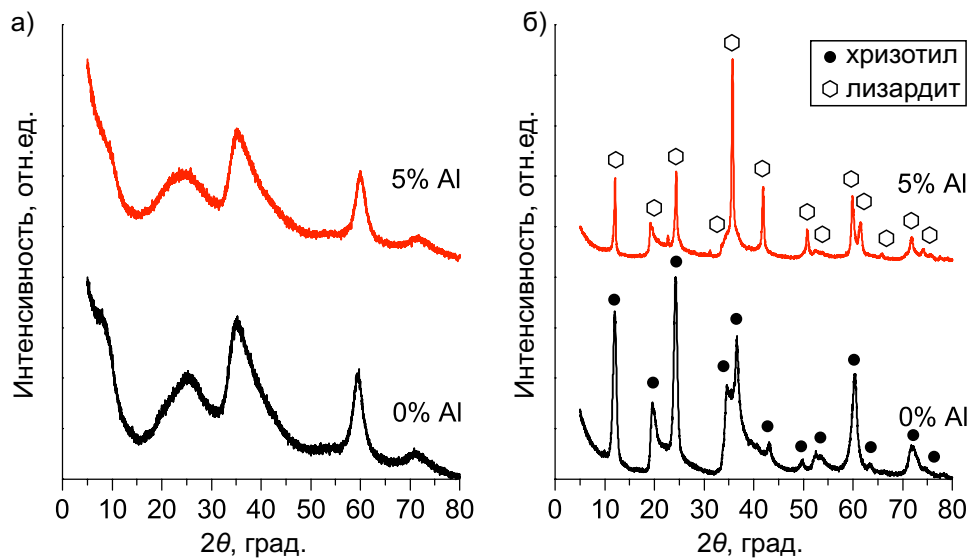


Рисунок 3.40 – Рентгеновские дифрактограммы а) исходных композиций и б) продуктов гидро-термальной обработки с различным содержанием Al³⁺.

В ИК-спектре, возникновение химических связей типа Mg-O-Si и Al-O-Si в процессе синтеза исходных композиций выражается прежде всего в сдвиге мультиплета валентных колебаний Si-O-Si связей в области 1000 см⁻¹ (рисунок 3.41.а), тогда как минимум пропускания чистого аморфного SiO₂ находится около 1200 см⁻¹ [420]. Исходные композиции содержат срав-

нительно большое количество связанной воды, о чём свидетельствует широкий минимум пропускания 3450 см^{-1} (а также менее интенсивная полоса 1640 см^{-1}). Высушивание образцов при более высоких температурах ($100\text{-}140\text{ °C}$) не приводит к существенному улучшению пропускания в этой области. На фоне широкого минимума слабо выделяется узкая полоса 3700 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп непосредственно в кристаллической структуре гидросиликата.

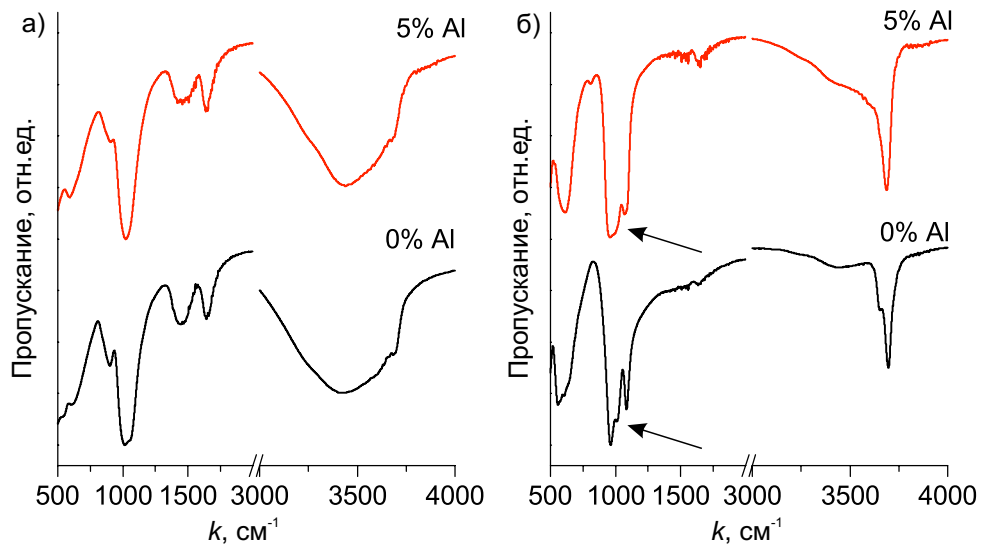


Рисунок 3.41 – ИК-спектры пропускания (а)исходных композиций и (б)продуктов гидротермальной обработки.

СЭМ-изображения (рисунок 3.42.а) демонстрируют морфологическое подобие исходных композиций. Они состоят из пластинчатых частиц субмикронного размера без хорошо видимой кристаллической огранки, собранные в агрегаты произвольной формы. Данные РСМА (таблица 3.5) подтверждают соответствие валового элементного состава исходных композиций расчётному в пределах статистической погрешности.

Таблица 3.5 – Элементный состав исходных композиций по данным СЭМ/РСМА.

№	Содержание, мол.%			$\frac{\text{Mg} + \text{Al}}{\text{Si} + \text{Al}}$
	Mg	Al	Si	
1	60.0±3.0	-	40.0±4.0	1.5±0.2
2	57.5±4.3	5.4±0.5	37.1±3.1	1.5±0.2

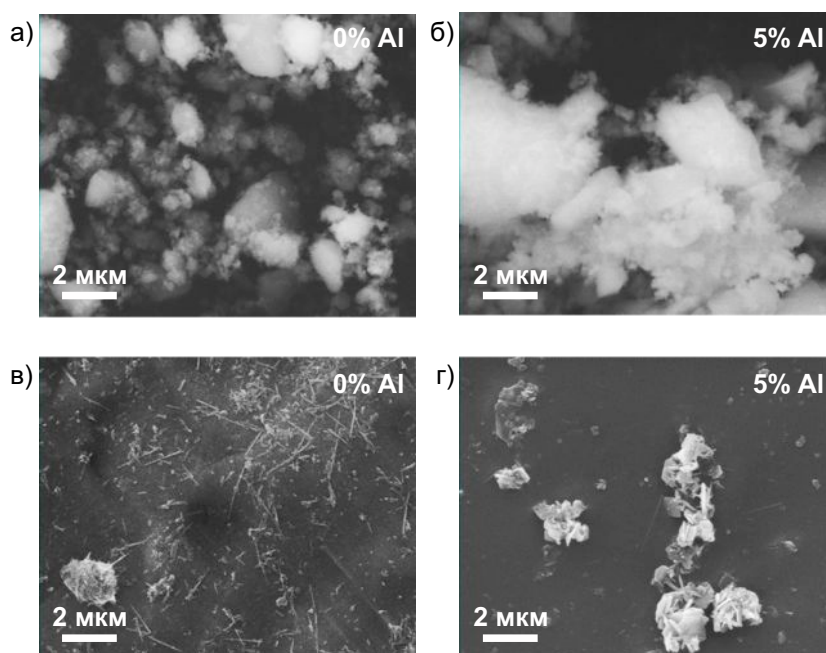


Рисунок 3.42 – СЭМ-изображения а,б) исходных композиций и в,г) продуктов гидротермальной обработки с различным содержанием Al^{3+} .

Гидротермальная обработка, по данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 3.40.б), композиции 1 (без алюминия) приводит к образованию одной фазы нанотубулярного хризотила. Добавление 5 мол.% алюминия (композиция 2) полностью меняет морфологический состав, приводя к образованию пластинчатого гидросиликата со структурой лизардита. Благодаря пластинчатой морфологии (более упорядоченной кристаллической структуре) дифракционные максимумы лизардита более узкие по сравнению со структурой хризотила, обладающего нанотубулярной морфологией.

При добавлении алюминия происходит ряд изменений в ИК-спектрах пропускания (рисунок 3.41.б). Существенно падает разрешение дублета 3695 см^{-1} и 3650 см^{-1} , вызванного валентными колебаниями ОН-групп, направленных от $\text{Mg}(\text{OH})_2$ подслоя в межслоевое пространство и в центр псевдогексагональной сетки тетраэдров SiO_4 , соответственно (смотрите структуру на рисунке 3.43). Его положение незначительно смещается в сторону меньших волновых чисел. В то же время, уменьшается пропускание в области 3450 см^{-1} , что говорит, вероятно, о большем содержании связанной воды в пластинчатом lizardite. Триплет $1085, 1015, 960\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Si-O связей) также стремится выродиться в дублет $1075, 985\text{ см}^{-1}$. В областях меньших волновых чисел, в которых обычно поглощают Mg-O и Al-O связи [254], из-за большого числа полос сложно обозначить какие-либо изменения. Однако, следует отметить также наблюдаемое увеличение вырождения мультиплета в районе 600 см^{-1} .

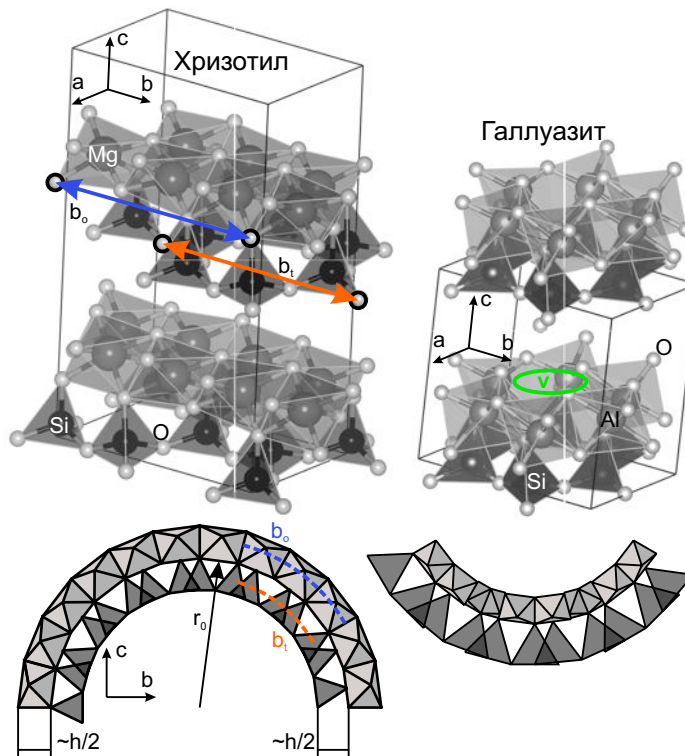


Рисунок 3.43 – Кристаллические структуры хризотила и галлуазита. Направления изгиба бислоёв различны и обусловлены размерным несоответствием между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями.

Понижение числа минимумов пропускания в трёх областях ИК-спектра связано с переходом от тубулярной морфологии к пластинчатой. Наличие кривизны может обуславливать энергетическую неравноценность колебаний ОН-групп в направлении с увеличением или уменьшением кривизны. Такое же расщепление характерно для Si-O и Mg-O связей, колеблющихся в направлении изгиба (оси b , смотрите рисунок 3.43) и в аксиальном направлении нанотрубки. Переход к пластинчатой морфологии lizardita возвращает этим колебаниям энергетическую равноценность.

СЭМ-изображения (рисунок 3.42.б) подтверждают образование пластинчатых частиц вместо тубулярных при добавлении в систему 5 мол.% алюминия. Средний внешний диаметр нанотрубок составляет около 30-35 нм, а их длина достигает 3-4 мкм. Хорошо видимая гексагональная форма пластинчатых частиц соответствует кристаллической структуре lizardita. Длина пластин составляет примерно 1 мкм, а толщина – 100 нм.

Переход от тубулярной к пластинчатой морфологии вызван, в том числе, изменением величины размерного несоответствия подслоёв при изоморфном замещении ионов магния и кремния ионами алюминия. Можно провести оценку размерного несоответствия подслоев на основе металл-оксидных октаэдров и на основе кремний-кислородных тетраэдров, руководствуясь данными о структуре. На рисунке 3.43 обозначены размеры октаэдрического подслоя b_o и тетраэдрического подслоя b_t в пределах элементарной ячейки (ЭЯ), разница между которыми определяет, во-первых, принципиальную возможность химического сопряжения с образованием одной фазы, а во-вторых, величину радиуса механически ненапряжённого слоя r_0 .

Величины b_o , b_t и r_0 можно найти по формулам (2.24)-(2.26), приведённых в подразделе 2.1.2. Средние межатомные расстояния определяются в приближении правила Вегарда. Следует отметить, что, в зависимости от схемы изоморфного замещения ионов при образовании соединений переменного состава, они будут иметь различную форму зависимости от содержания алюминия. Рассмотрим следующие типы изоморфного замещения ионов с компенса-

цией заряда в октаэдрической подрешётке (I) и с компенсацией заряда как в октаэдрической, так и в тетраэдрической подрешётках (II):



Тип I отражает переход от структуры хризотила к структуре галлуазита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, буквой v в уравнении обозначена катионная вакансия в октаэдрическом подслое (смотрите рисунок 3.43). Тип II основан на образовании ассоциации изоморфных атомов в октаэдрическом и тетраэдрическом подслоях. В этом случае предельное изоморфное замещение ионов отражается в появлении гипотетического соединения со структурно-химической формулой $[\text{MgAl}_2]\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Для первого типа изоморфизма будут справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \bar{d}_o &= \frac{3-3x_1}{3}d_{\text{Mg-O}} + \frac{2x_1}{3}d_{\text{o,Al-O}} + \frac{x_1}{3}d_v \\ \bar{d}_t &= d_{\text{Si-O}} \\ x_{\text{Al}} &= \frac{2x_1}{5-x_1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $x_1 \in [0,1]$; x_{Al} - нормированное молярное содержание алюминия; $d_{\text{Mg-O}}$ - расстояние Mg-O; $d_{\text{o,Al-O}}$ - расстояние Al-O в октаэдре; $d_{\text{Si-O}}$ - расстояние Si-O, d_v - радиус вакансии. При проведении расчётов допустим, что $d_v \simeq d_{\text{Mg-O}}$.

Для второго типа изоморфного замещения ионов, соответственно

$$\begin{aligned} \bar{d}_o &= \frac{3-2x_{\text{II}}}{3}d_{\text{Mg-O}} + \frac{2x_{\text{II}}}{3}d_{\text{o,Al-O}} \\ \bar{d}_t &= (1-x_{\text{II}})d_{\text{Si-O}} + x_{\text{II}}d_{\text{t,Al-O}} \\ x_{\text{Al}} &= \frac{4}{5}x_{\text{II}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

где, так же $x_{\text{II}} \in [0,1]$, $d_{\text{t,Al-O}}$ - расстояние Al-O в тетраэдре.

Межатомные расстояния рассчитывались как суммы эффективных ионных радиусов по Шеннону-Прюитту [451]. Использовались значения валентных углов $\alpha_o = 97^\circ$ и $\alpha_t = 110^\circ$, соот-

ветствующие полиэдрам с небольшим искажением структуры. При этом угол $\gamma_h = 60^\circ$, то есть псевдогексагональная сетка считалась идеальной. Поскольку неизвестно, как замещение алюминия может сказаться на характере и степени изменения указанных углов, в первом приближении они предполагались постоянными (смотрите подраздел 2.1.2.).

