

УДК 544.77.022.524+544.015.2+54.057

## ФОРМИРОВАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НАНОСВИТКОВ СОСТАВА $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$

© 2023 г. М. Е. Кургузкина<sup>1, 2, \*</sup>, Т. П. Масленникова<sup>1, 2</sup>, В. В. Гусаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

\*e-mail: kotovataria715@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 19.10.2023 г.

Исследовано влияние состава исходных нанопластин  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$  на формирование наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях. Определены структура, морфология, размерные параметры и удельная площадь поверхности полученных нанопорошков на основе гидросиликатов  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  со структурой хризотила. Показано определяющее влияние термодинамически обусловленной дегидратации исходного  $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$  при  $x \geq 0.4$  в процессе гидротермальной обработки дисперсии смеси нанопластин гидроксида магния-никеля с частицами силикагеля ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) в водном растворе гидроксида натрия на формирование и структурные характеристики нанопорошков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  с трубчатым строением.

**Ключевые слова:** гидросиликат магния, гидросиликат никеля, наносвитки, хризотил, пекораит

**DOI:** 10.31857/S0002337X23100068, **EDN:** CDNYZD

### ВВЕДЕНИЕ

Получение и исследование нанотубулярных гидросиликатов магния и никеля представляет важную задачу, связанную с разработкой новых функциональных материалов с уникальными свойствами. В частности, была показана перспективность применения гидросиликатных нанотрубок для производства сорбентов [1–9] и катализаторов [10–13], для получения полимер-неорганических нанокомпозитов с повышенными прочностными и термическими характеристиками [14–17], материалов для первапорационного разделения жидкостей [18–21], электродов литий-ионных аккумуляторов [22, 23], композиционных металл-силикатных нанотубулярных частиц в качестве катализаторов [24] и др. Практически полезные свойства материалов на основе гидросиликатов с нанотубулярным строением частиц в большой степени зависят как от их состава, так и от особенностей структуры, морфологических и размерных параметров нанотрубок [25, 26].

В обзоре [27] продемонстрировано значительное влияние химического состава исходных компонентов на условия гидротермального синтеза гид-

росиликатных наносвитков. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу наносвитков со структурой хризотила разного состава, в которых анализируется роль прекурсоров и условий гидротермальной обработки в формировании наночастиц с определенными морфологическими параметрами [27–38], в данной проблематике остается еще много вопросов, требующих решения. Например, представляет интерес изучение влияния пластинчатой морфологии и бруситового типа структуры исходных гидроксидов на формирование наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  со структурой хризотила, у которой один из подслоев, состоящий из магний-никелевых кислородных октаэдров, имеет бруситоподобную структуру, т.е. структуру подобную  $Mg(OH)_2$  [39–44].

Цель настоящей работы заключалась в определении особенностей формирования и морфологических параметров нанотрубок на основе системы  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ , полученных гидротермальной обработкой дисперсии силикагеля и нанопластин  $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$  в водном растворе гидроксида натрия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В отличие от работ, где в качестве реагентов для гидротермального синтеза гидросиликатов в системе  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  использовались смеси оксидов NiO, MgO с  $SiO_2$  и MgO, NiO с  $NiSiO_3$  [29, 30], в данном случае для синтеза нанотрубок  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  ( $x \in [0, 1]$ ) в качестве исходных компонентов были взяты пластинчатые наночастицы гидроксидов состава  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ , полученные методом обратного химического осаждения из водных растворов солей  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (“ч. д. а.”) и  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (“ч. д. а.”) в водном растворе NaOH (“ч. д. а.”). Синтез и характеристика наночастиц гидроксидов подробно описаны в [45].

