

УДК 544.77.022.524+544.015.2+54.057

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСВИТКОВ ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ

© 2022 г. Т. П. Масленникова^{1, 2, *}, Э. Н. Гатина¹, М. Е. Котова^{1, 2}, В. Л. Уголков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 3}, В. В. Гусаров^{1, 4}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова, ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: tpmas@bk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

В работе рассмотрено влияние размерных параметров наночастиц гидроксида магния, полученных различными способами, на образование гидросиликатных наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях, их геометрические характеристики и термическое поведение. Установлено, что вне зависимости от продолжительности гидротермальной обработки и способа получения гидроксида магния формируются наносвитки гидросиликата магния со структурой хризотила. Вместе с тем, характер распределения наносвитков по длине и, особенно, по диаметру зависит от способа получения гидроксида магния. Обнаружено, что для образцов гидросиликатов, синтезированных из $Mg(OH)_2$, полученного при смешении реагентов в микрореакторах со свободно сталкивающимися струями, экзотермический максимум трансформации гидросиликата магния в силикат магния со структурой форстерита приходится на температуру $817^\circ C$, а для образцов, полученных из гидроксида магния, синтезированного методом обратного осаждения, он сдвигается в более высокотемпературную область (до $825^\circ C$).

Ключевые слова: гидротермальный синтез, хризотил, наносвитки, кристаллиты

DOI: 10.31857/S0002337X22110112

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные нанотрубки представляют интерес в плане возможности их использования в виде дисперсных и компактных материалов, а также компонентов нанокомпозитов с широким спектром областей применения [1–14]. Особо следует отметить комплекс работ, в которых гидросиликатные нанотрубки использовались в качестве контейнеров для формирования квазиодномерных наноструктур с повышенной по сравнению с объемными материалами температурой перехода в сверхпроводящее состояние [9].

Благодаря уникальной нанотубулярной морфологии нанотрубки исследуются не только как перспективные материалы, но и как модельные

объекты для изучения особенностей свойств и поведения вещества в условиях наноразмерных ограничений с квазиодномерной структурой [15–22].

Гидросиликатные наносвитки по разнообразию химического состава и структуры занимают значительное место среди множества нанотубулярных структур [23–45]. Особое их положение в ряду нанотубулярных объектов связано также с тем, что это первые теоретически предсказанные в начале прошлого века [46] и экспериментально обнаруженные нанотрубки [47–49]. Морфологической особенностью гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила и галлуазита, отражающейся на механизме их формирования [27], является то, что они представляют собой свитки кристаллов [23–32, 50–53], причем состав этих кри-

сталлических свитков может меняться от внутренних слоев по отношению к центральной оси свитка к периферии [54–56], а также, по-видимому, и по длине образующей, если наносвитки имеют коническую форму [57].

Большое влияние на свойства гидросиликатных наносвитков оказывают не только их состав и структура, но и размерные параметры, зависящие в большой степени от условий синтеза [52, 58–61]. Несмотря на большое число работ, посвященных влиянию процессов формирования гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила на их морфологию и размерные характеристики [23, 26, 32, 52, 54, 58, 59], многие вопросы, связанные с возможностью управления процессом синтеза с целью получения гидросиликатных наносвитков с заданной структурой, морфологией, размерами и, следовательно, свойствами, остаются нерешенными. Так, при наличии в литературе информации по влиянию фазового состава реагентов на формирование гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила [11, 32, 52, 54] практически отсутствуют работы, в которых рассмотрены вопросы влияния дисперсного состава реагентов на процесс синтеза, морфологию, размерные параметры и свойства наносвитков. В частности, на сегодняшний момент практически нет данных о влиянии размерных параметров исходных компонентов для синтеза наносвитков на их размерные характеристики и особенности термического поведения.

Целью данной работы является изучение влияния размерных параметров наночастиц гидроксида магния на формирование гидросиликатных наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях, их геометрические характеристики и термическое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки гидроксида магния получали методом обратного осаждения и с применением микрореакторов со сталкивающимися струями (МРСС). В обоих случаях сначала был приготовлен водный раствор хлорида магния из кристаллогидрата $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (“ч.д.а.”) и осаждающий раствор $NaOH$ (“ч.д.а.”). Гидроксид натрия был взят с 5%-ным избытком для достижения полного осаждения продукта реакции. Седиментацию гидроксида магния методом обратного осаждения проводили в химическом стакане объемом 500 см^3 . В перемешивающийся с помощью магнитной мешалки раствор $NaOH$ по каплям добавляли раствор хлорида магния. Реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 1 ч. Смешение реагентов в МРСС проводили по методике, описанной в [62, 63]. Растворы гидроксида натрия и хлорида магния подавали с помощью перистальтического насоса в реактор струями со средней скоростью

12.4 м/с. Осадки гидроксида магния, полученные обоими способами, промывали дистиллированной водой и многократно проводили декантирование, чтобы в результате качественная реакция на ионы Na^+ и Cl^- была отрицательной. Осадки высушивались при 100°C , затем полученные образцы подвергались измельчению. Далее определяли химический и дисперсный составы сухих порошков гидроксида магния.