Результаты вычислений проиллюстрированы на рисунке 3.44. При замещении ионов магния и кремния ионами алюминия происходит увеличение r_0 . При $b_o = b_t$, согласно формуле (2.24), r_0 стремится к бесконечности. В физическом плане это означает отсутствие движущей силы сворачивания, связанной с упругой энергией слоя, и отвечает формированию пластинчатого гидросиликата. При дальнейшем росте содержания алюминия r_0 принимает отрицательные значения, что свидетельствует об изгибе гидросиликатного слоя в противоположную сторону. В случае изоморфизма по типу I, $x_{Al} = 0.5$ соответствует химической формуле чистого галлуазита. Близость по абсолютной величине значений r_0 при x_{Al} равном 0 и при его максимальном значении (0.5 и 0.8 для типов изоморфизма I и II, соответственно) свидетельствует о близких радиальных размерах нанотрубок хризотила и галлуазита, что подтверждается экспериментальными данными [128,202]. Вхождение ионов алюминия только в октаэдрический подслои по типу изоморфизма I или образование ассоциации в обоих подслоях по типу II оказывает близкое по величине влияние на значение радиуса r_0 . Соотношение этих зависимостей радиуса кривизны от концентрации алюминия может меняться, так как они являются функцией приведённых в (3.15) и (3.16) параметров. Например, радиус кривизны нанотрубки зависит, как следует из выражения (3.15), от задания размера вакантного октаэдра, который может быть принят как $d_v \simeq d_{Mg-O}$, или $d_v \simeq d_{Al-O}$, или в соответствие с каким-нибудь другим выражением.

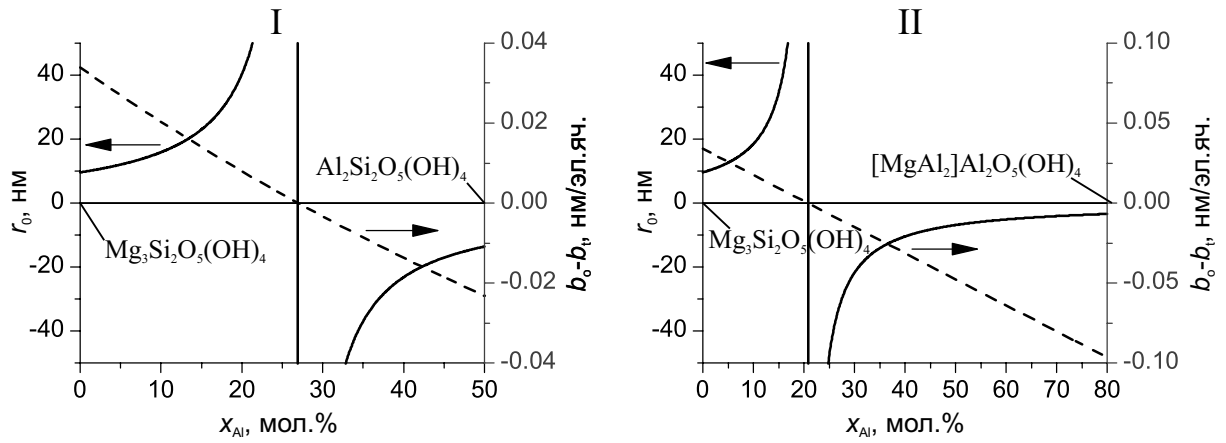


Рисунок 3.44 – Изменение радиуса кривизны механически ненапряжённого бислоя r_0 (сплошные линии) и разности размеров подслоёв (штриховые линии) при замещении алюминием по различным типам изоморфизма.

При сравнении результатов расчётов (рисунок 3.44) с данными эксперимента (рисунок 3.42, таблица 3.5) обнаруживается количественное расхождение между ними при сохранении правомочности качественного вывода о зависимости морфологической трансформации свитка при изоморфном замещении ионов в подслоях. Так, по расчётным данным в наносвитке со структурой хризотила ионы магния могут быть замещены ионами алюминия почти в 4 раза в большем количестве (независимо от схемы изоморфизма) до момента, когда кривизна слоя станет равной нулю, т.е. гидросиликат магния-алюминия приобретёт пластинчатую морфологию, по сравнению с экспериментально наблюдаемой ситуацией (рисунок 3.42).

Расхождение между расчётом и экспериментом может быть связано как со сделанными при выводе выражения (2.24) допущениями, так и с тем, что помимо упругих внутренних напряжений на формирование тубулярной морфологии сказывается разность поверхностных энергий слоя (смотрите раздел 2.1) [239,412]. Как было показано, поверхностная энергия в некоторых случаях наряду с упругой энергией может оказать значительное влияние на сворачивание слоя в свиток. Особенно такое влияние велико при уменьшении размерного несоответствия между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями. Тогда при определённых соотношениях

поверхностных энергий формирование пластинчатых частиц может произойти раньше предела по x_{Al} , полученного на основании расчёта только величины r_0 . Ещё одной причиной стабилизации пластинчатой морфологии при более широком соотношении ионов магния и алюминия в структуре, чем следует из выражения (2.24), может быть структурный переход, нивелирующий различия в размерном несоответствии октаэдрического и тетраэдрического слоёв (рисунок 3.44). Другой фактор, который может отразиться на стабилизации в определённых условиях той или иной структурно-морфологической модификации соединений переменного состава $(Mg,Al)_{3-2}Si_2O_5(OH)_4$, связан с реализацией различных механизмов формирования этих соединений в зависимости от исходного состояния реакционной системы и условий протекания реакции [420], т.е. является по своей природе кинетическим фактором. Определение влияния механизма и кинетики фазообразования в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ на формирование тех или иных структурно-морфологических типов соединений переменного состава $(Mg,Al)_{3-2}Si_2O_5(OH)_4$ требует отдельного систематического исследования. Несмотря на неоднозначность выводов о влиянии соотношения $Mg:Al$ на структурно-морфологический тип соединений $(Mg,Al)_{3-2}Si_2O_5(OH)_4$, можно определённо утверждать, что в конкретных условиях синтеза этих соединений, использованных в работе, 5-ти процентное замещение магния алюминием приводит к формированию структур с пластинчатой морфологией. Вместе с тем, результаты проведённых в работе расчётов позволяют предположить, что изменяя условия синтеза соединений переменного состава $(Mg,Al)_{3-2}Si_2O_5(OH)_4$, можно ожидать формирования этих соединений с трубчатой морфологией в более широких пределах соотношений магний-алюминий.

3.2.8. Механические свойства наносвитков различного состава

Методом АСМ (смотрите подраздел 2.2.8) было проведено исследование механических характеристик синтетических наносвитков состава $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg,Fe)_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$, а также отдельных волокон природного минерала [430,470].

Данные РСМА позволяют заключить, что образцы природного и синтетического нанотубулярного гидросиликата магния не содержат примесей в количестве, превышающем предел обнаружения метода (смотрите таблицу 3.6). Следует отметить, что состав, более близкий к стехиометрическому, характерен для образцов наносвитков, полученных дезагрегацией природного минерала.

Таблица 3.6 – Состав исследуемых образцов по данным СЭМ/РСМА.

Образец	Элементный состав, мол. %				(Mg,Ni):Si
	O	Mg	Si	Ni	
Минерал хризотил	59.3±0.4	23.9±0.4	16.8±0.1	0	1.42±0.03
Синтетический Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	57.6±0.5	24.5±0.3	17.9±0.2	0	1.37±0.02
Синтетический Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	68.5±0.6	0	19.1±0.5	12.4±0.1	1.53±0.04

На рисунке 3.45 представлены АСМ-изображения природных и синтетических наносвитков различного состава на полимерной подложке. Природные наносвитки из-за высокой продолжительности их формирования более длинные, чем синтетические и более удобны для измерения. Наносвитки, полученные дезагрегацией минерала хризотила, достигают в длину нескольких десятков микрон, а синтезированные из реагентов в гидротермальных условиях имеют характерный размер около одного микрона. Другим отличием образцов наносвитков, приготовленных дезагрегацией природного хризотила, является их более однородное распределение по величине внешнего диаметра, как можно заключить из анализа размерных параметров выборки наносвитков, для которых проводилось определение механических характеристик. Следует отметить, что подобные различия в геометрических параметрах наносвитков хорошо коррелируют с выводами работы [296], если учесть факт значительно большей продолжительности

формирования природного минерала хризотила по сравнению с синтезированными наносвитками.

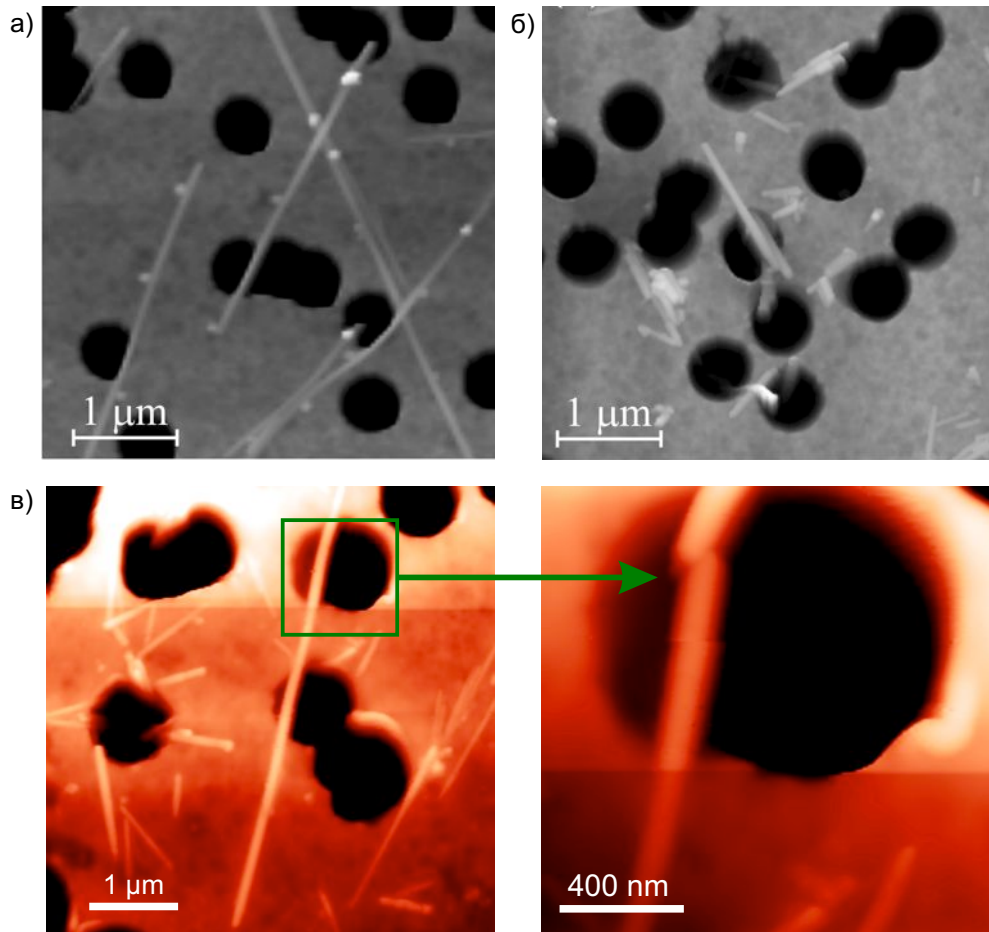


Рисунок 3.45 – АСМ-изображения наносвитков а) природного хризотил-асбеста; б) синтетического $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; в) синтетического $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ до и после нагружения, при котором произошло разрушение свитка.

Результаты измерений механических характеристик с помощью АСМ приведены в таблице 3.7 и на рисунке 3.46.

Таблица 3.7 – Размерные и механические характеристики наносвитков.

Образец	k_s , Н/м	L , нм	D , нм	Y , ГПа	P	Y_p , ГПа
Минерал хризотил	5.4	480	32	60	-	-
	0.5	1080	32	64	-	-
	2.1	630	30	69	-	-
	7.3	660	36	133	-	-
Среднее значение:				81.5	-	-
Синтетический $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	2.5	760	31	126	-	-
	0.32	1170	23	195	-	-
	19	880	48	259	-	-
	1.8	730	22	318	-	-
	3.0	910	29	339	-	-
	3.7	820	27	407	-	-
	7.7	780	28	631	-	-
	4.0	930	27	642	-	-
	1.0	1016	26	144	4	576
	4.0	782	50	32	4	128
	5.0	627	30	185	4	740
3.0	541	45	14	4	56	
Среднее значение:				288	-	375
Синтетический $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$	23	650	52	94	4	376
	21	745	44	243	4	972
	3.0	781	28	249	4	996
	22	716	47	176	4	704
	23	486	57	26	4	104
	15	730	76	18	4	72
	19	686	81	15	4	60
	15	755	93	9	4	36
	20	1063	97	29	4	116
Среднее значение:				95.4	-	383

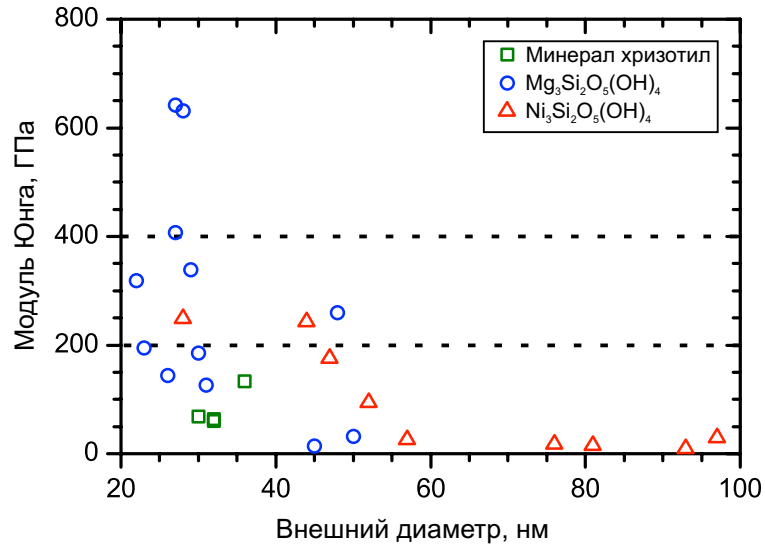


Рисунок 3.46 – Модуль Юнга наносвистков различной природы и состава (без учёта поправки на условия закрепления). Пунктирной линией отмечен диапазон значений модуля Юнга для наносвистков со структурой хризотила по литературным данным.

Проведённый анализ профиля изгибной жёсткости (смотрите подраздел 2.2.8) для некоторых наносвистков показал, что при нагружении их концы скорее свободно опираются на подложку ($P=4$), чем жёстко связаны с ней ($P=1$), и модуль Юнга должен рассчитываться для случая свободного опирания. Однако, для многих наносвистков при введении поправки на свободное опирание значение модуля Юнга существенно превышает средние значения, приведённые в литературных данных (смотрите раздел 1.3).

Рассмотрим основные источники ошибок при определении значения модуля Юнга. Одной из причин, обуславливающих разброс величин модулей Юнга, является погрешность определения жёсткости нанотрубки, связанная с ошибками измерений параметров k_c , S_0 и S [430].

Используя выражение (2.29) (смотрите подраздел 2.2.8), а также полагая $\sigma(S_0) = \sigma(S) = \sigma_s$ (в обоих случаях ошибка определяется шумами сигнала отклонения кантилевера, DFL, пропорционального силе взаимодействия), можно получить следующее соотношение для относительной ошибки измерений k_s .

Выражение выглядит следующим образом:

$$\frac{\sigma(k_s)}{k_s} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(k_c)}{k_c}\right)^2 + \Phi(s)\left(\frac{\sigma_s}{S_0}\right)^2} \quad (3.17)$$

где $s = S/S_0$, $\Phi(s) = (s^2 + 1)/[s^2(s-1)^2]$. Функция $\Phi(s)$ имеет минимум при значении $s \cong 0.4534$ ($\Phi(s)_{\min} \cong 19.63$), при этом также минимальна и относительная ошибка.

Согласно (3.17), следует учитывать два вклада в относительную ошибку измерений жёсткости наносвитка: ошибку калибровки и ошибку в определении крутизны. Анализ работ [471–473] показывает, что применение алгоритма Садера позволяет калибровать жёсткость кантилевера с неопределённостью $\sigma(k_c)/k_c$ на уровне 20 %. Относительная ошибка измерений крутизны σ_s/S_0 обычно существенно меньше. Действительно, при шуме DFL сигнала 0.2 нм, уровень относительной ошибки в 2 % при определении крутизны DFL(z) достигается для смещения образца на расстояние 10 нм. Оба вклада создают суммарную ошибку не более 25 % на отрезке значений $s \in [0.17..0.78]$, когда $\Phi(s) \leq 56$. В соответствии с выражением (2.29) этот отрезок задаёт область значений $k_s \in [0.2k_c..3.5k_c]$, внутри которой относительная точность измерений не превосходит 25 % и, в основном, определяется ошибкой калибровки.