Полученные гидроксиды смешивались с  $SiO_2 \cdot nH_2O$  (силикагель КСМГ, ГОСТ 3956-76,  $n = 0.73$ ) в водном растворе 0.25–0.38 М NaOH в стехиометрии, отвечающей составу синтезируемых соединений  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ . Исключение составлял образец  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ , который был синтезирован также и по методике [29] с использованием в качестве исходных компонентов гидроксида никеля и безводного метасиликата никеля  $NiSiO_3$  (“ч.”). Чтобы интенсифицировать процесс перемешивания исходных компонентов, их суспензии в водном растворе гидроксида натрия перед гидротермальной обработкой в платиновых ампулах помещали на 15 мин в ультразвуковую ванну. Гидротермальная обработка суспензий осуществлялась в течение 24 ч при температуре 350°C и давлении 70 МПа в соответствии с процедурой, подробно описанной в [28–30]. Синтез гидросиликата никеля из смеси  $Ni(OH)_2 + 2NiSiO_3$ , в соответствии с рекомендацией [29], осуществляли при температуре гидротермальной обработки 400°C, остальные параметры обработки были такими же, как для всех других образцов. Твердофазные продукты промывали и высушивали в термостате при температуре 100°C.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH с приставкой EDX). Предел уверенного определения содержания элементов в образцах зависел от молярной массы элементов: для легкого элемента Mg – около 0.35 ат. %, а для тяжелого Ni – до 0.05 ат. %.

Фазовый состав образцов, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки гидросиликатов  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  определяли по данным рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М,  $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с использованием программного комплекса

PDWin 4.0 с базой порошковых дифракционных данных, основанной на картотеке ICDD PDF-2. Средние значения размеров кристаллитов определяли с использованием рекомендаций [46] по данным об уширении линий рентгеновской дифракции 002 и 004.

Для локального анализа структуры и определения размерных параметров наночастиц гидросиликатов проводилось электронно-микроскопическое исследование с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100-F с ускоряющим напряжением до 200 кВ.

Удельную площадь поверхности образцов гидросиликатных наночастиц определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (четырёхточечный метод БЭТ, газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Элементный анализ.** Данные энергодисперсионного микроанализа рентгеновского спектра показали отсутствие примесей элементов, не значащихся в химической формуле синтезированных гидросиликатов. Соотношение Mg : Ni в наносвитках отличалось от соответствующего соотношения в исходных гидроксидах  $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$  (табл. 1). Это может быть связано как с погрешностью метода анализа, так и с изменением соотношения Mg : Ni в ходе гидротермального синтеза, в частности, из-за различной растворимости компонентов в гидротермальном флюиде и вследствие перераспределения ионов по радиусу наносвитка, возможность чего была показана в [47–49].

**Рентгеновская дифрактометрия.** Данные рентгеновской дифрактометрии показывают, что все образцы, кроме образца 1.0, не содержат других кристаллических фаз, кроме фазы с хризотилоподобной структурой. В образце 1.0 наряду с наносвитками  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  с хризотилоподобной структурой пекорита наблюдаются соединения со структурой никелевого талька, имеющее пластинчатую морфологию, и NiO. Такая ситуация, по-видимому, связана со сложностью формирования свитков с хризотилоподобной структурой, состоящей из бислоев (бруситоподобный слой на основе гидроксида никеля/кремнекислородный слой), из-за небольшой кривизны механически напряженного бислоя [26] и относительно низкой температуры дегидратации  $Ni(OH)_2$  ( $t = 78.2^\circ\text{C}$  – расчет с использованием базы данных и программного обеспечения IVTANTHERMO [50, 51]). Поэтому в дальнейшем при анализе влияния состава наносвитков  $Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  на характеристики нанопорошков в случаях большого содер-