Гидросиликаты магния со структурой хризотила синтезировали в гидротермальных условиях из свежеприготовленного $Mg(OH)_2$, полученного разными методами, и $SiO_2 \cdot nH_2O$ (силикагель КСМГ, ГОСТ 3956-76, $n = 0.73$), взятых в мольном соотношении $MgO : SiO_2 = 3 : 2$. Гидротермальная обработка реагентов проводилась при температуре 350°C и давлении 70 МПа в течение 4 и 24 ч. В качестве гидротермальной среды был использован 0.25 М раствор $NaOH$. В дальнейшем для полученных образцов используются следующие обозначения: **Mg(OH)₂-O** – образец гидроксида магния, полученный методом обратного осаждения; **Mg(OH)₂-M** – образец гидроксида магния, полученный в МРСС; **O-4**, **O-24** – образцы гидросиликата магния, синтезированного из $SiO_2 \cdot nH_2O$ и $Mg(OH)_2$, полученного методом обратного осаждения, путем гидротермальной обработки реагентов в течение 4 и 24 ч, соответственно; **M-4**, **M-24** – образцы гидросиликата магния, синтезированного с использованием $Mg(OH)_2$, полученного в МРСС, путем гидротермальной обработки реагентов в течение 4 и 24 ч.

Фазовое состояние, параметры кристаллической структуры и размер кристаллитов образцов определяли по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (НПО “Буревестник”) в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$, никелевый β -фильтр). Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программ DFWin и базы данных ICDD PDF-2.

Форму и размеры наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2100-F с ускоряющим напряжением Ууск до 200 кВ с приставкой Oxford Instruments INCA для энергодисперсионного микроанализа.

Комплексный термический анализ проводили на анализаторе STA 429 CD NETZSCH с использованием платино-родиевого держателя образцов типа TG+DSC в интервале температур от 50 до 1000°C при нагревании со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, в потоке воздуха $50\text{ см}^3/\text{мин}$. При анализе регистрировали изменения массы с точностью $\pm 0.005\text{ мг}$

(кривые термогравиметрии (ТГ) в % от исходной массы) и изменения энтальпии образца (кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)). Образцы для термического анализа были приготовлены в виде спрессованных таблеток массой около 20 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа (РФА), вне зависимости от предыстории получения гидроксид магния в результате гидротермальной обработки в течение 4 и 24 ч при температуре 350°C и давлении 70 МПа формируются гидросиликаты со структурой хризотила (рис. 1).

Таким образом, можно утверждать, что достаточно даже 4-часовой гидротермальной обработки для получения практически однофазных образцов гидросиликата магния при использовании в качестве реагентов нанокристаллического гидроксида магния и силикагеля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это отличает полученные результаты от данных, приведенных в [23, 32], которые показывают что при использовании в качестве реагентов макрокристаллических образцов MgO , MgSiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ требуются более высокие температуры и/или продолжительности гидротермальной обработки. Следовательно, на образование однофазного гидросиликата магния со структурой хризотила в рассмотренных условиях в большей степени влияют фазовое состояние и степень дисперсности реагентов, чем морфология и строение наночастиц исходного гидроксида магния, полученного разными методами.

Следует отметить, что в средних значениях ширины (H) и толщины (h) пластинчатых наночастиц гидроксида магния, полученных методом обратного осаждения (H_O, h_O) и в МРСС (H_M, h_M), значительных различий не наблюдается (табл. 1), что хорошо коррелирует с данными о размерных параметрах наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$, синтезированных

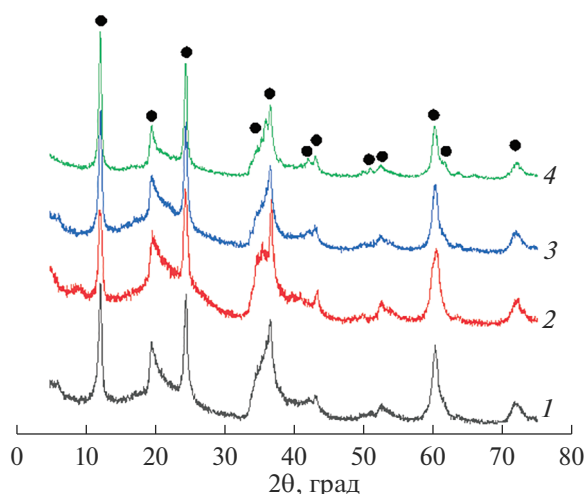


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов гидросиликатов после гидротермальной обработки: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24 (кружками обозначены рефлексы фазы $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила, PDF-2 # 43-662).