По аналогии с анализом ошибки измерений k_s , можно показать, что относительная ошибка единичного измерения модуля Юнга, $\sigma(Y)/Y$, будет определяться величиной $\sigma(k_s)/k_s$ при достаточно точном измерении диаметра и длины наносвитка. Например, пусть $\sigma(k_s)/k_s = 0.25$, тогда сохранение $\sigma(Y)/Y$ приблизительно на том же уровне требует выполнения двух условий: $\sigma(L)/L \ll 1/12$ и $\sigma(D)/D \ll 1/16$. Характерный диаметр поры, над которой располагается изучаемый наносвиток, составляет около 600 нм, и точность в измерении длины лучше 50 нм легко достигается. Значения поперечного размера наносвитка (диаметра) определялось по его высоте на подложке. Плоские участки трековой мембраны имеют среднеквадратичную

точное отклонение по высоте 5 нм и зернистую структуру с характерным размером зерна около 50 нм. Поскольку типичный диаметр наносвитка 30 нм, выполнить второе условие было значительно сложнее. Измерения диаметра необходимой точности (погрешность около 1 нм) были возможны у неизогнутых прямых наносвитков, обладающих участком по крайней мере микронной длины, опирающимся на подложку. Таким образом, можно заключить, что точность определения модуля Юнга наносвитка гидросиликата магния составляет 25 % вследствие в основном погрешности измерения изгибной жёсткости наносвитка, а также ошибки измерений его диаметра, вносящей второстепенный вклад в общую инструментальную погрешность.

Анализ экспериментальных данных показывает (таблица 3.7, рисунок 3.46), что статистический разброс значений модуля Юнга наносвитков, как правило, существенно превышает инструментальную погрешность эксперимента. Для синтетических наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ наблюдается тенденция к уменьшению значения модуля Юнга с ростом внешнего диаметра наносвитка. В меньшей степени эта тенденция видна для наносвитков природного происхождения, скорее всего, из-за более узкого распределения по внешним диаметрам наносвитков, следовательно, доступного для измерения механических характеристик диапазонов диаметров.

Возможно, различия в величине модуля Юнга определяются структурными особенностями отдельных наносвитков. В частности, существенное влияние на механические характеристики вещества, в том числе и наночастиц, может оказывать наличие в них дефектов [474,475] и их плотность. Известно о повышении механической прочности многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых воздействию высокоэнергетического электронного пучка [429]. Синтетические наносвитки гидросиликата магния и никеля могут иметь различную плотность дефектов из-за непродолжительного периода формирования. Следствием описанной в подразделе 3.2.4 зависимости химического состава наносвитков от числа витков (кривизны) является то обстоятельство, что даже в случае формирования наносвитков без участия изоморфной примеси, например, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ или $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, для уменьшения упругих напряжений во

внешних витках могут возникать вакансии в подслое с большими размерами элементарной ячейки. В таком случае различие жёсткости и модулей Юнга отдельных наносвитков в пределах одного типа обуславливается индивидуальной степенью структурной и морфологической дефектности исследуемых частиц (рисунок 3.47).

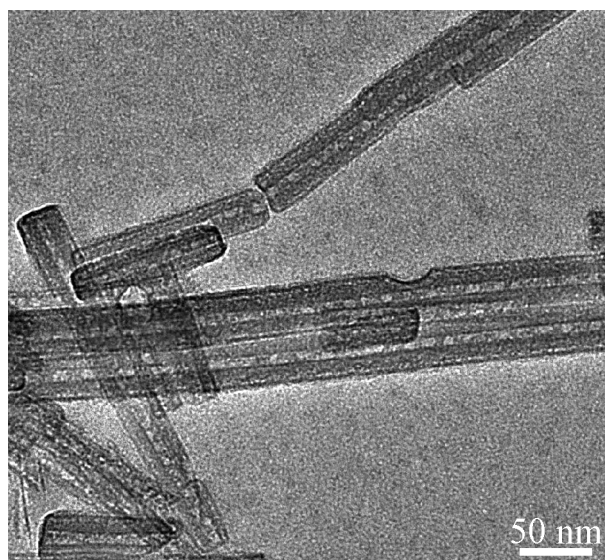


Рисунок 3.47 – ПЭМ-изображение наносвитков синтетического гидросиликата магния.

Помимо роли дефектов бислоя, тенденция к уменьшению значения модуля Юнга с ростом внешнего диаметра наносвитка связывается с ростом влияния сдвиговых деформаций [476]. В работах [112,230] утверждается, что влиянием сдвиговых деформаций можно пренебречь при $L/D \geq 10$, что, очевидно не выполняется для ряда исследованных нами наносвитков (смотрите таблицу 3.7). Наоборот, высокие значения модуля Юнга для ряда наносвитков меньшего диаметра (особенно при учёте поправки на условия закрепления) могут быть связаны как с ростом неопределённости величины внешнего диаметра и условий закрепления, так и с ростом влияния изменения площади поверхности при деформации наносвитка.

Если говорить о средних значениях модуля Юнга, то синтетический гидросиликат магния по этой характеристике превосходит как свой природный аналог, так и синтетический гидросиликат никеля. При учёте поправки на условия закрепления средние значения модулей Юн-

га синтетических гидросиликатов сравниваются, однако при этом для гидросиликата никеля данная поправка приводит к появлению значений, выглядящих завышенными. Наоборот, более ожидаемым является уменьшение значений модуля Юнга при переходе от $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ к $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, поскольку при этом уменьшается энергия связи металл-кислород в октаэдрическом подслое.

В случае наносвитков переменного состава $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ не удалось получить адекватные значения модулей Юнга. Измеряемая изгибная жёсткость для таких наносвитков оказалась слишком высока. Основной проблемой при этом становится, по видимому, нарушение приближения «абсолютно жёсткого объекта» для полимерной подложки, соблюдение которого имеет ключевое значение для эксперимента в целом. Растущая жёсткость и, следовательно, модуль Юнга (при прочих равных параметрах) для наносвитков переменного состава $(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ совпадают с выводами работы [219], где подобные измерения проводились при меньшем общем содержании железа. В частности, авторы работы заключили, что рост механических характеристик вызван образованием дефектов (вакансий) при гетеровалентном замещении (смотрите схему (3.13) в подразделе 3.2.6), но похоже, что этот же эффект имеет место и для изовалентного изоморфизма в $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

При проведении эксперимента высокая изгибная жёсткость наносвитков переменного состава требовала приложения большей нагрузки, и можно было наблюдать случаи разрушения наносвитков при изгибе (смотрите рисунок 3.45.в). Известно, что природные разновидности волокон хризотил-асбеста подразделяются по характеру механического поведения на «эластичный» и «ломкий», причём отнесение к тому или иному типу обычно коррелирует с химическим составом образца [363]. А.И. Везенцев указывает также на нарушение пространственной ориентации ОН-групп (смотрите рисунок 1.1 на странице 13), участвующих в связывании бислоёв свитка, при переходе от «эластичного» к «ломкому» типу асбеста [199,363].

Подводя итог данному подразделу, следует отметить, что реальное механическое поведение наносвитков различного состава при нагружении выходит за рамки простого изгиба

[417]. Затруднения здесь вызваны сложными условиями закрепления концов наносвитка на подложке, которые не получается однозначно отнести к чистым случаям жёсткого закрепления или свободного опирания, а также более сложной внутренней структурой свитка: наличием бислоёв и межслоевого пространства с водородными связями, допускающими взаимное изменение положения бислоёв при механическом нагружении наносвитка («проскальзывание» бислоёв и дополнительное сворачивание свитка). Наконец, в классическом случае изгиба исходное состояние конструкции считается ненапряжённым, в то время в многостенном наносвитке присутствуют внутренние напряжения, связанные с кривизной стенки (смотри разделы 2.1 и 3.1). Ключ к управлению механическими характеристиками наносвитков представляет собой их химический состав и параметры (в большей степени – время) их формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были получены следующие основные результаты:

1. Построена энергетическая модель формирования многослойного нанотубулена путём сворачивания бислойной 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 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ характерно образование конических наносвитков в водной среде.
4. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в наносвитках состава $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ существует энергетически обусловленное локальное изменение химического состава слоя свитка в зависимости от его кривизны.
5. Для случаев изоморфного замещения катионов в $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 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 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ переходят в магнитоупорядоченное состояние.
7. Обнаружено уменьшение расчётного значения модуля Юнга наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при увеличении их внешнего диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pauling, L. The structure of the chlorites / L. Pauling // Proceedings of the National academy of sciences of the USA. – 1930. – V. 16, Iss. 9. – P. 578-582.
2. 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, Вып. 1. – С. 88-95.
3. Davis, W.R. An unusual form of carbon / W.R. Davis, R.J. Slawson, G.R. Rigby // Nature. – 1953. – V. 171, Iss. 4356. – P. 756-756.
4. Koyama, T. Structure and properties of graphitized carbon fiber / T. Koyama, M. Endo, Y. Hishiyama // Japanese journal of applied physics. – 1974. – V. 13, Iss. 12. – P. 1933-1939.
5. 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.
6. 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.
7. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – V. 354, Iss. 6348. – P. 56-58.
8. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, Вып. 1. – С. 41-59.
9. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, Вып. 4. – С. 401-438.
10. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, Вып. 5. – С. 12-20.

11. 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.
12. Yang, W. Single-walled carbon nanotubes prepared in small AlPO_4 -5 and CoAPO -5 molecular sieves by low-temperature hydrocracking / W. Yang [et al.] // Microporous and mesoporous materials. – 2016. – V. 219. – P. 87-92.
13. Yang, X. Formation of single carbon chain bridging two SWCNTs via tensile deformation of nanobud junction / X. Yang [et al.] // Materials & design. – 2016. – V. 97. – P. 86-92.
14. Rubio, A. Theory of graphitic boron nitride nanotubes / A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen // Physical review B. – 1994. – V. 49, Iss. 7. – P. 5081-5084.
15. Chopra, N.G. Boron nitride nanotubes / N.G. Chopra [et al.] // Science. – 1995. – V. 269, Iss. 5226. – P. 966-967.
16. Бартницкая, Т.С. Синтез, структура и механизм образования нитридборных нанотрубок / Т.С. Бартницкая [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 69, Вып. 2. – С. 145-150.
17. Goldberger, J. Single-crystal gallium nitride nanotubes / J. Goldberger [et al.] // Nature. – 2003. – V. 422, Iss. 6932. – P. 599-602.
18. Rao, C.N.R. Synthesis of inorganic nanotubes / C.N.R. Rao, A. Govindaraj // Advanced materials. – 2009. – V. 21, Iss. 42. – P. 4208-4233.
19. Ahmad, P. Catalytic growth of vertically aligned neutron sensitive ^{10}B boron nitride nanotubes / P. Ahmad [et al.] // Journal of nanoparticle research. – 2016. – V. 18, Iss. 1. – P. 25.
20. Tenne, R. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R. Tenne [et al.] // Nature. – 1992. V. 360, Iss. 6403. – P. 444-446.
21. Tenne, R. Advances in the synthesis of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles / R. Tenne // Angewandte chemie international edition. – 2003. – V. 42, Iss. 42. – P. 5124-5132.

22. Rao, C.N.R. Nanotubes and nanowires / C.N.R. Rao [et al.] // Chemical engineering science. – 2004. – V. 59, Iss. 22-23. – P. 4665-4671.
23. Tenne, R. Inorganic nanotubes / R. Tenne, C.N.R. Rao // Philosophical transactions. Series A, mathematical, physical and engineering sciences. – 2004. – V. 362, Iss. 1823. – P. 2099-2125.
24. Remškar, M. Inorganic nanotubes / M. Remškar // Advanced materials. – 2004. – V. 16, Iss. 17. – P. 1497-1504.
25. Therese, H.A. Facile large scale synthesis of WS₂ nanotubes from WO₃ nanorods prepared by a hydrothermal route / H.A. Therese [et al.] // Solid state sciences. – 2005. – V. 7, Iss. 1. – P. 67-72.
26. Hong, S.Y. Synthesis and characterization of WS₂ inorganic nanotubes with encapsulated/intercalated CsI / S.Y. Hong [et al.] // Nano research. – 2010. – V. 3, Iss. 3. – P. 170-173.
27. Therese, H.A. VS₂ nanotubes containing organic-amine templates from the NT-VO_x precursors and reversible copper intercalation in NT-VS₂ / H.A. Therese [et al.] // Angewandte chemie international edition. – 2004. – V. 44, Iss. 2. – P. 262-265.
28. Malliakas, C.D. Inorganic single wall nanotubes of SbPS_{4-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 3) with tunable band gap / C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis // Journal of american chemical society. – 2006. – V. 128, Iss. 20. – P. 6538-6539.
29. Kreizman, R. Core-shell PbI₂@WS₂ inorganic nanotubes from capillary wetting / R. Kreizman [et al.] // Angewandte chemie international edition. – 2009. – V. 48, Iss. 7. – P. 1230-1233.
30. 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 // Chemistry of materials. – 2014. – V. 26, Iss. 12. – P. 3757-3770.

31. Panchakarla, L.S. Atomic structural studies on thin single-crystalline misfit-layered nanotubes of TbS-CrS₂ / L.S. Panchakarla [et al.] // Journal of physical chemistry C. – 2015. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05811.
32. 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, Iss. 1. – P. 17.
33. Radovsky, G. Tubular structures from the LnS-TaS₂ (Ln=La, Ce, Nd, Ho, Er) and LaSe-TaSe₂ misfit layered compounds / G. Radovsky [et al.] // Journal of materials chemistry C. – 2015. – V. 4, Iss. 1. – P. 89-98.
34. Гулина, Л.Б. Взаимодействие газообразного фтористого водорода с поверхностью раствора хлорида лантана с образованием слоя LaF₃·nH₂O и получение микротрубок на его основе / Л.Б. Гулина, В.П. Толстой // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, Вып. 8. – С. 1243-1246.
35. 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.
36. Gulina, L.B. Facile synthesis of LaF₃ strained 2D nanoparticles and microtubes at solution-gas interface / L.B. Gulina [et al.] // Journal of fluorine chemistry. – 2015. – V. 180. – P. 117-121.
37. Gulina, L.B. Synthesis of LaF₃ nanosheets with high fluorine mobility investigated by NMR relaxometry and diffusometry / L.B. Gulina [et al.] // Journal of chemical physics. – 2015. – V. 143, Iss. 23. – P. 234702.
38. Yang, Q. Synthesis of MgO nanotube bundles / Q. Yang [et al.] // Nanotechnology. – 2004. – V. 15, Iss. 8. – P. 1004-1008.
39. Lu, H.B. Zn-assisted synthesis and photoluminescence properties of MgO nanotubes / H.B. Lu [et al.] // Journal of physical chemistry C. – 2007. – V. 111, Iss. 28. – P. 10273-10277.

40. Jie, J. Gallium-assisted growth of flute-like MgO nanotubes, Ga₂O₃-filled MgO nanotubes, and MgO/Ga₂O₃ co-axial nanotubes / J. Jie [et al.] // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20, Iss. 7. – P. 075602.
41. Masuda, H. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina / H. Masuda [et al.] // *Applied physics letters*. – 1997. – V. 71, Iss. 19. – P. 2770–2772.
42. Asoh, H. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pre textured Al / H. Asoh [et al.] // *Journal of the electrochemical society*. – 2001. – V. 148, Iss. 4. – P. B152–B156.
43. Lee, W. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization / W. Lee [et al.] // *Nature materials*. – 2006. – V. 5, Iss. 9. – P. 741-747.
44. Napolskii, K.S. Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: synthesis and investigation / K.S. Napolskii [et al.] // *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*. – 2007. – V. 37, Iss. 1-2. – P. 178-183.
45. Napolskii, K.S. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium / K.S. Napolskii [et al.] // *Journal of materials chemistry*. – 2012. – V. 22, Iss. 24. – P. 11922-11926.
46. Атращенко, А.В. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А.В. Атращенко [и др.] // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Т. 3, Вып. 3. – С. 3151.
47. 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.
48. 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 // *Chemistry of materials*. – 2007. – V. 19, Iss. 6. – P. 1329-1334.