**Таблица 1.** Элементный состав образцов

| Образец | Mg : Ni                           |  |   |
|---------|-----------------------------------|--|---|
|         | в исходном гидроксиде при синтезе | в исходном гидроксиде по данным EDX [26] | в образцах гидросиликатов магния-никеля по данным EDX |
| 0.0     | 1 : 0                             | 1 : 0                                    | 1 : 0   |
| 0.1     | 0.9 : 0.1                         | 0.84 : 0.16                              | 0.99 : 0.01   |
| 0.2     | 0.8 : 0.2                         | 0.69 : 0.31                              | 0.87 : 0.13   |
| 0.3     | 0.7 : 0.3                         | 0.59 : 0.41                              | 0.73 : 0.25   |
| 0.4     | 0.6 : 0.4                         | 0.48 : 0.52                              | 0.55 : 0.45   |
| 0.5     | 0.5 : 0.5                         | 0.39 : 0.61                              | 0.56 : 0.44   |
| 0.6     | 0.4 : 0.6                         | 0.29 : 0.71                              | 0.43 : 0.57   |
| 0.7     | 0.3 : 0.7                         | 0.20 : 0.80                              | 0.27 : 0.73   |
| 0.8     | 0.2 : 0.8                         | 0.13 : 0.87                              | 0.17 : 0.83   |
| 0.9     | 0.1 : 0.9                         | 0.06 : 0.94                              | 0.08 : 0.92   |
| 1.0     | 0 : 1                             | 0 : 1                                    | 0 : 1   |
| +1.0*   | 0 : 1                             | 0 : 1                                    | 0 : 1   |

Примечание. Здесь и далее образцы обозначаются в соответствии с номинальной мольной долей никеля в формульной единице, а во всех зависимостях от состава использованы экспериментальные данные об элементном составе образцов.

\* Образец синтезирован по методике [29].

жания в них никеля использовали в основном образец +1.0 состава  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , полученный по методике [29].

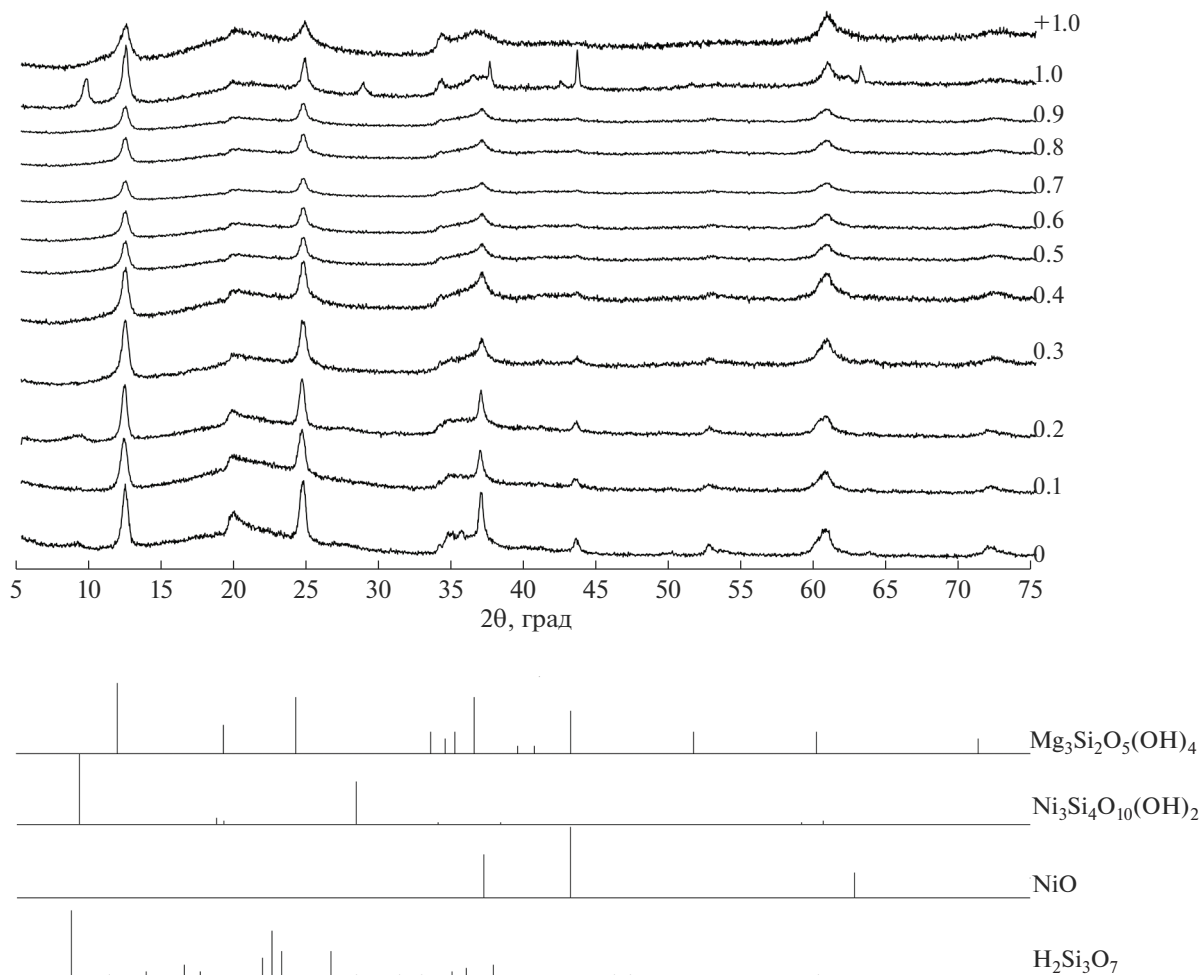
По данным о значениях объема элементарной ячейки образцов, рассчитанных на основе результатов рентгенодифракционного исследования (рис. 1), и их составе (табл. 1) определена рентгеновская плотность магний-никелевых гидросиликатных наносвитков ( $\rho$ ). Полученные результаты показывают, что зависимость рентгеновской плотности от содержания никеля в наносвитках  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с высокой степенью точности может быть аппроксимирована линейной зависимостью:  $\rho(x) = 2.5166 + 1.0568x$  ( $R^2 = 0.99$ ) (рис. 2, сплошная прямая).