ных в работе [63] в аналогичных условиях. Вместе с тем, как показано в [63], если наночастицы гидроксида магния, полученные методом обратного осаждения, можно рассматривать как монокристаллические, то наночастицы, образовавшиеся в МРСС, представлены пластинами толщиной в один кристаллит, а по ширине состоят из нескольких разориентированных друг относительно друга кристаллитов. Подтверждением такого строения наночастиц, полученных в МРСС, может быть наличие пластин изогнутой формы (рис. 2). С этим же фактом, по-видимому, связано и более широкое распределение данных частиц по H (рис. 2).

Наносвитки гидросиликата магния, синтезированные из наночастиц гидроксида магния, заметно различаются по своим морфологическим характеристикам и размерным параметрам (рис. 3)

Таблица 1. Морфологические параметры нанопластин гидроксида магния и наносвитков гидросиликата магния

Образец	Геометрические параметры		
	ширина (H), нм	толщина (h), нм	аспектное отношение (H/h)
Пластина			
$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-O}$	54 ± 9	8 ± 2	6.3–7.5
$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-M}$	57 ± 16	6 ± 2	9.13–10.25
Наносвиток	длина (L), нм	диаметр (D), нм	аспектное отношение (D/L)
О-4	100–2000 (350)	28 ± 16	0.03–0.13
О-24	100–2000 (620)	26 ± 4	0.04–0.05
М-4	100–1000 (400)	36 ± 16	0.05–0.13
М-24	120–1400 (450)	42 ± 18	0.05–0.13

Примечание. В скобках указана средняя длина для максимального количества наночастиц.

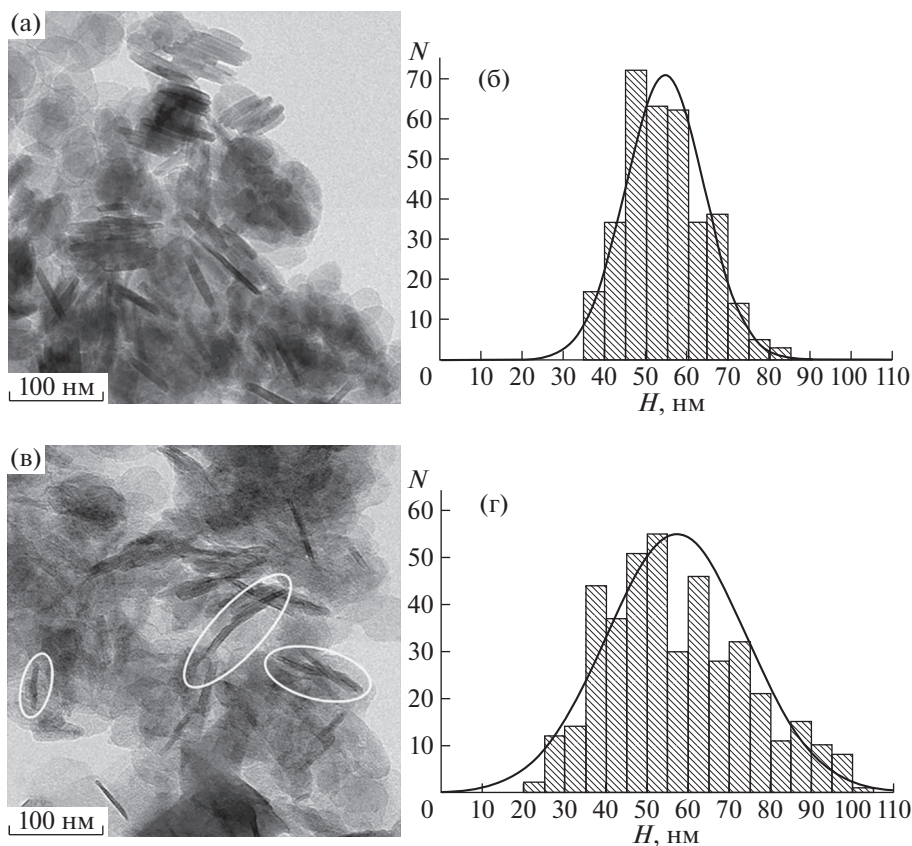


Рис. 2. ПЭМ-изображения (а, в) и гистограммы распределения частиц по ширине (H) (б, г) образцов $Mg(OH)_2$, полученных методом обратного осаждения (а, б), в МРСС (в, г).

независимо от продолжительности гидротермальной обработки.

Прежде всего, следует отметить, что практически во всех образцах, за исключением О-24, наблюдается некоторое количество нанотрубок типа “муфта” (рис. 3). Особенно много таких нанотрубок с “дефектной” (нецилиндрической) морфологией в образце М-4.