49. Трофимова, Е.Ю. Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера / Е.Ю. Трофимова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, Вып. 4. – С. 378-384.
50. Trofimova, E.Y. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / E.Y. Trofimova [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – V. 24, Iss. 15. – P. 155601.
51. Kasuga, T. Formation of titanium oxide nanotube / T. Kasuga [et al.] // Langmuir. – 1998. – V. 14, Iss. 12. – P. 3160-3163.
52. Kukovecz, A. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes / A. Kukovecz [et al.] // Journal of physical chemistry B. – 2005. – V. 109, Iss. 38. – P. 17781-17783.
53. Bavykin, D. V. Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications / D.V. Bavykin, F.C. Walsh. – Cambridge: Royal society of chemistry, 2010. – 154 p.
54. Marugán, J. Novel simple method for preparing tailored polymer-titania nanotubes hybrid materials / J. Marugán [et al.] // Materials letters. – 2016. – V. 174. – P. 95-98.
55. Chu, M. Hydrothermal synthesis, and tailoring the growth of Ti-supported TiO₂ nanotubes with thick tube walls / M. Chu [et al.] // Materials & design. – 2016. – V. 97. – P. 257-267.
56. Zhang, S. Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes / S. Zhang [et al.] // Physical review letters. – 2003. – V. 91, Iss. 25. – P. 256103.
57. Kobayashi, Y. Scrolled sheet precursor route to niobium and tantalum oxide nanotubes / Y. Kobayashi [et al.] // Nano letters. – 2007. – V. 7, Iss. 7. – P. 2142-2145.
58. Chen, W. TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes / W. Chen [et al.] // Journal of nanoparticle research. – 2007. – V. 9, Iss. 6. – P. 1173-1180.
59. Lu, H. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process / H. Lu [et al.] // Chemical physics letters. – 2011. – V. 508, Iss 4-6. – P. 258-264.

60. Preda, S. Influence of the TiO_2 precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes / S. Preda [et al.] // *Journal of materials research*. – 2013. – V. 28, Iss. 3. – P. 294-303.
61. Ni, J. Superior sodium storage in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotube arrays through surface engineering / J. Ni [et al.] // *Advanced energy materials*. 2016. – V. 6, Iss. 11. – P. 1502568.
62. Liu, Z. Single crystalline magnetite nanotubes / Z. Liu [et al.] // *Journal of the american chemical society*. – 2005. – V. 127, Iss. 1. – P. 6-7.
63. Zhou, H. A facile and mild synthesis of 1-D ZnO, CuO, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures and nanostructured arrays / H. Zhou, S.S. Wong // *ACS nano*. – 2008. – V. 2, Iss. 5. – P. 944-958.
64. Meng, F. Design of porous $\text{C@Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanotubes with excellent microwave absorption / F. Meng [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2015. – V. 18, Iss. 4. – P. 2510-2516.
65. Sun, Y. Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates / Y. Sun, D.J. Riley, M.N.R. Ashfold // *Journal of physical chemistry B*. – 2006. – V. 110, Iss. 31. – P. 15186-15192.
66. Liu, B. Direct growth of enclosed ZnO nanotubes / B. Liu, H.C. Zeng // *Nano research*. – 2009. – V. 2, Iss. 3. – P. 201-209.
67. Spahr, M.E. Redox-active nanotubes of vanadium oxide / M.E. Spahr [et al.] // *Angewandte chemie international edition*. – 1998. – V. 37, Iss. 9. – P. 1263-1265.
68. 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, Вып. 7. – С. 1165-1169.
69. Григорьева, А.В. Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V) / А.В. Григорьева [и др.] // *Доклады Академии наук*. – 2006. – Т. 410, Вып. 4. – С. 482-486.
70. Григорьева, А.В. Синтез, структура и свойства нанотрубок пентаоксида ванадия / А.В. Григорьева [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2007. – Т. 33, Вып. 3. – С. 327-333.

71. Semenenko, D.A. Fabrication of microporous cathode materials containing polyaniline-vanadia self-scrolled nanoribbons / D.A. Semenenko [et al.] // *Electrochimica acta*. – 2012. – V. 63. – P. 329-334.
72. Wang, Y. Polycrystalline SnO₂ nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application / Y. Wang, J.Y. Lee, H.C. Zeng // *Chemistry of materials*. – 2005. – V. 17, Iss. 15. – P. 3899-3903.
73. Guo, H. Hollow nanotubular SnO₂ with improved lithium storage / H. Guo [et al.] // *Journal of power sources*. – 2012. – V. 219. – P. 280-284.
74. He, Y. SnO₂-doped α -Fe₂O₃ porous microtubes for high performance formaldehyde sensing / Y. He [et al.] // *Journal of semiconductors*. – 2015. – V. 36, Iss. 8. – P. 083005.
75. 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.
76. Bates, T.F. Morphology and structure of endellite and halloysite / T.F. Bates, F.A. Hidebrand, A. Swineford // *The American mineralogist*. – 1950. – V. 35, Iss. 7-8. – P. 463-484.
77. Cradwick, P.D.G. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure / P.D.G. Cradwick [et al.] // *Nature physical science*. – 1972. – V. 240. – P. 187-189.
78. Kim, S.M. Vertically aligned double-walled platinum nanotubes decorated with inner fibrils for their enhanced electrocatalytic properties / S.M. Kim [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2015. – V. 119, Iss. 40. – P. 23075-23081.
79. Luo, W. Preparation and characterization of porous sponge-like Pd@Pt nanotubes with high catalytic activity for ethanol oxidation / W. Luo [et al.] // *Materials letters*. – 2016. – V. 173. – P. 43-46.
80. Fu, Q.-Q. A mixed-solvent route to unique PtAuCu ternary nanotubes templated from Cu nanowires as efficient dual electrocatalysts / Q.-Q. Fu [et al.] // *Science china materials*. – 2016. – V. 59, Iss. 2. – P. 112-121.

81. Sun, H. Charge transfer accelerates galvanic replacement for PtAgAu nanotubes with enhanced catalytic activity / H. Sun [et al.] // *Nano research*. – 2016. – V. 9, Iss. 4. – P. 1173-1181.
82. Burgess, N.C. Modular design of self-assembling peptide-based nanotubes / N.C. Burgess [et al.] // *Journal of the american chemical society*. – 2015. – DOI: 10.1021/jacs.5b03973.
83. Brodin, J.D. Designed, helical protein nanotubes with variable diameters from a single building block / J.D. Brodin [et al.] // *Journal of the american chemical society*. – 2015. – DOI: 10.1021/jacs.5b05755.
84. Prasanthkumar, S. Selective synthesis of single- and multi-walled supramolecular nanotubes by using solvophobic/solvophilic controls: stepwise radial growth via “coil-on-tube” intermediates / S. Prasanthkumar [et al.] // *Angewandte chemie international edition*. – 2015. – V. 54, Iss. 38. – P. 11168-11172.
85. Etampawala, T. Insights into the morphology and kinetics of growth of silver metal–organic nanotubes / T. Etampawala [et al.] // *Crystal growth & design*. – 2016. – V. 16, Iss. 3. – P. 1395-1403.
86. Nierengarten, I. Piling up pillar[5]arenes to self-assemble nanotubes / I. Nierengarten [et al.] // *Chemistry*. 2016. – V. 22, Iss. 18. – P. 6185-6189.
87. Miao, L. Constructing functional protein nanotube by small molecule-induced self-assembly of cricoid proteins / L. Miao [et al.] // *Chemical communications*. – 2016. – V. 52, Iss. 21. – P. 4092-4095.
88. Ding, W. Lipid nanotube tailored fabrication of uniquely shaped polydopamine nanofibers as photothermal converters / W. Ding [et al.] // *Chemistry*. 2016. – V. 22, Iss. 13. – P. 4345-4350.
89. Golubeva, O.Y. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite / O.Y. Golubeva // *Microporous and mesoporous materials*. – 2016. – V. 224. – P. 271-276.
90. Kuroda, Y. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls / Y. Kuroda [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, Iss. 5. – P. 2028-2035.

91. Wada, K. Intercalation of water in kaolin minerals / K. Wada // *The american mineralogist*. – 1965. – V. 50. – P. 924-941.
92. Jackson, M.L. Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates / M.L. Jackson, F.H. Abdel-Kader // *Clays and clay minerals*. – 1978. – V. 26, Iss. 2. – P. 81-87.
93. Detellier, C. From platy kaolinite to nanorolls / C. Detellier, R.A. Schoonheydt // *Elements*. – 2014. – V. 10. – P. 201-206.
94. Prinz, V.Y. A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices / V.Y. Prinz // *Microelectronic engineering*. – 2003. – V. 69, Iss. 2-4. – P. 466-475.
95. Prinz, V.Y. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays / V.Y. Prinz [et al.] // *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*. – 2000. – V. 6, Iss. 1-4. – P. 828-831.
96. Осадчий, В.М. Разделение носителей заряда в свернутых гетероструктурах / В.М. Осадчий, В.Я. Принц // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2000. – Т. 72, Вып. 6. – С. 451-456.
97. Apel, P. Track etching technique in membrane technology / P. Apel // *Radiation measurements*. – 2001. – V. 34, Iss. 1-6. – P. 559–566.
98. Кудояров, М.Ф. О некоторых возможностях стерилизации при помощи трековых мембран / М.Ф. Кудояров [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 37, Вып. 18. – С. 81-86.
99. Аргунова, Т.С. Механизмы формирования морфологических особенностей микротрубок в объемных кристаллах карбида кремния / Т.С. Аргунова [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, Вып. 4. – С. 733-740.
100. Atrashchenko, A.V. Fabrication and optical properties of porous InP structures / A.V. Atrashchenko [et al.] // *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*. – 2012. – V. 44, Iss. 7-8. – P. 1324-1328.

101. Simovski, C.R. Wire metamaterials: physics and applications / C.R. Simovski [et al.] // *Advanced materials*. – 2012. – V. 24, Iss. 31. – P. 4229-4248.
102. Atrashchenko, A.V. Giant enhancement of terahertz emission from nanoporous GaP / A.V. Atrashchenko [et al.] // *Applied physics letters*. – 2014. – V. 105, Iss. 19. – P. 191905.
103. Kurdyukov, D.A. High-surface area spherical micro-mesoporous silica particles / D.A. Kurdyukov [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2016. – V. 223. – P. 225-229.
104. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing / G.D. Sulka // *Nanostructured materials in Electrochemistry* / ed. A. Eftekhari. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – P. 1-116.
105. Sousa, C.T. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa [et al.] // *Applied physics reviews*. – 2014. – V. 1, Iss. 3. – P. 031102.
106. Salvetat, J.-P. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes / J.-P. Salvetat [et al.] // *Advanced materials*. – 1999. – V. 11, Iss. 2. – P. 161-165.
107. Salvetat, J.-P. Mechanical properties of carbon nanotubes / J.-P. Salvetat [et al.] // *Applied physics A: Materials science & processing*. – 1999. – V. 69, Iss. 3. – P. 255-260.
108. Miller, R.E. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements / R.E. Miller, V.B. Shenoy // *Nanotechnology*. – 2000. – V. 11, Iss. 3. – P. 139-147.
109. Иванова, Е.А. Особенности расчета изгибной жесткости нанокристаллов / Е.А. Иванова, А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов // *Доклады Академии наук*. – 2002. – Т. 385, Вып. 4. – С. 494–496.
110. Cuenot, S. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy / S. Cuenot [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2003. – V. 93, Iss. 9. – P. 5650-5655.
111. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2007. – Т. 177, Вып. 3. – С. 233-274.

112. 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.
113. Глухова, О.Е. Механические свойства углеродных нерегулярных нанокластеров / О.Е. Глухова, А.С. Колесникова // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2010. – Т. 2, Вып. 1. – С. 5–24.
114. Zhang, J. Mechanical properties of hybrid boron nitride–carbon nanotubes / J. Zhang, C. Wang // Journal of physics D: applied physics. – 2016. – V. 49, Iss. 15. – P. 155305.
115. Kaplan-Ashiri, I. On the mechanical properties of WS₂ and MoS₂ nanotubes and fullerene-like nanoparticles: in situ electron microscopy measurements / I. Kaplan-Ashiri, R. Tenne // JOM. – 2016. – V. 68, Iss. 1. – P. 151-167.
116. Gao, J. Improvements of mechanical properties in dissimilar joints of HDPE and ABS via carbon nanotubes during friction stir welding process / J. Gao [et al.] // Materials & design. – 2015. – V. 86. – P. 289-296.
117. Jia, Y. Microstructure and mechanical properties of carbon fiber reinforced multilayered (PyC-SiC)_n matrix composites / Y. Jia [et al.] // Materials & design. – 2015. – V. 86. – P. 55-60.
118. Кононова, С.В. Наноккомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными частицами различной морфологии / С.В. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, Вып. 12. – С. 2064-2070.
119. Кононова, С.В. Полимер-неорганические наноккомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей / С.В. Кононова [и др.] // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 6. – С. 966-972.
120. Ivanova, M.S. Ultrathin wires incorporated within chrysotile asbestos nanotubes: optical and electrical properties / M.S. Ivanova [et al.] // Microporous materials. – 1995. – V. 4, Iss. 4. – P. 319-322.

121. Romanov, S.G. Optical properties of self-assembled arrays of InP quantum wires confined in nanotubes of chrysotile asbestos / S.G. Romanov [et al.] // *Journal of applied physics*. – 1997. – V. 82, Iss. 1. – P. 380-385.
122. Kumzerov, Y.A. Nanostructures Within Porous Materials / Y.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / ed. H.S. Halwa. Valencia: American Scientific Publishers, 2003. – P. 1-39.
123. Росляков, И.В. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия / И.В. Росляков [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, Вып. 3-4. – С. 82-86.
124. Liu, Z. Hydrogen storage and release by bending carbon nanotubes / Z. Liu [et al.] // *Computational materials science*. – 2013. – V. 68. – P. 121-126.
125. Martincic, M. Quantitative monitoring of the removal of non-encapsulated material external to filled carbon nanotube samples / M. Martincic [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2015. – V. 4, Iss. 3-4. – P. 31662-31669.
126. Ito, M. The effect of DNA adsorption on optical transitions in single walled carbon nanotubes / M. Ito [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2015. – V. 119, Iss. 36. – P. 21141-21145.
127. Parlayici, S. Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported-functionalized carbon nanotubes / S. Parlayici [et al.] // *Journal of nanostructure in chemistry*. – 2015. – V. 5, Iss. 3. – P. 255-263.
128. Lvov, Y. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds / Y. Lvov [et al.] // *Advanced materials*. – 2015. – V. 28, Iss. 6. – P. 1227-1250.
129. Yuan, P. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects / P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya // *Applied clay science*. – 2015. – V. 112-113. – P. 75-93.