Близость зависимости  $\rho(x)$  к линейной связана с тем, что если молярная масса  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с увеличением  $x$  в диапазоне от 0 до 1 возрастает почти на 30%, то объем элементарной ячейки соединения переменного состава почти не зависит от  $x$ , т.е. остается приблизительно постоянным, уменьшаясь всего на 3–4%.

С повышением содержания никеля в образцах наблюдается некоторое уширение пиков на дифрактограммах (рис. 1), что может быть связано как с уменьшением размеров кристаллитов, так и с неравномерным распределением магния и никеля по толщине наносвитка [47–49]. Средние

значения размеров кристаллитов наносвитков, рассчитанные по рефлексам 002 и 004, представлены в табл. 2.

**Электронно-микроскопическое исследование.** Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что в большинстве случаев синтезированные образцы представлены многослойными трубками с полым внутренним каналом. Геометрические размеры нанотрубок приведены в табл. 2. Следует отметить, что толщина наносвитков в пределах погрешности методов определения не превышает толщины кристаллитов. Таким образом, можно заключить, что при формировании наносвитков  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  сохраняется трансляционная периодичность кристаллической структуры в радиальном направлении. Отметим, что средневзвешенные значения данных величин зависели от количества исследуемых частиц, их состава и их морфологии. Было выявлено следующее: гидросиликаты с повышенным содержанием магния ( $x \leq 0.4$ ) при одинаковых условиях гидротермальной обработки формируются в виде частиц с одинаковой морфологией – многослойных нанотрубок со слабо варьирующимися значениями внутреннего и внешнего диаметров (рис. 3а–3в). С повышением содержания никеля в образце значительно увеличивается количество частиц в виде полых конусов, высота которых не более 200 нм, частиц типа “конус в кону-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (идентификация фазы с хризотилоподобной структурой по данным JCPDC 43-662  $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ ; со структурой никелевого талька – JCPDC 11-98  $(\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ ; со структурой бунзениита – JCPDC 22-1189  $(\text{NiO})$ ; со структурой силиката водорода – JCPDC 31-579  $(\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7)$ ).

се”, небольших не полностью свернувшихся частиц, длина которых до 100 нм, и маленьких частиц, в длину не превышающих 40 нм, морфологию и размеры которых сложно определить (рис. 3г–3з). В связи с таким характером продуктов синтеза в образцах с большим содержанием никеля статистический анализ распределения цилиндрических наносвитков по размерам нельзя считать характеризующим все морфологическое разнообразие частиц этих образцов.