Значительные различия между гидросиликатными наносвитками, полученными из гидроксида магния с разной предысторией, наблюдаются и по характеру распределения длины (L) и наружного диаметра (D) по размерам (рис. 3). При этом если распределение по размерам нанотрубок образцов М-4 и М-24 практически не меняется, т.е. продолжительность гидротермальной обработки слабо сказывается на этих параметрах, то в образцах О-4 и О-24 наблюдаются существенные различия (табл. 1). После 4-часовой гидротермальной обработки прекурсоров, содержащих гидроксид магния, полученный методом обратного осаждения, наблюдаются широкие распределения по длине и внешнему диаметру с максимумами на кривых распределения при $L_{max} \approx 200$ нм и $D_{max} \approx 30$ нм (рис. 3, О-4), напоминающие соот-

ветствующие распределения по размеру нанотрубок образцов М-4 и М-24 (рис. 3). Но после 24-часовой обработки характер распределения по размерам кардинально меняется. Распределение нанотрубок по длине и, особенно, по диаметру становится более узким. Причем среднее значение диаметра после более продолжительной термообработки становится меньше: $D(O-24) = 26 \pm 4$ нм $<$ $D(O-4) = 28 \pm 16$ нм. Максимум распределения нанотрубок по длине при этом размывается и смещается в область больших значений: $L_{max}(O-4) \rightarrow L(O-24) \approx 300-800$ нм.

Отметим, что возможность уменьшения в определенных пределах среднего внешнего диаметра ансамбля гидросиликатных наносвитков вследствие перекристаллизационных изменений была теоретически предсказана в [64, 65]. В дальнейшем подобные эффекты экспериментально наблюдались в [58]. Обнаруженные в данной работе изменения в распределении наносвитков по длине согласуются с выводами энергетической модели формирования наносвитков [66, 67].

Следует отметить требующее анализа отсутствие таких закономерностей в изменениях распределений наносвитков по длине и диаметру у