130. Полуэктов, П.П. Модель образования нанотрубок в растворе в условиях молекулярной сорбции / П.П. Полуэктов, М.С. Дмитриев // Атомная энергия. – 2009. – Т. 106, Вып. 5. – С. 269-272.
131. Belonenko, M.B. Soliton-induced flow in carbon nanotubes / M.B. Belonenko [et al.] // Europhysics letters. – 2013. – V. 101, Iss. 6. – P. 66001.
132. Huang, J.Y. Nanowire liquid pumps / J.Y. Huang [et al.] // Nature nanotechnology. – 2013. – V. 8, Iss. 4. – P. 277-281.
133. Koshtyal, Y.M. Structural and chemical transformations in the products of the interaction of silica gel with vapours of $TiCl_4$ and H_2O / Y.M. Koshtyal [et al.] // Applied surface science. – 2014. – V. 288. – P. 584-590.
134. Choi, D. Energy harvesting model of moving water inside a tubular system and its application of a stick-type compact triboelectric nanogenerator / D. Choi [et al.] // Nano research. – 2015. – V. 8, Iss. 8. – P. 2481-2491.
135. Ghadamgahi, M. Molecular dynamics simulation of the water transportation through a carbon nanotube. The effect of electric field / M. Ghadamgahi, D. Ajloo // Russian journal of physical chemistry A. – 2015. – V. 89, Iss. 11. – P. 2120-2125.
136. Gopannagari, M. Photophoresis in single walled carbon nanotubes / M. Gopannagari, V. Bakaraju, H. Chaturvedi // Materials research express. – 2015. – V. 2, Iss. 7. – P. 075012.
137. Ma, M. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction / M. Ma [et al.] // Nature nanotechnology. – 2015. – V. 10, Iss. 8. – P. 692-695.
138. Pham, T.A. Salt solutions in carbon nanotubes: the role of cation- π interactions / T.A. Pham [et al.] // Journal of physical chemistry C. – 2016. – V. 120, Iss. 13. – P. 7332-7338.
139. Goldberger, J. Inorganic nanotubes: a novel platform for nanofluidics / J. Goldberger, R. Fan, P Yang // Accounts of chemical research. – 2006. – V. 39, Iss. 4. – P. 239-248.

140. Альмяшева, О.В. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита $ZrO_2-Al_2O_3$ / О.В. Альмяшева [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, Вып. 6. – С. 75-82.
141. Альмяшева, О.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 424, Вып. 5. – С. 641-643.
142. Альмяшева, О.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, – Вып. 8. – С. 1277-1283.
143. Rodygina, O.A. Crystallite model for flow in nanotube caused by wall soliton / O.A. Rodygina [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – V. 5, Iss. 3. – P. 400-404.
144. Banerjee, J. Deagglomeration of multi-walled carbon nanotubes via an organic modifier: structure and mechanism / J. Banerjee [et al.] // Physical chemistry chemical physics. – 2015 – V. 17, Iss. 38. – P. 25365-25378.
145. Liu, R. Dopamine surface modification of trititanate nanotubes: proposed in-situ structure models / R. Liu [et al.] // Chemistry. 2016. – V. 22, Iss. 17. – P. 6071-6074.
146. Булярский, С.В. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками / С.В. Булярский, А.С. Басаев // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, Вып. 11. – С. 50-55.
147. Кулеманов, И. Неорганические нанотрубки: синтез и свойства / И. Кулеманов, Н. Герасименко // Наноиндустрия. – 2008. – Т. 5. – С. 18-23.
148. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: “Издательство Машиностроение-1”, 2007. – 316 с.
149. Sheng, Y. Structured assemblages of single-walled 3d transition metal silicate nanotubes as precursors for composition-tailorable catalysts / Y. Sheng, H.C. Zeng // Chemistry of materials. – 2015. – V. 27. – P. 658-667.

150. Aslan, E. Highly active cobalt sulfide/carbon nanotube catalyst for hydrogen evolution at soft interfaces / E. Aslan, I. Akin, I.H. Patir // *Chemistry*. – 2016. – V. 22, Iss. 15. – P. 5342-5349.
151. Choi, W. One-step synthesis of nitrogen-iron coordinated carbon nanotube catalysts for oxygen reduction reaction / W. Choi [et al.] // *Journal of power sources*. – 2016. – V. 313. – P. 128-133.
152. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: ФИЗМАТИТ, 2000. – 224 с.
153. Liu, Z.-Q. ZnCo₂O₄ quantum dots anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as reversible oxygen reduction/evolution electrocatalysts / Z.-Q. Liu [et al.] // *Advanced materials*. – 2016. – V. 28, Iss. 19. – P. 3777-3784.
154. Wang, X. Iron polyphthalocyanine sheathed multiwalled carbon nanotubes: a high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction / X. Wang [et al.] // *Nano research*. – 2016. – V. 9, Iss. 5. – P. 1497-1506.
155. Luo, Y.-L. Polystyrene-block-poly(tert-butyl methacrylate)/multiwall carbon nanotube ternary conducting polymer nanocomposites based on compatibilizers: preparation, characterization and vapor sensing applications / Y.-L. Luo [et al.] // *Materials & design*. – 2015. – V. 87. – P. 149-156.
156. Goodarzi, Z. Evaluation of nicotine sensor based on copper nanoparticles and carbon nanotubes / Z. Goodarzi [et al.] // *Journal of nanostructure in chemistry*. – 2015. – V. 5, Iss. 3. – P. 237-242.
157. Wan, P. Flexible transparent films based on nanocomposite networks of polyaniline and carbon nanotubes for high-performance gas sensing / P. Wan [et al.] // *Small*. – 2015. – V. 11, Iss. 40. – P. 5409-5415.
158. Kuang, X. Urchin-like SnO₂ nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties / X. Kuang [et al.] // *Materials letters*. – 2015. – V. 161. – P. 153-156.

159. Meyyappan, M. Carbon nanotube-based chemical sensors / M. Meyyappan // *Small*. – 2016. – V. 12, Iss. 16. – P. 2118-2129.
160. Liu, X.-M. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: a review / X.-M. Liu [et al.] // *Composite science and technology*. – 2012. – V. 72, Iss. 2. – P. 121-144.
161. Zhang, X. Structure and electrochemical performance of graphene/porous carbon coated carbon nanotube composite for supercapacitors / X. Zhang [et al.] // *Materials letters*. – 2015. – V. 160. – P. 190-193.
162. Chen, J. Lithium intercalation in open-ended TiS₂ nanotubes / J. Chen, Z.-L. Tao, S.-L. Li // *Angewandte chemie international edition*. – 2003. – V. 42, Iss. 19. – P. 2147-2151.
163. Tao, Z.-L. TiS₂ nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries / Z.-L. Tao [et al.] // *Chemical communications*. – 2004. – Iss. 18. – P. 2080-2081.
164. Gao, X. TiO₂ microboxes with controlled internal porosity for high-performance lithium storage / X. Gao [et al.] // *Angewandte chemie international edition*. – 2015. – V. 54, Iss. 48. – P. 14331-14335.
165. Zhang, X. Rechargeable Li-CO₂ batteries with carbon nanotubes as air cathodes / X. Zhang [et al.] // *Chemical communications*. – 2015. – V. 51, Iss. 78. – P. 14636-14639.
166. Kim, J.H. Hydroxylated carbon nanotube enhanced sulfur cathodes for improved electrochemical performance of lithium-sulfur batteries / J.H. Kim [et al.] // *Chemical communications*. – 2015. – V. 51, Iss. 71. – P. 13682-13685.
167. Choi, S. Application of a carbon nanotube (CNT) sheet as a current collector for all-solid-state lithium batteries / S. Choi [et al.] // *Journal of power sources*. – 2015. – V. 299. – P. 70-75.
168. Subramanian, V.R. TiO₂ nanotubes and its composites: Photocatalytic and other photo-driven applications / V.R. Subramanian [et al.] // *Journal of materials research*. – 2013. – V. 28, Iss. 3. – P. 280-293.

169. Qin, P. Stable and efficient perovskite solar cells based on titania nanotube arrays / P. Qin [et al.] // *Small*. – 2015. – V. 11, Iss. 41. – P. 5533-5539.
170. Гаврилов, А.И. Гидротермальный синтез наноструктур на основе диоксида титана для фотокаталитического разложения воды / А.И. Гаврилов [и др.] // *Доклады Академии наук*. – 2012. – Т. 444, Вып. 5. – С. 510.
171. Islam, A.E. Recent progress in obtaining semiconducting single-walled carbon nanotubes for transistor applications / A.E. Islam, J.A. Rogers, M.A. Alam M.A. // *Advanced materials*. – 2015. – V. 27, Iss. 48. – P. 7908-7937.
172. Son, G.-C. Chemically functionalized, well-dispersed carbon nanotubes in lithium-doped zinc oxide for low-cost, high-performance thin-film transistors / G.-C. Son [et al.] // *Small*. – 2016. – V. 12, Iss. 14. – P. 1859-1865.
173. Xiao, L. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers / L. Xiao [et al.] // *Nano letters*. – 2008. – V. 8, Iss. 12. – P. 4539-4545.
174. Li, X. Single nanoparticle voltammetry: contact modulation of the mediated current / X. Li [et al.] // *Angewandte chemie international edition*. – 2016. – V. 55, Iss. 13. – P. 4296-4299.
175. Hodson, H. Single nanotube voltammetry: current fluctuations are due to physical motion of the nanotube / H. Hodson [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2016. – V. 120, Iss. 11. – P. 6281-6286.
176. Saito, R. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / R. Saito [et al.] // *Advances in physics*. – 2011. – V. 60, Iss. 3. – P. 413-550.
177. Knoll, M. Das elektronenmikroskop / M. Knoll, E. Ruska // *Zeitschrift für physik a hadrons and nuclei*. – 1932. – V. 78, Iss. 5-6. – P. 318-339.
178. Ardenne, M. Das elektronen-rastermikroskop / M. Ardenne // *Zeitschrift für physik a hadrons and nuclei*. – 1938. – V. 108, Iss. 9-10. – P. 553-572.
179. Noll, W. Zur morphologie des chrysotilasbestes / W. Noll, H. Kircher // *Naturwissenschaften*. – 1950. – V. 37, Iss. 23. – P. 540-541.

180. Noll, W. Synthese des garnierites / W. Noll, H. Kircher // *Naturwissenschaften*. – 1952. – V. 39, Iss. 10. – P. 233-234.
181. Bates, T.F. Electron microscopy of clay surfaces / T.F. Bates T.F., J.J. Comer. – The Pennsylvania State University, 1954. – 25 p.
182. Jagodsinski, H. Die rollchenstructur des chrisotils / H. Jagodsinski, G. Kunze // *Neues jahrbuch für Mineralogie, Monatchefte*. – 1954. – V. 84. – P. 137-150.
183. Moody, J.B. Serpentinization: a review / J.B. Moody // *Lithos*. – 1976. – V. 9, Iss. 2. – P. 125-138.
184. Dódony, I. Serpentes close-up and intimate: an HRTEM view / I. Dódony, P.R. Buseck // *International geology review*. – 2004. V. 46, Iss. 6. – P. 507-527.
185. Evans, B.W. Serpentine: what, why, where? / B.W. Evans, K. Hattori, A. Baronnet // *Elements*. – 2013. – V. 9, Iss. 2. – P. 99-106.
186. Mellini, M. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism / M. Mellini // *Americal mineralogist*. – 1982. – V. 67. – P. 597-598.
187. Falini, G. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals / G. Falini [et al.] // *Chemistry*. – 2004. – V. 10, Iss. 12. – P. 3043-3049.
188. Mellini, M. Crystal structure of lizardite-1T from Elba, Italy / M. Mellini, C. Viti // *American mineralogist*. – 1994. – V. 79, Iss. 11-12. – P. 1194-1198.
189. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of applied crystallography*. – 2011. – V. 44, Iss. 6. – P. 1272-1276.
190. Aruja, E. An X-ray study of the crystal structure of antigorite / E. Aruja // *Mineralogical magazine*. – 1945. – V. 27. – P. 65-74.
191. Whittaker, E.J.W. The structure of chrysotile / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1953. – V. 6, Iss. 8. – P. 747-748.

192. Whittaker, E.J.W. A classification of cylindrical lattices / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1955. – V. 8, Iss. 9. – P. 571-574.
193. Whittaker, E.J.W. The structure of chrysotile. II. Clino-chrysotile / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1956. – V. 9, Iss. 11. – P. 855-862.
194. Whittaker, E.J.W. The structure of chrysotile. III. Ortho-chrysotile / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1956. – V. 9, Iss. 11. – P. 862-864.
195. Whittaker, E.J.W. The structure of chrysotile. IV. Para-chrysotile / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1956. – V. 9, Iss. 11. – P. 865-867.
196. Whittaker, E.J.W. The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction / E.J.W. Whittaker, J. Zussman // *Mineralogical magazine*. – 1956. – V. 31, Iss. 233. – P. 107-126.
197. Whittaker, E.J.W. The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture / E.J.W. Whittaker // *Acta crystallographica*. – 1957. – V. 10, Iss. 3. – P. 149-156.
198. Singh, B. Why does halloysite roll?-A new model / B. Singh // *Clays and clay minerals*. – 1996. – V. 44, Iss. 2. – P. 191-196.
199. Wicks, F.J. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals / F.J. Wicks, E.J.W. Whittaker // *The canadian mineralogist*. – 1975. – V. 13, Iss. 3. – P. 227-243.
200. Bayliss, P. Unit cell data of serpentine group minerals / P. Bayliss // *Mineralogical magazine*. – 1981. – V. 44, Iss. 6. – P. 153-156.
201. Wicks, F.J. Status of the reference X-ray powder-diffraction patterns for the serpentine minerals in the PDF database-1997 / F.J. Wicks // *Powder diffraction*. – 2013. V. 15, Iss. 01. – P. 42-50.
202. Roveri, N. Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes / N. Roveri [et al.] // *Journal of materials research*. – 2006. – V. 21, Iss. 11. – P. 2711-2725.
203. Asbestorama [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.flickr.com/photos/asbestos_pix/, свободный (01.05.2016).

204. Leoni, M. Simultaneous refinement of structure and microstructure of layered materials / M. Leoni, A.F. Gualtieri, N. Roveri // *Journal of applied crystallography*. – 2004. – V. 37, Iss. 1. – P. 166-173.
205. Balan, E. Multiple ionic-plasmon resonances in naturally occurring multiwall nanotubes: infrared spectra of chrysotile asbestos / E. Balan [et al.] // *Physical review letters*. – 2002. – V. 89, Iss. 17. – P. 177401.
206. Maser, M. Chrysotile morphology / M. Maser, R.V. Rice, H.P. Klug // *American mineralogist*. – 1960. – V. 45, Iss. 7. – P. 680-688.
207. Yada, K. Growth and microstructure of synthetic chrysotile / K. Yada, K. Iishi // *American mineralogist*. – 1977. – V. 62. – P. 958-965.
208. Andreani, M. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine / M. Andreani [et al.] // *European journal of mineralogy*. – 2008. – V. 20, Iss. 2. – P. 159-171.
209. Wagner, J. Analysis of serpentine polymorphs in investigations of natural occurrences of asbestos / J. Wagner J. // *Environmental science. Processes & impacts*. – 2015. – V. 17, Iss. 5. – P. 985-996.
210. Корыткова, Э.Н. Формирование нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Э.Н. Корыткова [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2004. – Т. 30, Вып. 1. – С. 72-78.
211. Bloise, A. Hydrothermal alteration of glass to chrysotile / A. Bloise [et al.] // *Journal of the american ceramic society*. – 2012. – V. 95, Iss. 10. – P. 3050-3055.
212. 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.
213. Devouard, B. First evidence of synthetic polygonal serpentines / B. Devouard [et al.] // *European journal of mineralogy*. – 1997. – V. 9, Iss. 3. – P. 539-546.