Следует отметить и уменьшение статистической достоверности данных о размерных параметрах цилиндрических наносвитков с увеличением в них содержания никеля из-за уменьшения доли цилиндрических наносвитков на микрофотографиях: например, для образца 0.6 количество частиц ( $N$ ) составило 152 шт., а для образца 0.3 – 1150 шт. Возможно, именно одна из этих причин

является определяющей, по которой для образцов  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с  $x > 0.44–0.45$  плохо выражена корреляция между средними значениями толщины кристаллитов и толщины частиц, рассчитанной по данным ПЭМ (табл. 2). При меньшем увеличении на большинстве микроснимков видны нанотрубки, превышающие в длину 1000 нм, что связано с ограниченной областью съемки ПЭМ. Поэтому имеется существенная неопределенность в значениях длины нанотрубок ( $L$ ).

**Удельная площадь поверхности.** Данные по удельной площади поверхности образцов, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота  $S_{\text{БЭТ}}$ , показывают ее систематическое увеличение с ростом содержания никеля в образцах (табл. 3). Учитывая, что плотность наносвитков растет почти на 30%, как было показано выше, при

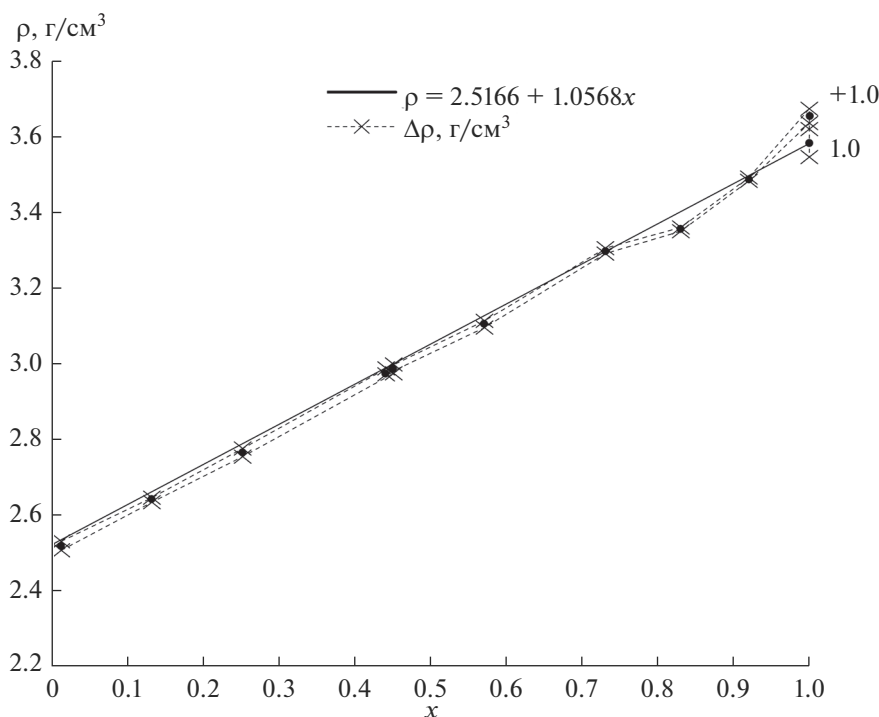


Рис. 2. Зависимости рентгеновской плотности  $\rho$  от содержания Ni в гидросиликатах  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ .

увеличении  $x$  от 0 до 1 в  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ , такое существенное увеличение удельной площади поверхности можно было бы связать со значительным уменьшением размеров частиц. Вместе с тем, хотя и наблюдается некоторое уменьшение размеров цилиндрических наносвитков с повышением в них доли никеля (табл. 2), расчет удельной площади поверхности, проведенный по геометрическим характеристикам этих наносвитков  $S_{расч}$ , не позволяет объяснить значительное и резкое увеличение  $S_{БЭТ}$  по сравнению с  $S_{расч}$  начиная с образца 0.4. Для расчета удельной площади поверхности наносвитков было сделано допущение о форме нанотубулярных частиц. Наночастицы были представлены полыми цилиндрами, таким образом, значения  $S_{расч}$  были рассчитаны по формуле

$$S_{расч} = 1000 \left( \frac{4}{\rho(D_q - d_q)} + \frac{2}{\rho L_q} \right), \quad (1)$$