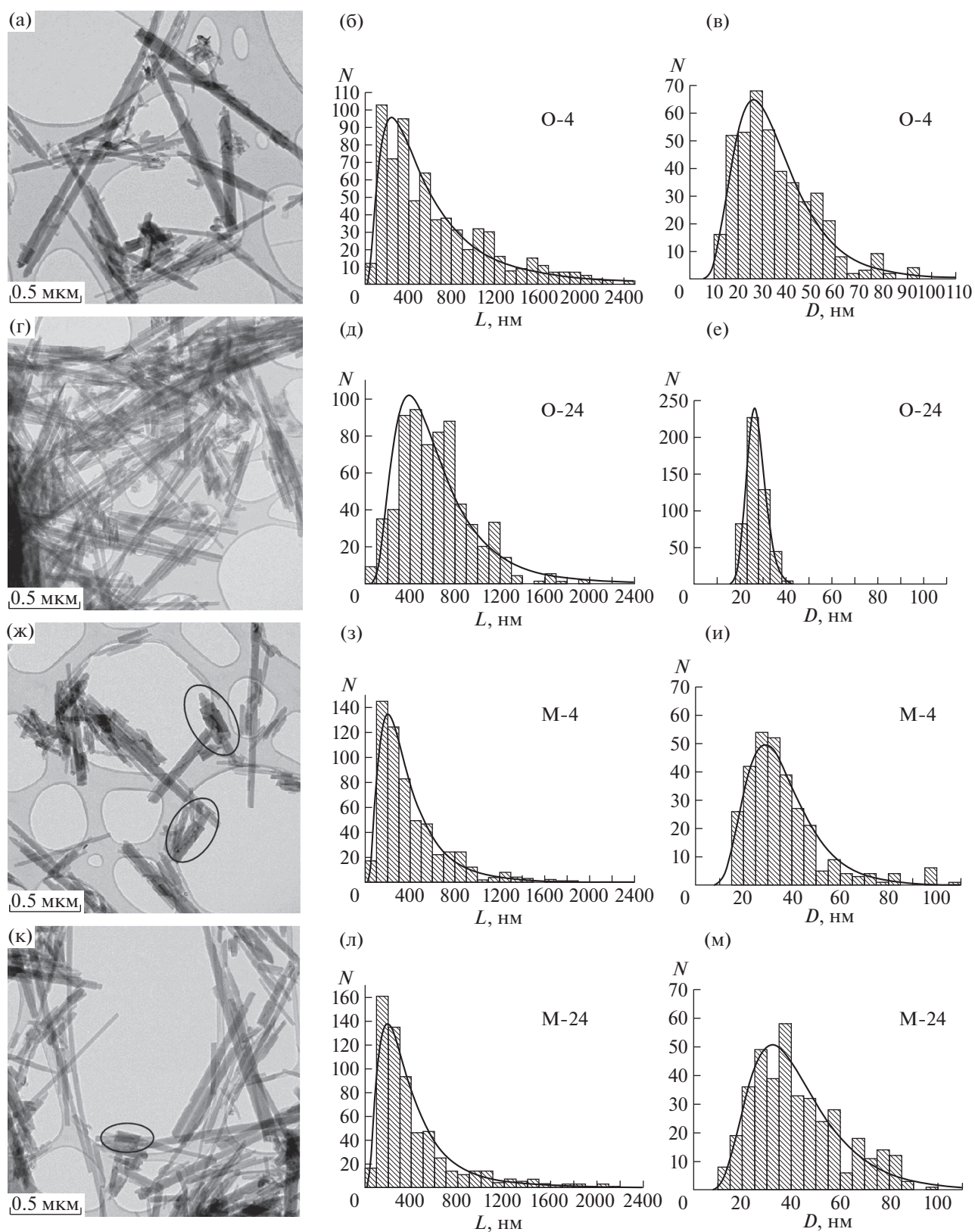


Рис. 3. ПЭМ-изображения (а, г, ж, к) и гистограммы распределения частиц по длине (L) (б, д, з, л) и диаметру (D) (в, е, и, м) образцов гидросиликатных нановитков, полученных из различных прекурсоров (на микрофотографиях выделено изображение “муфт”).

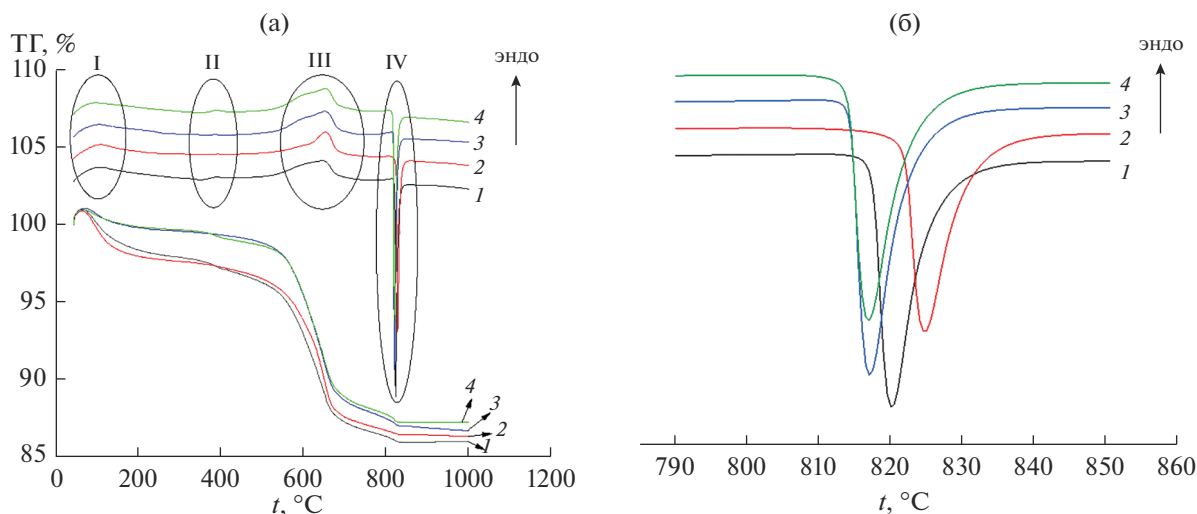


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образцов гидросиликатов, полученных из гидроксидов с различной предысторией: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24.

образцов М-4 и М-24. Особенностью этих наносвитков является их образование из поликристаллических наночастиц гидроксида магния (рис. 2в). По-видимому, вследствие скручивания поликристаллических наноластин гидроксида магния, происходящего при осаждении SiO₂ из гидротермального флюида на их поверхность с образованием бислоя с внутренним напряжением [27], формируются “дефектные” по своей морфологии наносвитки. В частности, такая дефектность проявляется в образовании нанотрубок с морфологией типа “муфта” (рис. 3). Особенно большое количество “муфт” наблюдается в образце М-4 с небольшой продолжительностью гидротермальной обработки. В образце М-24 доля “дефектных” наносвитков значительно меньше. По-видимому, в образцах М-4, М-24 изменения при гидротермальной обработке определяются в основном процессом перекристаллизации “дефектных” наносвитков, а не переносом вещества между цилиндрическими свитками разных размеров. Такой характер перекристаллизационного процесса и приводит к тому, что наблюдаются очень

слабые изменения в распределениях нанотрубок по длине и диаметру с увеличением продолжительности гидротермальной обработки (рис. 3, М-4, М-24).

Исследование термического поведения нанотубулярного гидросиликата магния, полученного в разных условиях, показало, что температурные интервалы эффектов и потери массы для всех образцов находятся в одних и тех же диапазонах значений (рис. 4, табл. 2). Для кривых ДСК образцов гидросиликатов характерно наличие трех эндотермических максимумов (рис. 4а). Первый эндотермический эффект ($t = 80–150^{\circ}\text{C}$) связан с удалением сорбированной на поверхности гидросиликатов воды; второй (небольшой) эндотермический эффект ($t = 350–410^{\circ}\text{C}$) – связан с удалением сорбированной воды из каналов трубок и межслоевых пространств в слоистой структуре гидросиликата; третий ($t = 480–680^{\circ}\text{C}$) – с удалением конституционной воды из гидросиликата [68, 69]. При $t = 790–840^{\circ}\text{C}$ зафиксирован экзотермический эффект, связанный с образованием ортосиликата магния со структурой форстерита (рис. 5). На рис. 4б в уве-