214. Baronnet, A. Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations / A. Baronnet, M. Mellini, B. Devouard // *Physics and chemistry of minerals*. – 1994. – V. 21, Iss. 5. – P. 330-343.
215. Chisholm, J.E. The number of sections in polygonal serpentine / J.E. Chisholm // *Canadian mineralogist*. – 1992. – V. 30, Iss. 2. – P. 355-365.
216. Cressey, G. A disc with fivefold symmetry: the proposed fundamental seed structure for the formation of chrysotile asbestos fibres, polygonal serpentine fibres and polyhedral lizardite spheres / G. Cressey [et al.] // *Mineralogical magazine*. – 2010. – V. 74, Iss. 1. – P. 29-37.
217. Tenne, R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles / R. Tenne // *Nature nanotechnology*. – 2006. – V. 1, Iss. 2. – P. 103-111.
218. Zink, N. In situ heating TEM study of onion-like WS₂ and MoS₂ nanostructures obtained via MOCVD / N. Zink [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2008. – V. 20, Iss. 1. – P. 65-71.
219. Piperno, S. Characterization of geoinspired and synthetic chrysotile nanotubes by atomic force microscopy and transmission electron microscopy / S. Piperno [et al.] // *Advanced functional materials*. – 2007. – V. 17, Iss. 16. – P. 3332-3338.
220. Везенцев, А.И. Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов / А.И. Везенцев, С.М. Нейман, Е.А. Гудкова // *Строительные материалы*. – 2006. – Т. 6. – С. 104-105.
221. Roy, D.M. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals / D.M. Roy, R. Roy // *American mineralogist*. – 1954. – V. 53, Iss. 11-12. – P. 957-975.
222. Bloise, A. Synthesis of Fe-doped chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers / A. Bloise [et al.] // *Crystal research and technology*. – 2009. – V. 44, Iss. 6. – P. 590-596.
223. Bloise, A. Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile / A. Bloise [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2010. – V. 132, Iss. 1-2. – P. 239-245.

224. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез Со-Мг-гидросиликатов со структурой хризотила / Э.Н. Корыткова [и др.] // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, Вып. 10. – С. 1600-1607.
225. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов $(\text{Mg,Fe,Co,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / Э.Н. Корыткова, Л.Н. Пивоварова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, Вып. 1. – С. 69-78.
226. Romo, L.A. F-OH exchange in layer silicates / L.A. Romo, R. Roy // Clays clay minerals. – 1955. – P. 402.
227. Корыткова, Э.Н. Синтез и рост нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH,F})_4$ в гидротермальных условиях / Э.Н. Корыткова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, Вып. 3. – С. 294-300.
228. Zhang, H.L. Analysis on crystal structure of 7\AA -halloysite / H.L. Zhang [et al.] // Advanced materials research. – 2011. – V. 415-417. – P. 2206-2214.
229. Singh, B. Experimental transformation of kaolinite to halloysite / B. Singh, I.D.R. Mackinnon // Clays and clay minerals. – 1996. – V. 44, Iss. 6. – P. 825-834.
230. Lecouvet, B. Elastic modulus of halloysite nanotubes / B. Lecouvet [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – V. 24, Iss. 10. – P. 105704.
231. Wonder mineral displays multiple functionalities as a plastic additive [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plasticstoday.com/wonder-mineral-displays-multiple-functionalities-plastic-additive/109810213824514>, свободный (01.05.2016).
232. Guimarães, L. Imogolite nanotubes: stability, electronic, and mechanical properties / L. Guimarães [et al.] // ACS nano. – 2007. – V. 1, Iss. 4. – P. 362-368.
233. Levard, C. et al. Synthesis of Ge-imogolite: influence of the hydrolysis ratio on the structure of the nanotubes / C. Levard [et al.] // Physical chemistry chemical physics. – 2011. – V. 13, Iss. 32. – P. 14516-14522.

234. Yang, H. Growth mechanism of synthetic imogolite nanotubes / H. Yang, C. Wang, Z. Su // Chemistry of materials. – 2008. – V. 20, Iss. 13. – P. 4484-4488.
235. Yoshinaga, N. Imogolite in some ando soils / N. Yoshinaga, S. Aomine // Soil science and plant nutrition. – 1962. – V. 8, Iss. 3. – P. 22-29.
236. Farmer, V.C. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer / V.C. Farmer, A.R. Fraser, J.M. Tait J.M. // Journal of the chemical society, chemical communications. – 1977. – Iss. 13. – P. 462.
237. Levard, C. Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes / C. Levard [et al.] // Chemistry of materials. – 2010. – V. 22, Iss. 8. – P. 2466-2473.
238. 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.
239. 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 [et al.] // Journal of physical chemistry C. – 2012. – V. 116, Iss. 51. – P. 26841-26849.
240. Maillet, P. Evidence of double-walled Al-Ge imogolite-like nanotubes. A cryo-TEM and SAXS investigation / P. Maillet [et al.] // Journal of the american chemical society. – 2010. – V. 132, Iss. 4. – P. 1208-1209.
241. Анисимов, М.А. Исследования критических явлений в жидкостях / М.А. Анисимов // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 114, Вып. 2. – С. 249-294.
242. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology / K. Byrappa, M. Yoshimura. – 2nd edition. – Oxford: William Andrew imprint Elsevier, 2012. – 800 p.
243. Сыромятников, Ф.В. Исследования в области гидротермального синтеза некоторых силикатов / Ф.В. Сыромятников // II Совещание по экспериментальной минералогии и петрографии. – Москва, 1937.

244. Voorthuysen, E. van J.J.B. Synthesis of nickel hydrosilicates / E. van J.J.B. Voorthuysen, P. Franzen // International congress of soil science. – Amsterdam, 1950. – P. 34–37.
245. Bowen, N.L. The system MgO-SiO₂-H₂O / N.L. Bowen, O.F. Tuttle // Geological society of America Bulletin. – 1949. – V. 60, Iss. 3. – P. 439-460.
246. Yang, J.C.-S. The system magnesia-silica-water below 300 °C.: I, low-temperature phases from 100° to 300 °C. and their properties / J.C.-S. Yang // Journal of the american ceramic society. – 1960. – V. 43, Iss. 10. – P. 542-549.
247. Lafay, R. et al. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions / R. Lafay [et al.] // Journal of crystal growth. – 2012. – V. 347, Iss. 1. – P. 62-72.
248. Yang, J.C.-S. The growth of synthetic chrysotile fiber / J.C.-S. Yang // American mineralogist. – 1961. – V. 46. – P. 748-752.
249. Saito, H. Synthesis of chrysotile fibers with addition of alkali halides especially potassium and magnesium bromides under hydrothermal condition / H. Saito, I. Yamai // Journal of the ceramic association, Japan. – 1968. – V. 76, Iss. 875. – P. 224-230.
250. Yamai, I. The effects of starting components on the hydrothermal synthesis of chrysotile fibers / I. Yamai, H. Saito // Journal of crystal growth. – 1974. – V. 24-25. – P. 617-620.
251. Yada, K. Serpentine minerals hydrothermally synthesized and their microstructures / K. Yada, K. Iishi // Journal of crystal growth. – 1974. – V. 24-25. – P. 627-630.
252. 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 and clay minerals. – 2003. – V. 51, Iss. 4. – P. 430-438.
253. Корыткова, Э.Н. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg₃Si₂O₅(OH)₄-Ni₃Si₂O₅(OH)₄ при повышенных температурах и давлениях / Э.Н. Корыткова [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, Вып. 7. – С. 849-855.

254. Foresti, E. Morphological and chemical/physical characterization of Fe-doped synthetic chrysotile nanotubes / E. Foresti [et al.] // *Advanced functional materials*. – 2005. – V. 15, Iss. 6. – P. 1009-1016.
255. Xu, J. The preparation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under solvothermal conditions / J. Xu [et al.] // *Journal of Porous materials*. – 2006. – V. 13, Iss. 3-4. – P. 275-279.
256. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов / Э.Н. Корыткова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2007. – Т. 52, Вып. 3. – С. 388-394.
257. Olson, B.G. Aggregation of synthetic chrysotile nanotubes in the bulk and in solution probed by nitrogen adsorption and viscosity measurements / B.G. Olson [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2008. – V. 112, Iss. 33. – P. 12943-12950.
258. McDonald, A. Hydrothermal preparation of nanotubular particles of a 1:1 nickel phyllosilicate / A. McDonald, B. Scott, G. Villemure // *Microporous and mesoporous materials*. – 2009. – V. 120, Iss. 3. – P. 263-266.
259. 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.
260. Масленникова, Т.П. Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова // *Физика и химия стекла*. – 2010. – Т. 36, Вып. 3. С. 427.
261. Корыткова, Э.Н. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ на затравках в гидротермальных условиях / Э.Н. Корыткова [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2011. – Т. 37, Вып. 2. – С. 215-228.
262. 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 [et al.] // *Nano research*. – 2011. – V. 4, Iss. 9. – P. 882-890.

263. Cheng, L. Removal of simulated radionuclide Ce(III) from aqueous solution by as-synthesized chrysotile nanotubes / L. Cheng [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2012. – V. 213. – P. 22-30.
264. Кряжева, К.С. Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах /К.С. Кряжева [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38, Вып. 1. – С. 144-155.
265. Масленникова, Т.П. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова // *Физика и химия стекла*. – 2013. – Т. 39, Вып. 1. – С. 99-107.
266. 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 [et al.] // *Chemistry*. – 2013. – V. 19, Iss. 17. – P. 5417-5424.
267. Qu, S. Preparation of silicate nanotubes and its application for electrochemical sensing of clozapine / S. Qu [et al.] // *Materials letters*. – 2013. – V. 102-103. – P. 56-58.
268. 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 // *Journal of materials chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, Iss. 3. – P. 548-556.
269. Smolikov, A. Morphology of synthetic chrysotile nanofibers (Mg-hydro silicate) / A. Smolikov [et al.] // *Journal of materials science and engineering A*. – 2013. – V. 3, Iss. 8. – P. 523-530.
270. Cheng, L.L. The removal of strontium(II) and neodymium(III) from their aqueous solutions on chrysotile nanotubes / L.L. Cheng [et al.] // *Advanced materials research*. – 2014. – V. 881-883. – P. 519-524.
271. Cheng, L. Facile synthesis and characterization of chrysotile nanotubes and their application for lead(II) removal from aqueous solution / L. Cheng [et al.] // *Separation science and technology*. – 2014. – V. 50, Iss. 5. – P. 700-709.

272. Lafay, R. Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements / R. Lafay [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2014. – V. 183. – P. 81-90.
273. White, R.D. Spontaneous scrolling of kaolinite nanosheets into halloysite nanotubes in an aqueous suspension in the presence of GeO_2 / R.D. White, D.V. Bavykin, F.C. Walsh // *Journal of physical chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 15. – P. 8824-8833.
274. Naumenko, E.A. Clay nanotube-biopolymer composite scaffolds for tissue engineering / E.A. Naumenko [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8, Iss. 13. – P. 7257-7271.
275. Li, X. Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process / X. Li [et al.] // *Journal of Colloid and interface science*. – 2015. – Vol. 444, Iss. 04. – P. 74-80.
276. Xu, H. Preparation of kaolinite nanotubes by a solvothermal method / H. Xu [et al.] // *Ceramics international*. – 2015. – V. 41, Iss. 5. – P. 6463-6469.
277. Zsirka, B. Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces / B. Zsirka [et al.] // *Applied clay science*. – 2016. – V. 124-125. – P. 54-61.
278. Масленникова, Т.П. Гидротермальный синтез нанотрубок состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой галлуазита / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова, Л.Н. Пивоварова // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38, Вып. S6. – С. 890-893.
279. Ishikawa, K. Application of imogolite, almino-silicate nanotube, as scaffold for the mineralization of osteoblasts / K. Ishikawa [et al.] // *Bioceramics development and applications*. – 2011. – Vol. 1. – P. 1-3.
280. McCutcheon, A. ^{29}Si labelled nanoaluminosilicate imogolite / A. McCutcheon [et al.] // *Journal of non-crystalline solids*. – 2005. – V. 351, Iss. 24-26. – P. 1967-1972.
281. Matsumoto, M. Electric birefringence and streaming-electric birefringence of synthesized imogolite: the anisotropy of electric polarizability / M. Matsumoto, S. Koibuchi, N. Hayashi // *Colloids and surfaces. B, biointerfaces*. – 2007. – V. 56, Iss. 1-2. – P. 107-113.

282. Bac, B.H. Surface-modified aluminogermanate nanotube by OPA: synthesis and characterization / B.H. Bac [et al.] // *Inorganic chemistry communications*. – 2009. – V. 12, Iss. 10. – P. 1045-1048.
283. Maillet, P. Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an experimental and modeling approach / P. Maillet [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2011. – V. 13, Iss. 7. – P. 2682-2689.
284. Jolivet, J.-P. Basic concepts of the crystallization from aqueous solutions: the example of aluminum oxy(hydroxi)des and aluminosilicates / J.-P. Jolivet [et al.] // *Comptes rendus geoscience*. – 2011. – V. 343, Iss. 2-3. – P. 113-122.
285. Yucelen, G.I. Shaping single-walled metal oxide nanotubes from precursors of controlled curvature / G.I. Yucelen [et al.] // *Nano letters*. – 2012. – V. 12, Iss. 2. – P. 827-832.
286. Yucelen, G.I. Defect structures in aluminosilicate single-walled nanotubes: a solid-state nuclear magnetic resonance investigation / G.I. Yucelen [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 32. – P. 17149-17157.
287. 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 [et al.] // *Chemical communications*. – 2013. – V. 49, Iss. 96. – P. 11284-11286.
288. Lee, H. Thermodynamic control of diameter-modulated aluminosilicate nanotubes / H. Lee [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2014. – V. 118, Iss. 15. – P. 8148-8152.
289. Shafia, E. Al/Fe isomorphic substitution versus Fe_2O_3 clusters formation in Fe-doped aluminosilicate nanotubes (imogolite) / E. Shafia [et al.] // *Journal of nanoparticle research*. – 2015. – V. 17, Iss. 8. – P. 336.
290. Chemmi, A. Key steps influencing the formation of aluminosilicate nanotubes by the fluoride route / A. Chemmi, J. Brendle, C. Marichal // *Clays and clay minerals*. – 2015. – V. 63, Iss. 2. – P. 132-143.

291. Shafia, E. Isomorphic 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 [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2016. – V. 224. – P. 229-238.
292. Чивилихин, С.А. Моделирование процессов формирования наноразмерных свитков / С.А. Чивилихин [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2007. – Т. 33, Вып. 4. – С. 442-448.
293. Чивилихин, С.А. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости / С.А. Чивилихин, И.Ю. Попов, В.В. Гусаров // *Доклады Академии наук*. – 2007. – Т. 412, Вып. 2. – С. 201-203.
294. D'Arco, P. Single-layered chrysotile nanotubes: a quantum mechanical ab initio simulation / P. D'Arco [et al.] // *Journal of chemical physics*. – 2009. – V. 131, Iss. 20. – P. 204701-204707.
295. Чивилихин, С.А. Гидродинамика скручивания наносвитка / С.А. Чивилихин [и др.] // *Известия высших учебных заведений физика*. – 2009. – Вып. 11. – С. 3-6.
296. Чивилихин, С.А. Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой / С.А. Чивилихин [и др.] // *Доклады Академии наук*. – 2009. – Т. 429, Вып. 2. – С. 185-186.
297. Demichelis, R. Structure and energetics of imogolite: a quantum mechanical ab initio study with B3LYP hybrid functional / R. Demichelis [et al.] // *Journal of materials chemistry*. – 2010. – V. 20, Iss. 46. – P. 10417.
298. Lee, S.U. Origin of the strain energy minimum in imogolite nanotubes / S.U. Lee [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2011. – V. 115, Iss. 13. – P. 5226-5231.
299. 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 [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2011. – V. 115, Iss. 23. – P. 11442-11446.