Таблица 2. Результаты ДСК/ТГ образцов гидросиликатных наносвитков

Образец	$t, ^{\circ}\text{C}$ I (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ II (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ III (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ IV (экзо)		
	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %
О-4	80–150	105	1.2	350–410	387	1.8	480–680	641	9.5	790–840	820	2.52
О-24		106	1.7		390	1.1		650	9.3		825	2.4
М-4		102	0.01		382	0.7		648	10.2		817	3.42
М-24		100	0.01		387	0.83		651	9.77		817	2.99

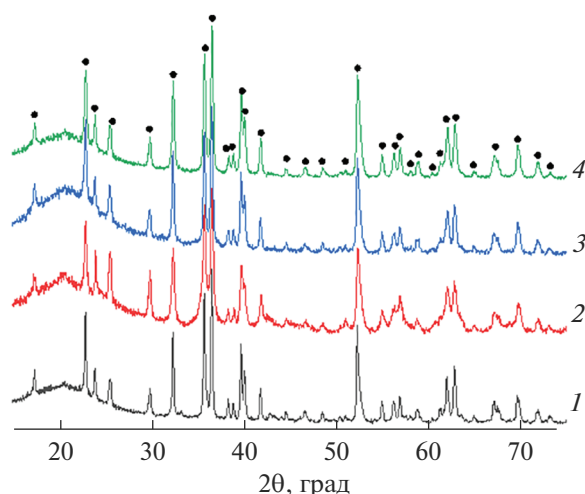


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов после обжига при 1000°C: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24 (кружками обозначены рефлексы Mg_2SiO_4 со структурой форстерита, PDF-2 # 21-1260).

личном масштабе представлены пики экзотермического эффекта, по которым можно зафиксировать температуры эффектов, связанных с образованием Mg_2SiO_4 , для разных образцов. Установлено, что для образцов М-4 и М-24 экзотермический максимум приходится на температуру 817°C, в то время как для образцов О-4 и О-24 он сдвигается в более высокотемпературную область – 820 и 825°C соответственно. На протяжении всей термообработки образцы гидросиликатов теряют от 13.66 до 15.53 мас. % воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что предыстория нанопластин гидроксида магния, определяющая его строение и размерные параметры, может существенным образом отразиться на распределении по размерам полученных из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и их морфологии.

Прежде всего при формировании поликристаллических нанопластин $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в отличие от монокристаллических, увеличивается доля “дефектных” наносвитков (“муфт”) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированных из них.

Морфологические особенности наносвитков в свою очередь сказываются на их термической устойчивости. Увеличение доли наносвитков с “дефектной” морфологией (“муфт”) понижает их термическую устойчивость на 5–15°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

Изображения ПЭМ получены Д.А. Кириленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Métraux C., Grobéty B., Ulmer P. Filling of Chrysotile Nanotubes with Metals // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. № 5. P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0167>
2. Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V., Smirnov O., Sotnikov A., Tovar M., Vakhrushev S. Neutron Diffraction Study of NaNO_2 Ferroelectric Nanowires // *Physica B.* 2004. V. 350. 1-3S. P. 1119–1121. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.304>
3. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., Добродумов А.В., Диденко А.Л., Абалов И.В., Корыткова Э.Н., Егоров А.И., Гусаров В.В. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 7. С. 1075–1080.
4. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Нанокompозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 12. С. 2064–2070.
5. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К.А., Крушинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Полимер-неорганические нанокompозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // *Журн. общ. химии.* 2010. Т. 80. № 6. С. 966–972.
6. Cheng L., Zhai L., Liao W., Huang X., Niu B., Yu Sh. An Investigation on the Behaviors of Thorium(IV) Adsorption onto Chrysotile Nanotubes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 3. P. 1236–1242. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.014>
7. Bavykin D.V., Walsh F.C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 8. P. 977–997. <https://doi.org/10.1002/ejic.200801122>
8. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. Сорбционные свойства синтетических гидро- и алюмосиликатов со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией по отношению к ионам свинца (II) и парам воды // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 323–330.
9. Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А. Влияние ограниченной геометрии на сверхпроводящие свойства легкоплавких металлов (Обзор) // *Физика низких температур.* 2016. Т. 42. № 11. С. 1311–1327.

10. Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu. Charge Pumping in Nanotube Filled with Electrolyte // *Chin. J. Phys.* 2018. V. 56. № 5. P. 2531–2537. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.06.004>
11. López-Salinas E., Toledo-Antonio J.A., Manríquez M.E., Sánchez-Cantú M., Cruz Ramos I., Hernández-Cortez J.G. Synthesis and Catalytic Activity of Chrysotile-type Magnesium Silicate Nanotubes Using Various Silicate Sources // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 274. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.041>
12. Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X. Ni₃Si₂O₅(OH)₄ Multi-Walled Nanotubes with Tunable Magnetic Properties and Their Application as Anode Materials for Lithium Batteries // *Nano Res.* 2011. V. 4. P. 882–890. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0144-7>
13. Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S. A Highly Active and Stable Ni–Mg Phyllosilicate Nanotubular Catalyst for Ultrahigh Temperature Water-Gas Shift Reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 16324–16326. <https://doi.org/10.1039/C5CC05226B>
14. Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A., Lermontov S.A., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Krasilin A.A. Thermal Behavior of Mg–Ni-Phyllosilicate Nanoscrolls and Performance of the Resulting Composites in Hexene-1 and Acetone Hydrogenation // *ChemNanoMat.* 2020. V. 7. № 3. P. 257–269. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000573>
15. Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu., Svitenkov A.I. Model of Fluid Flow in a Nano-Channel // *Rus. J. Math. Phys.* 2008. V. 15. № 3. P. 409–411.
16. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Взаимодействие нанотрубок Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с гидроксидом калия // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 389–392.
17. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36. № 3. С. 427–435.
18. Vakhrushev S.B., Ivanov A., Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A., Petrov A.A., Semkin V.N., Fokin A.V. Investigation of Longitudinal Vibrations of –O–H Groups in Chrysotile Asbestos by Neutron Scattering and Polarized Infrared Spectroscopy // *Phys. Solid State.* 2011. V. 53. № 2. P. 416–420. <https://doi.org/10.1134/S1063783411020338>
19. Кряжева К.С., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Уголков В.Л. Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 1. С. 149–160.
20. Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Aryslanova E.M., Vavulin D.N., Gusarov V.V. Liquid Flow in Nanotubes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 345. P. 012036
21. Rodygina O.A., Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Gusarov V.V. Crystallite Model for Flow in Nanotube Caused by Wall Soliton // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2014. V. 5. № 3. P. 400–404.
22. Belotitskii V.I., Fokin A.V., Kumzerov Y.A., Sysoeva A.A. Optical Properties of Nanowires Synthesized in Regular Nanochannels of Porous Matrices // *Opt. Quant. Electron.* 2020. V. 52. Article number: 218. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-2215-z>
23. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Формирование нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
24. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Синтез нанотрубчатых Ni- и Ni–Mg-гидросиликатов в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31. № 6. С. 849–855.
25. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg₃Si₂O₅(OH)₄–Ni₃Si₂O₅(OH)₄ при повышенных температурах и давлениях // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41. № 7. С. 849–855.
26. Jancar B., Suvorov D. The Influence of Hydrothermal-Reaction Parameters on the Formation of Chrysotile Nanotubes // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. № 1. P. 25–29. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/005>
27. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // *Докл. Академии наук.* 2007. Т. 412. № 2. С. 201–203.
28. Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Popovitz-Biro R., Wagner H.D., Tenne R., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N. Characterization of Geoinspired and Synthetic Chrysotile Nanotubes by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. № 16. P. 3332–3338. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700278>
29. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg–Fe – гидросиликатов // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 3. С. 388–394.
30. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Co–Mg-гидросиликатов со структурой хризотила // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 10. С. 1600–1607.
31. Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Гусаров В.В. Синтез и термохимическое исследование нанотрубок состава (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 1. С. 49–53.
32. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36. № 1. С. 69.
33. Красилин А.А., Супрун А.М., Гусаров В.В. Влияние соотношения компонентов в соединении (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц // *Журн. прикл. химии.* 2013. Т. 86. № 11. С. 1681–1685.
34. Красилин А.А., Супрун А.М., Неведомский В.Н., Гусаров В.В. Формирование конических наносвитков (Mg,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ // *Докл. Академии наук.* 2015. Т. 460. № 5. С. 558–560.
35. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F. Highly Porous Uranyl

- Selenate Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 4. P. 1072–1073.
<https://doi.org/10.1021/ja0436289>
36. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* Nanoscale Tubules in Uranyl Selenates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 7. P. 1134–1136.
<https://doi.org/10.1002/anie.200462356>
 37. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V.* Synthesis and Crystal Structure of $Zn_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{17}$ // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 389. № 1–2. P. 55–60.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.019>
 38. *Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N.* Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure // *Nat. Phys. Sci.* 1972. V. 240. P. 187–189.
<https://doi.org/10.1038/physci240187a0>
 39. *Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M.* Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977. V. 12. P. 462–463.
<https://doi.org/10.1039/C39770000462>
 40. *Bloise A., Barrese E., Apollaro C.* Hydrothermal Alteration of Ti-doped Forsterite to Chrysotile and Characterization of the Resulting Chrysotile Fibers // *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* 2009. V. 185. P. 297–304.
<https://doi.org/10.1127/0077-7757/2009/0130>
 41. *Масленникова Т.П., Гатина Э.Н.* Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 2. С. 238–243.
 42. *Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F.* Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112–113. P. 75–93.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
 43. *Везенцев А.И., Нейман С.М., Гудкова Е.А.* Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов // *Строительные материалы.* 2006. Т. 6. С. 104–105.
 44. *White R.D., Vavykin D.V., Walsh F.C.* Spontaneous Scrolling of Kaolinite Nanosheets into Halloysite Nanotubes in an Aqueous Suspension in the Presence of GeO_2 // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 8824–8833.
<https://doi.org/10.1021/jp300068t>
 45. *Красилин А.А., Храпова Е.К.* Влияние условий гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. № 1. С. 25–30.
 46. *Pauling L.* The Structure of the Chlorites // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1930. V. 16. P. 578–582.
<https://doi.org/10.1073/pnas.16.9.578>
 47. *Roy D.M., Roy R.* An Experimental Study of the Formation and Properties of Synthetic Serpentine and Related Layer Silicate Minerals // *Am. Mineral.* 1954. V. 39. № 11–12. P. 957–975.
 48. *Yada K.* Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. № 5. P. 704–707.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67003524>
 49. *Yada K.* Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High-Resolution Electron Microscopy // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1971. V. 27. № 6. P. 659–664.
<https://doi.org/10.1107/S0567739471001402>
 50. *Falini G., Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Leoni M., Lesci I.G., Roveri N.* Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals // *Chem. – Eur. J.* 2004. V. 10. № 12. P. 3043–3049.
<https://doi.org/10.1002/chem.200305685>
 51. *Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriach R., Findling N., Toche F.* Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in $H_2SiO_3/MgCl_2/NaOH$ Medium at 90 to 300°C // *Chem. – Eur. J.* 2013. V. 19. № 17. P. 5417–5424.
<https://doi.org/10.1002/chem.201204105>
 52. *Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1222–1226.
 53. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Гидротермальный синтез нанотрубок состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ со структурой галлуазита // *Физика и химия стекла. Письма в журн.* 2012. Т. 38. № 6. С. 890–893. EDN: RDJLJP
 54. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P.* Review: Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications // *Crystals.* 2020. V. 10. № 8. P. 654–695.
<https://doi.org/10.3390/cryst10080654>
 55. *Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Gusarov V.V.* Morphology vs. Chemical Composition of Single Ni-doped Hydrosilicate Nanoscroll // *Mater. Lett.* 2016. V. 171. P. 68–71.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.152>
 56. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Nomine A., Ghanbaja J., Belmonte T., Gusarov V.V.* Cations Redistribution Along the Spiral of Ni-doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study // *ChemPhysChem.* 2019. V. 20. № 5. P. 719–726.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201801144>
 57. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Redistribution of Mg and Ni Cations in Crystal Lattice of Conical Nanotube with Chrysotile Structure // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2017. V. 8. № 5. P. 620–627.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627>
 58. *Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 2. С. 215–228.
 59. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 1. С. 99–107.
 60. *Корыткова Э.Н., Семьяшкіна М.П., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Альмяшев В.И., Уголков В.Л.* Синтез и рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$ в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 434–443.
 61. *Skuland T., Maslennikova T., Låg M., Gatina E., Serebryakova M., Trulioff A., Kudryavtsev I., Klebnikova N., Kruchinina I., Schwarze P.E., Refsnes M.* Synthetic Hy-

- drosilicate Nanotubes Induce Low Pro-inflammatory and Cytotoxic Responses Compared to Natural Chrysotile in Lung Cell Cultures // *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 2020. V. 126. № 4. P. 374–388.
<https://doi.org/10.1111/bcpt.13341>
62. *Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO_3 // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
63. *Масленникова Т.П., Котова М.Е., Ломакин М.С., Уголков В.Л.* Роль процесса смешения растворов реагентов в формировании морфологических особенностей нанокристаллических частиц гидроксида и оксида магния // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 6. В печати.
64. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свитенков А.И., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В.* Формирование и эволюция ансамблей наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // *Докл. Академии наук.* 2009. Т. 429. № 2. С. 185–186.
65. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В.* Диффузионно-контролируемый рост системы наносвитков // *Изв. вузов. Физика.* 2010. Т. 53. Спец. вып. 3/2: Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях. С. 201–204.
66. *Krasilin A.A., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Comparative Energy Modeling of Multi-Walled $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ and $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanoscrolls Growth // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121 № 22. P. 12495–12502.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03785>
67. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Energy Model of Radial Growth of a Nanotubular Crystal // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. № 1. P. 55–58.
<https://doi.org/10.1134/s1063785016010247>
68. *Roveri N., Falini G., Foresti E., Fracasso G., Lesci I., Sabatino P.* Geoinspired Synthetic Chrysotile Nanotubes // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. № 11. P. 2711–2725.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0359>
69. *Малков А.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Штыхова А.М., Гусаров В.В.* Влияние термообработки на структурно-химические превращения нанотрубок на основе гидросиликата $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ // *Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82. № 12. С. 1937–1945.