300. Lourenço, M.P. Nanotubes with well-defined structure: single- and double-walled imogolites / M.P. Lourenço [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2014. – V. 118, Iss. 11. – P. 5945-5953.
301. González, R.I. Model for self-rolling of an aluminosilicate sheet into a single-walled imogolite nanotube / R.I. González [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2014. – V. 118, Iss. 48. – P. 28227-28233.
302. Poli, E. Large-scale density functional theory simulation of inorganic nanotubes: a case study on Imogolite nanotubes / E. Poli [et al.] // *Materials research innovations*. – 2015. – V. 19, Iss. S4. – P. S272-S282.
303. 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.
304. Kucher, D.A. Model of hydrothermal synthesis of nanotubes – ProQuest / D.A. Kucher, I.Y. Popov, S.A. Chivilikhin // *Journal of magnetohydrodynamics, plasma, and space research*. – 2015. – Vol. 20, Iss. 2. – P. 233-243.
305. Комаров, П.В. Разработка крупнозернистой модели алюмосиликатных нанотрубок галлуазита / П.В. Комаров, В.А. Иванов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2015. – Вып. 7. – С. 302-310.
306. Khalitov, Z. Structure of ordered coaxial and scroll nanotubes: general approach / Z. Khalitov [et al.] // *Acta crystallographica. Section A, foundations and advances*. – 2016. – V. 72, Iss. Pt 1. – P. 36-49.
307. Demichelis, R. Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principle calculations / R. Demichelis [et al.] // *CrystEngComm*. – 2016. – V. 18, Iss. 23. – P. 4412-4419.
308. Bretti, C. Thermodynamics of proton binding of halloysite nanotubes / C. Bretti [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2016. – V. 120, Iss. 14. – P. 7849-7859.

309. Yucelen, G.I. A generalized kinetic model for the formation and growth of single-walled metal oxide nanotubes / G.I. Yucelen [et al.] // *Chemical engineering science*. – 2013. – V. 90. – P. 200-212.
310. Texter, J. A kinetic model for exfoliation kinetics of layered materials / J. Texter // *Angewandte chemie international edition*. – 2015. – V. 54, Iss. 35. – P. 10258-10262.
311. Чивилихин, С.А. Диффузионно-контролируемый рост системы наносвистков / С.А. Чивилихин [и др.] // *Известия высших учебных заведений физика*. – 2010. – Т. 53, Вып. 3/2. – С. 201-204.
312. Hernández, E. Elastic properties of single-wall nanotubes / E. Hernández [et al.] // *Applied physics A: materials science & processing*. – 1999. – V. 68, Iss. 3. – P. 287-292.
313. Чернозатонский, Л.А. Энергетические и электронные свойства неуглеродных нанотрубок на основе диоксида кремния / Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.С. Федоров // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, Вып. 10. – С. 1903-1908.
314. Попов, И.Ю. Солитон в стенке нанотрубки и стоково течение в ней / И.Ю. Попов [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 36, Вып. 18. – С. 48-54.
315. Guimarães, L. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models / L. Guimarães [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2010. – V. 114, Iss. 26. – P. 11358-11363.
316. Lourenço, M.P. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled chrysotile nanotube models / M.P. Lourenço [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 17. – P. 9405-9411.
317. 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 [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, Iss. 15. – P. 3920-3924.

318. Poli, E. The potential of imogolite nanotubes as (co-)photocatalysts: a linear-scaling density functional theory study / E. Poli [et al.] // *Journal of physics: condensed matter*. – 2016. – V. 28, Iss. 7. – P. 074003.
319. Artali, R. Adsorption of human serum albumin on the chrysotile surface: a molecular dynamics and spectroscopic investigation / R. Artali [et al.] // *Journal of the royal society, interface*. – 2008. – V. 5, Iss. 20. – P. 273-283.
320. Еняшин, А.Н. Нанотубулярные композиты: моделирование капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена молекулами $TiCl_4$ / А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2010. – Т. 1, Вып. 1. – С. 63-71.
321. da Silva, M.C. Structural, electronic, and mechanical properties of inner surface modified imogolite nanotubes / M.C. da Silva [et al.] // *Frontiers in materials*. – 2015. – V. 2, Iss. 03. – P. 1-10.
322. Seifert, G. On the electronic structure of WS_2 nanotubes / G. Seifert [et al.] // *Solid state communications*. – 2000. – V. 114, Iss. 5. – P. 245-248.
323. Vaccarini, L. Mechanical and electronic properties of carbon and boron–nitride nanotubes / L. Vaccarini [et al.] // *Carbon*. – 2000. – V. 38, Iss. 11-12. – P. 1681-1690.
324. Ивановский, А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А.Л. Ивановский // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, Вып. 3. – С. 203-224.
325. Лисенков, С.В. Геометрическая структура и электронные свойства ВN планарных и нанотрубных структур типа «хаекелит» / С.В. Лисенков [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, Вып. 1. – С. 179-184.
326. Еняшин, А.Н. Моделирование атомного механизма деформации углеродных и бор-азотных нанотрубок в процессе их изгиба / А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский // *Известия Челябинского научного центра*. – 2007. – Т. 37, Вып. 3. – С. 20-23.

327. Guimarães, L. Imogolite-like nanotubes: structure, stability, electronic and mechanical properties of the phosphorous and arsenic derivatives / L. Guimarães [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2013. – V. 15, Iss. 12. – P. 4303-4309.
328. Огородова, Л.П. Синтез и термохимическое исследование нанотрубок состава $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / Л.П. Огородова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84, Вып. 1. – С. 49-53.
329. White, R.D. Metal oxide and silicate nanotubes: synthesis and hydrogen storage applications: thesis ... Doctor of Philosophy / White Rachel Diane. – Southampton, 2012. – 220 p.
330. Chrysotile mineral information and data [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mindat.org/min-975.html>, свободный (16.04.2016).
331. Imogolite mineral information and data [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mindat.org/min-2021.html>, свободный (16.04.2016).
332. Halloysite mineral information and data [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mindat.org/min-1808.html>, свободный (16.04.2016).
333. Krasilin, A.A. Magnetic properties of synthetic $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes / A.A. Krasilin [et al.] // *Europhysics letters*. – 2016. – V. 113, Iss. 4. – P. 47006.
334. Peixoto, A.F. Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes / A.F. Peixoto [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2016. – V. 219. – P. 145-154.
335. Yu, S. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution / S. Yu [et al.] // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2015. – V. 3, Iss. 2. – P. 752-762.
336. Lesci, I.G. Surface features and thermal stability of mesoporous Fe doped geoinspired synthetic chrysotile nanotubes / I.G. Lesci [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2014. – V. 197. – P. 8-16.

337. Bian, Z. A highly active and stable Ni–Mg phyllosilicate nanotubular catalyst for ultrahigh temperature water-gas shift reaction / Z. Bian [et al.] // *Chemical communications*. – 2015. – V. 51, Iss. 91. – P. 16324-16326.
338. Kusiorowski, R. Thermal decomposition of different types of asbestos / R. Kusiorowski [et al.] // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2012. – V. 109, Iss. 2. – P. 693-704.
339. Bloise, A. TG/DSC study of the thermal behaviour of hazardous mineral fibres / A. Bloise [et al.] // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2016. – V. 123, Iss. 3. – P. 2225-2239.
340. Malkov, A.A. Effect of heat treatment on structural-chemical transformations in magnesium hydrosilicate $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ nanotubes / A.A. Malkov [et al.] // *Russian journal of applied chemistry*. – 2009. – V. 82, Iss. 12. – P. 2079-2086.
341. Meyers, K.S. Applications to inorganic and miscellaneous materials / K.S. Meyers, R.F. Speyer // *Handbook of thermal analysis and calorimetry* / ed. M.E. Brown, P.K. Gallagher. – Elsevier, 2003. – V. 2. – P. 261-306.
342. Кумзеров, Ю.А. Тепловые и акустические свойства хризотилового асбеста / Ю.А. Кумзеров [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47, Вып. 2. – С. 370-373.
343. Cuenot, S. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes / S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten // *Physical review letters*. – 2000. – V. 85, Iss. 8. – P. 1690-1693.
344. Stroink, G. The magnetic properties of chrysotile asbestos / G. Stroink [et al.] // *IEEE transactions on magnetics*. – 1985. – V. 21, Iss. 5. – P. 2074-2076.
345. Borghi, E. Spectroscopic characterization of Fe-doped synthetic chrysotile by EPR, DRS and magnetic susceptibility measurements / E. Borghi [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2010. – V. 12, Iss. 1. – P. 227-238.
346. Monchaux, G. Mesotheliomas in rats following inoculation with acid-leached chrysotile asbestos and other mineral fibres / G. Monchaux [et al.] // *Carcinogenesis*. – 1981. – V. 2, Iss. 3. – P. 229-236.

347. Пылев, Л.Н. Изучение цитотоксического действия различных видов синтетического асбеста на культуры мышинных перитональных макрофагов / Л.Н. Пылев, А.Е. Мартынова // Гигиена труда и профессионального заболевания. – 1984. – Вып. 12. – С. 50-51.
348. Васильева, Л.А. Канцерогенная активность синтетических хризотил-асбестов с различными размерами волокон и химическим составом / Л.А. Васильева [и др.] // Экспериментальная онкология. – 1989. – Т. 11. – С. 26-29.
349. Везенцев, А.И. Получение хризотил-асбеста и его изоморфных аналогов и оценка их канцерогенной активности / А.И. Везенцев [и др.] // Журнал экологической химии. – 1993. – Вып. 2. – С. 127-131.
350. Bernstein, D.M. The health effects of chrysotile: current perspective based upon recent data / D.M. Bernstein, J.A. Hoskins // Regulatory toxicology and pharmacology. – 2006. – V. 45, Iss. 3. – P. 252-264.
351. Marinaccio, A. Analysis of latency time and its determinants in asbestos related malignant mesothelioma cases of the Italian register / A. Marinaccio [et al.] // European journal of cancer. – 2007. – V. 43, Iss. 18. – P. 2722-2728.
352. Jiang, L. Characteristics and modifying factors of asbestos-induced oxidative DNA damage / L. Jiang [et al.] // Cancer science. – 2008. – V. 99, Iss. 11. – P. 2142-2151.
353. Hu, F. Quantitative analysis of trace level asbestos in pharmaceutical talc by powder X-ray diffraction / F. Hu [et al.] // Analytical methods. – 2014. – V. 6, Iss. 6. – P. 1862.
354. Пылев, Л.Н. Индукция хризотил-асбестом цитогенетических эффектов в мезотелии крыс *in vitro* и *in vivo* / Л.Н. Пылев [и др.] // Гигиена и санитария. – 2014. – Т. 93, Вып. 2. – С. 97-100.
355. Ardizzone, M. The wild rat as sentinel animal in the environmental risk assessment of asbestos pollution: a pilot study / M. Ardizzone [et al.] // The science of the total environment. – 2014. – V. 479-480. – P. 31-38.

356. Bellani, L. Ecotoxicity of halloysite nanotubes supported palladium nanoparticles on *Raphanus sativus* L. / L. Bellani [et al.] // *Environmental toxicology and chemistry*. – 2016. – DOI: 10.1002/etc.3412.
357. Turci, F. A biomimetic approach to the chemical inactivation of chrysotile fibres by lichen metabolites / F. Turci [et al.] // *Chemistry*. – 2007. – V. 13, Iss. 14. – P. 4081-4093.
358. Ogasawara, Y. Exposure to chrysotile asbestos causes carbonylation of glucose 6-phosphate dehydrogenase through a reaction with lipid peroxidation products in human lung epithelial cells / Y. Ogasawara, K. Ishii // *Toxicology letters*. – 2010. – V. 195, Iss. 1. – P. 1-8.
359. Anastasiadou, K. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions / K. Anastasiadou, D. Axiotis, E. Gidaracos // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – V. 179, Iss. 1-3. – P. 926-932.
360. Gazzano, E. Iron-loaded synthetic chrysotile: a new model solid for studying the role of iron in asbestos toxicity / E. Gazzano [et al.] // *Chemical research in toxicology*. – 2007. – V. 20, Iss. 3. – P. 380-387.
361. Foresti, E. Asbestos health hazard: a spectroscopic study of synthetic geoinspired Fe-doped chrysotile / E. Foresti [et al.] // *Journal of hazardous materials*. – 2009. – V. 167, Iss. 1-3. – P. 1070-1079.
362. Pierini, F. Potential technological applications of synthetic geomimetic nanotubes / F. Pierini [et al.] // *Israel journal of chemistry*. – 2010. – V. 50, Iss. 4. – P. 484-499.
363. Везенцев, А.И. Синтез и модифицирование хризотил-асбеста для армирования композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Везенцев Александр Иванович. – Белгород, 2000. – 395 с.
364. Yudin, V.E. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties / V.E. Yudin [et al.] // *Polymer*. – 2007. – V. 48, Iss. 5. – P. 1306-1315.

365. Gubanova, G.N. Structure, morphology, and thermal properties of nanocomposites based on polyamido imide and hydrosilicate nanotubes / G.N. Gubanova [et al.] // Russian journal of applied chemistry. – 2010. – V. 83, Iss. 12. – P. 2175-2181.
366. Кононова, С.В. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей / С.В. Кононова [и др.] // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 6. – С. 966.
367. Dobrovol'skaya, I.P. Structure and characteristics of chitosan-based fibers containing chrysotile and halloysite / I.P. Dobrovol'skaya [et al.] // Polymer science series A. – 2011. – V. 53, Iss. 5. – P. 418-423.
368. Lecouvet, B. Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites / B. Lecouvet [et al.] // Polymer degradation and stability. – 2011. – V. 96, Iss. 2. – P. 226-235.
369. Lecouvet, B. Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: structure and properties / B. Lecouvet [et al.] // Polymer (United Kingdom). – 2011. – V. 52, Iss. 19. – P. 4284-4295.
370. Xie, Y. Preparation and properties of halloysite nanotubes/plasticized *Dioscorea opposita* Thunb. starch composites / Y. Xie [et al.] // Carbohydrate polymers. – 2011. – V. 83, Iss. 1. – P. 186-191.
371. Chang, P.R. Amylose wrapped halloysite nanotubes / P.R. Chang [et al.] // Carbohydrate polymers. – 2011. – V. 84, Iss. 4. – P. 1426-1429.
372. Rybiński P., Janowska G. Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes / P. Rybiński, G. Janowska // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2013. – V. 113, Iss. 1. – P. 31-41.
373. Albdiry, M.T. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites / M.T. Albdiry, B.F. Yousif // Materials & design. – 2014. – V. 57. – P. 279-288.

374. Bischoff, E. Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene–propylene copolymer nanocomposites / E. Bischoff [et al.] // *Applied clay science*. – 2015. – V. 112-113. – P. 68-74.
375. Aloui, H. Synergistic effect of halloysite and cellulose nanocrystals on the functional properties of PVA based nanocomposites / H. Aloui [et al.] // *ACS sustainable chemistry & engineering*. – 2016. – V. 4, Iss. 3. – P. 794-800.
376. Kuang, W. Wrapping of polyrhodanine onto tubular clay and its prominent effects on the reinforcement of the clay for rubber / W. Kuang [et al.] // *Composites part A: applied science and manufacturing*. – 2016. – V. 84. – P. 344-353.
377. Ryu, J. Structural response of imogolite–poly(acrylic acid) hydrogel under deformation / J. Ryu [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49, Iss. 5. – P. 1873-1881.
378. Bodaliov, I.S. Effect of temperature treatment on the interaction of nanotubular magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ with titanium tetrachloride and water vapors / I.S. Bodaliov [et al.] // *Russian journal of applied chemistry*. – 2012. – V. 85, Iss. 9. – P. 1319-1326.
379. Соколенко, И.В. Разработка радиационно-защитного композита для защиты от гамма-излучения / И.В. Соколенко [и др.] // *Успехи современного естествознания*. – 2015. – Вып. 10. – С. 40-43.
380. Матюхин, П.В. Поглощающие нейтроны нанотрубчатые наполнители высокотемпературных полимеров / П.В. Матюхин [и др.] // *Успехи современного естествознания*. – 2015. – Вып. 10. – С. 36-39.
381. Jin, R. Facile synthesis of well-dispersed silver nanoparticles on hierarchical flower-like $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ with a high catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction / R. Jin [et al.] // *Chemistry, an asian journal*. – 2012. – V. 7, Iss. 12. – С. 2955-2961.
382. Sarvaramini, A. Mössbauer spectroscopy and catalytic reaction studies of chrysotile-catalyzed steam reforming of benzene / A. Sarvaramini, F. Larachi // *Journal of physical chemistry C*. – 2011. – V. 115, Iss. 14. – P. 6841-6848.

383. Barrientos-Ramírez, S. Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate / S. Barrientos-Ramírez [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2009. – V. 120, Iss. 1-2. – P. 132-140.
384. Bonelli, B. IR spectroscopic and catalytic characterization of the acidity of imogolite-based systems / B. Bonelli [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2009. – V. 264, Iss. 1. – P. 15-30.
385. Monguzzi, A. Mineral-organic hybrid nanotubes as highly sensitive solid state optical chemical sensors / A. Monguzzi [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2014. – V. 16, Iss. 6. – P. 2491-2498.
386. Szczepanik, B. Photodegradation of aniline in water in the presence of chemically activated halloysite / B. Szczepanik, P. Słomkiewicz // *Applied clay science*. – 2016. – V. 124-125. – P. 31-38.
387. Cheng, Z.-L. Preparation and solar light photocatalytic activity of N-doped TiO₂-loaded halloysite nanotubes nanocomposites / Z.-L. Cheng, W. Sun // *Journal of materials engineering and performance*. – 2015. – V. 24, Iss. 10. – P. 4090-4095.
388. Suquet, H. Differences between adsorption properties of two Rhodesian chrysotile samples. Relation with the DTA features introduced by leaching and grinding / H. Suquet // *Canadian journal of chemistry*. – 1989. – V. 67, Iss. 2. – P. 202-207.
389. Valentim, I.B. Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile / I.B. Valentim, I. Joekes // *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. – 2006. – V. 290, Iss. 1-3. – P. 106-111.
390. Chiew, C.S.C. Halloysite/alginate nanocomposite beads: kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption / C.S.C. Chiew [et al.] // *Applied clay science*. – 2016. – V. 119. – P. 301-310.
391. Grabka, D. et al. Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions / D. Grabka [et al.] // *Applied clay science*. – 2015. – V. 114. – P. 321-329.

392. Shu, Z. Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications / Z. Shu [et al.] // *Applied clay science*. – 2015. – V. 112-113. – P. 17-24.
393. Xie, Y. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes / Y. Xie [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2011. – V. 168, Iss. 2. – P. 959-963.
394. Wunder, B. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation / B. Wunder [et al.] // *Contributions to mineralogy and petrology*. – 2009. – V. 159, Iss. 6. – P. 781-790.
395. Масленникова, Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH₂-OH): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Масленникова Татьяна Петровна. – СПб, 2012. – 161 с.
396. Масленникова, Т.П. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок Ni₃Si₂O₅(OH)₄ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова // *Физика и химия стекла*. – 2013. – Т. 39, Вып. 1. – С. 99-107.
397. Рожина, Э.В. Нанотрубки галлуазита – перспективный биосовместимый материал для “умных” композитов с инкапсуляцией биологически активных веществ / Э.В. Рожина [и др.] // *Гены и клетки*. – 2014. – Т. 9, Вып. 3-А. – С. 25-28.
398. Shemesh, R. Novel LDPE/halloysite nanotube films with sustained carvacrol release for broad-spectrum antimicrobial activity / R. Shemesh [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, Iss. 106. – P. 87108-87117.
399. Owoseni, O. Tuning the wettability of halloysite clay nanotubes by surface carbonization for optimal emulsion stabilization / O. Owoseni [et al.] // *Langmuir*. – 2015. – V. 31, Iss. 51. – P. 13700-13707.

400. Gorrasi, G. Dispersion of halloysite loaded with natural antimicrobials into pectins: Characterization and controlled release analysis / G. Gorrasi // *Carbohydrate polymers*. – 2015. – V. 127. – P. 47-53.
401. Li, X. Chitosan modified halloysite nanotubes as emerging porous microspheres for drug carrier / X. Li [et al.] // *Applied clay science*. – 2016. – V. 126. – P. 306-312.
402. Massaro, M. A synergic nanoantioxidant based on covalently modified halloysite–trolox nanotubes with intra-lumen loaded quercetin / M. Massaro [et al.] // *Journal of materials chemistry B*. – 2016. – V. 4, Iss. 13. – P. 2229-2241.
403. Liu, M. Functionalized halloysite nanotube by chitosan grafting for drug delivery of curcumin to achieve enhanced anticancer efficacy / M. Liu [et al.] // *Journal of materials chemistry B*. – 2016. – V. 4, Iss. 13. – P. 2253-2263.
404. Масленникова, Т.П. Взаимодействие нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с гидроксидом калия / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова, В.В. Гусаров // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81, Вып. 3. – С. 389-392.
405. Масленникова, Т.П. Взаимодействие водного раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магния / Т.П. Масленникова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, Вып. 3. – С. 361-364.
406. Mendelovici, E. Pioneer studies on HCl and silylation treatments of chrysotile / E. Mendelovici, R.L. Frost // *Journal of colloid and interface science*. – 2005. – V. 289, Iss. 2. – P. 597-599.
407. Wypych, F. Grafting of phenylarsonic and 2-nitrophenol-4-arsonic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite-like sheet from chrysotile structure / F. Wypych, W.H. Schreiner, E. Richard // *Journal of colloid and interface science*. – 2004. – V. 276, Iss. 1. – P. 167-173.
408. Shu, Z. Mesoporous silica derived from kaolin: Specific surface area enlargement via a new zeolite-involved template-free strategy / Z. Shu [et al.] // *Applied clay science*. – 2016. – V. 123. – P. 76-82.

409. Багнич, С.А. Кристаллы хризотил-асбеста как матрица для исследования миграции энергии электронного возбуждения сложных молекул / С.А. Багнич С.А. [и др.] // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, Вып. 7. – С. 2049-2053.
410. Бутко, В.Ю. Создание углеродных нанонитей пиролизом водного раствора сахара внутри асбестовых нановолокон / В.Ю. Бутко [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41, Вып. 9. С. 89-95.
411. Бодалёв, И.С. Термохимические превращения в гетерогенной системе “магнийгидросиликатные нанотрубки - пары тетрахлорида титана, воды и хлороводород”: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 02.00.21 / Бодалёв Иван Сергеевич. – СПб, 2016. – 172 с.
412. Красилин, А.А. Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила / А.А. Красилин, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, Вып. 12. – С. 1937-1941.
413. Красилин, А.А. Энергетическая модель сворачивания бислойной нанопластины: образование наносвитка хризотила / А.А. Красилин, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, Вып. 10. – С. 1605-1608.
414. Красилин А.А., Гусаров В.В. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла / А.А. Красилин, В.В. Гусаров // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, Вып. 2. – Р. 1-8.
415. Rusanov, A.I. Thermodynamics of graphene / A.I. Rusanov // Surface science reports. – 2014. – V. 69, Iss. 4. – P. 296-324.
416. Ландау, Л.Д., Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 7. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – 5-е изд., стереот. / ред. Л.П. Питаевский. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 264 с.

417. Кривцов, А.М. О механических характеристиках наноразмерных объектов / А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, Вып. 12. – С. 2158-2163.
418. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // Journal of chemical physics. – 1949. – V. 17, Iss. 3. – P. 333.
419. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Изд-во “Химия”, 1967. – 388 с.
420. 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, Вып. 10. – С. 1222-1226.
421. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко / ред. В.С. Урусов. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
422. VESTA: Visualization for electronic and structural analysis [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>, свободный.
423. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
424. Goldstein, J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. Goldstein [et al.]. – 3rd ed. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003. – 689 p.
425. Elchin, P. Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / P. Elchin. – Springer US, 2009. – 330 p.
426. ImageJ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://imagej.nih.gov/ij/>, свободный (16.04.2016).
427. Семенов, В.Г., Москвин Л.Н., Ефимоф А.А. Аналитические возможности мёссбауэрской спектроскопии / В.Г. Семенов, Л.Н. Москвин, А.А. Ефимоф // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, Вып. 4. – С. 354-365.
428. Panchuk, V.V. Mossbauer study of layered magnesium-iron hydrosilicate as a precursor for

- nanotube production / V.V. Panchuk [et al.] // ICAME-2013. – Opatija, Croatia, 2013. – P. 88.
429. Kis, A. Mechanical properties of mesoscopic objects: thesis ... Docteur ès sciences / Kis András. – Lausanne, 2003. – 158 p.
430. Няпшаев, И.А. et al. Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / И.А. Няпшаев [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2, Вып. 2. – С. 48-57.
431. Sader, J.E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope / J.E. Sader // Journal of applied physics. – 1998. – V. 84, Iss. 1. – P. 64.
432. Анкудинов, А.В. Диагностика наноустройств методами сканирующей зондовой микроскопии: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01 / Анкудинов Александр Витальевич. – СПб, 2015. – 297 с.
433. Barrett, E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // Journal of the american chemical society. – 1951. – V. 73, Iss. 1. – P. 373-380.
434. Cressey, B.A. Five-fold symmetry in chrysotile asbestos revealed by transmission electron microscopy / B.A. Cressey, E.J.W. Whittaker // Mineralogical magazine. – 1993. – V. 57, Iss. 389. – P. 729-732.
435. 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.
436. Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Гусаров Виктор Владимирович. – СПб, 1996. – 598 с.
437. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. – СПб: Наука, 2006. – 221 с.

438. Sprynskyy, M. Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes / M. Sprynskyy, J. NiedojadŁo, B. Buszewski // Journal of physics and chemistry of solids. – 2011. – V. 72, Iss. 9. – P. 1015-1026.
439. Огородова, Л.П. Энтальпия образования природного и синтезированного нанотрубчатого хризотила / Л.П. Огородова [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, Вып. 7. – С. 1170-1173.
440. Огородова, Л.П. Калориметрическое изучение нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ / Л.П. Огородова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, Вып. 4. – С. 425-428.
441. Krasilin, A.A. Morphology vs. chemical composition of single Ni-doped hydrosilicate nanoscroll / A.A. Krasilin [et al.] // Materials letters. – 2016. – V. 171. – P. 68-71.
442. Balan, E. Infrared spectrum of hydrous minerals from first-principles calculations / E. Balan, M. Lazzeri, F. Mauri // Psi-k Newsletters. – 2006. – V. 75, Iss. 6. – P. 143-150.
443. Anbalagan, G. Spectroscopic characterization of natural chrysotile / G. Anbalagan [et al.] // Vibrational spectroscopy. – 2010. – V. 52, Iss. 2. – P. 122-127.
444. Anbalagan, G. Structural analysis, optical absorption and EPR spectroscopic studies on chrysotile / G. Anbalagan [et al.] // Applied clay science. – 2008. – V. 42, Iss. 1-2. – P. 175-179.
445. Frost, R.L. Raman spectroscopy of the nickel silicate mineral pecoraite – an analogue of chrysotile (asbestos) / R.L. Frost, Reddy B. Jagannadha, M.J. Dickfos // Journal of raman spectroscopy. – 2008. – V. 39, Iss. 7. – P. 909-913.
446. Войтылов, В.В. Строение водных дисперсий нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / В.В. Войтылов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 2. – С. 218-222.
447. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
448. Гусаров, В.В. Быстропротекающие твёрдофазные химические реакции / В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 1997. Т. 67, Вып. 12. – С. 1959-1964.

449. Альмяшева, О.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 540-547.
450. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 251 с.
451. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta crystallographica section B. – 1969. – V. 25, Iss. 1454. – P. 925-946.
452. Урусов, В.С. Кристаллохимия. Краткий курс / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 256 с.
453. Красилин, А.А. Формирование конических наносвистков $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / А.А. Красилин [и др.] // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460, Вып. 5. – С. 558-560.
454. Gunnarsson, I. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ in the range of 0° to 350°C at P_{sat} / I. Gunnarsson, S. Arnórsson // Geochimica et cosmochimica acta. – 2000. – V. 64, Iss. 13. – P. 2295-2307.
455. Carlin, R.L. Magnetochemistry / R.L. Carlin. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. – 328 p.
456. Papaefthymiou, G.C. Nanoparticle magnetism / G.C. Papaefthymiou // Nano today. – 2009. – V. 4, Iss. 5. – P. 438-447.
457. Mydosh, J.A. Spin glasses : an experimental introduction / J.A. Mydosh. – London, Washington DC: Taylor & Francis, 1993. – 256 p.
458. Chernova, N.A. Solitary excitations and domain-wall movement in the two-dimensional canted antiferromagnet $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_{1/2}\text{FePO}_4(\text{OH})$ / N.A. Chernova [et al.] // Physical review B. – 2004. – V. 70, Iss. 14. – P. 144405.
459. Rall, J.D. The nature of the magnetism in quasi-2D layered $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / J.D. Rall, M.S. Seehra // Journal of physics. Condensed matter. – 2012. – V. 24, Iss. 7. – P. 076002.
460. Nogués, J. Exchange bias in nanostructures / J. Nogués [et al.] // Physics reports. – 2005. – V. 422, Iss. 3. – P. 65-117.

461. Dimos, K. Effect of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ -substitutions on the spin-flop transition of a layered nickel phyllosilicate / K. Dimos [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, Iss. 27. – P. 10289-10295.
462. Richard-Plouet, M. Canted antiferromagnetism in an organo-modified layered nickel phyllosilicate / M. Richard-Plouet [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2002. – V. 14, Iss. 9. – P. 3829-3836.
463. Drillon, M. Pressure effect on the magnetism of layered copper(II) compounds with interlayer spacing up to 40.7 Å: nature of the magnetic ordering / M. Drillon [et al.] // *Physical review B*. – 2002. – V. 65, Iss. 10. – P. 1-8.
464. 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, Вып. 11. – С. 1681-1685.
465. Walker, L.R. Interpretation of the Fe^{57} isomer shift / L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino // *Physical review letters*. – 1961. – V. 6, Iss. 3. – P. 98-101.
466. Borghi, E. Characterization of iron sites in Fe(III) doped synthetic chrysotile: an EPR and UV/VIS study / E. Borghi [et al.] // *V Simposio pharmaco-bio-metallics*. – Bologna, Italy, 2005. – Iss. 3. – P. 1-3.
467. Булатов, Ф.М. Мессбауэровское исследование роли изоморфных катионов железа в структуре слоистых силикатов (хризотил-асбест, флогопит, вермикулит): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Булатов Фарид Мухамедович. – Казань, 1984. – 128 с.
468. Булатов, Ф.М. Кристаллохимия промышленных минералов в решении задач прикладной минералогии по данным мессбауэровской спектроскопии: дис. ... д-ра. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Булатов Фарид Мухамедович. – Казань, 2012. – 245 с.
469. Красилин, А.А. Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносвитков / А.А. Красилин, В.В. Гусаров // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88, Вып. 12. – С. 1681-1688.

470. Krasilin, A.A. Interconnection between composition, morphology and mechanics of chrysotile nanoscroll / A.A. Krasilin [et al.] // 12th Multinational congress on microscopy MCM-2015. – Eger, Hungary, 2015. – P. 459-460.
471. Burnham, N.A. Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers / N.A. Burnham [et al.] // Nanotechnology. – 2003. – V. 14, Iss. 1. – P. 1-6.
472. Matei, G.A. Precision and accuracy of thermal calibration of atomic force microscopy cantilevers / G.A. Matei [et al.] // Review of scientific instruments. – 2006. – V. 77, Iss. 8. – P. 083703.
473. Cumpson, P.J. Cantilever spring-constant calibration in atomic force microscopy / P.J. Cumpson [et al.] // Applied scanning probe methods VIII / ed. B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – P. 289-314.
474. Moeini-Ardakani, S.S. Elastic behavior of an edge dislocation inside the wall of a nanotube / S.S. Moeini-Ardakani, M.Y. Gutkin, H.M Shodja // Scripta materialia. – 2011. – V. 64, Iss. 8. – P. 709-712.
475. Shodja, H.M. Effect of surface stresses on elastic behavior of a screw dislocation inside the wall of a nanotube / H.M Shodja, M.Y. Gutkin, S.S. Moeini-Ardakani // Phisica status solidi B. – 2011. – V. 248, Iss. 6 – P. 1437-1441.
476. Pasbakhsh, P. Natural mineral nanotubes: properties and applications / P. Pasbakhsh, J.G. Churchman. – Apple Academic Press, 2015. – 498 p.