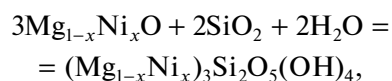
где  $\rho$  – рентгеновская плотность магний-никелевых частиц,  $г/м^3$ ;  $D_q$  – внешний диаметр частицы нанотубулярной морфологии,  $нм$ ;  $d_q$  – внутренний диаметр частицы,  $нм$ ;  $L_q$  – длина частицы,  $нм$ .

Объяснением рассматриваемого эффекта может быть указанный ранее при анализе данных ПЭМ факт резкого увеличения доли нецилин-

дрических наносвитков, формирующихся при синтезе  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  начиная с  $x \approx 0.4$ .

Кроме того, при сравнении значений  $S_{БЭТ}$  и  $S_{расч}$  (табл. 3) надо принять во внимание, что в расчете удельной площади поверхности использовались данные о длине, внешнем и внутреннем диаметрах только тех нанотрубок, размеры которых можно было измерить с необходимой точностью.

Резкое изменение морфологических характеристик частиц начиная с  $x \approx 0.4$  может быть связано с тем, что при  $x \geq 0.4$  твердый раствор  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ , как следует из термодинамических расчетов (использована база данных и программное обеспечение IVTANTHERMO [50, 51]), становится термодинамически неустойчивым и распадается с образованием оксидной фазы переменного состава  $Mg_{1-x}Ni_xO$ . Оксидные частицы при этом, как было показано в [45], также имеют пластинчатую морфологию, но синтез из них гидросиликатных наносвитков осложнен необходимостью гидратации реагентов:



в отличие от синтеза из гидроксида  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ . Это уменьшает величину движущей силы ( $\Delta G_{реакции}$ ) образования фазы переменного состава  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  из оксидных прекурсо-

**Таблица 2.** Средние значения размеров (нм) кристаллитов и частиц гидросиликатных наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  и нанопластин гидроксидов  $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$ 

| Образец | $h_{кр}$   | $L_{ч}$   | $D_{ч}$ | $d_{ч}$ | $h_{ч}^*$   | $h_{кр}$   | $D_{кр}$  | $h_{ч}$       | $D_{ч}$     |  |
|---------|--|---|---------|---------|-------------|--|---|---------------|-------------|--|
|         | рассчитано по данным об уширении линий рентгеновской дифракции | рассчитано по гистограммам распределения цилиндрических наносвитков по размерам |         |         |             | рассчитано по данным об уширении линий рентгеновской дифракции | рассчитано по гистограммам распределения округлых пластин по размерам |               |             |  |
|         | $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$                                |   |         |         |             | $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$ [45]                                    |   |               |             |  |
| 0.0     | $22.1 \pm 0.5$   | 484   | 58      | 13      | $23 \pm 8$  | 11   | 52  | $7.0 \pm 1.0$ | $55 \pm 9$  |  |
| 0.1     | $20.4 \pm 0.6$   | 433   | 44      | 8       | $18 \pm 6$  | 8  | 56  | —             | —           |  |
| 0.2     | $24.6 \pm 0.4$   | —   | —       | —       | —           | 7  | 55  | $7.7 \pm 1.6$ | $61 \pm 15$ |  |
| 0.3     | $17.7 \pm 0.5$   | 507   | 49      | 9       | $20 \pm 12$ | 8  | 56  | —             | —           |  |
| 0.4     | $16.9 \pm 0.5$   | 431   | 48      | 8       | $20 \pm 8$  | —  | 54  | —             | —           |  |
| 0.5     | $19.9 \pm 0.4$   | 504   | 52      | 10      | $21 \pm 10$ | —  | 55  | $4.2 \pm 1.3$ | $47 \pm 24$ |  |
| 0.6     | $18.6 \pm 0.7$   | 321   | 37      | 10      | $14 \pm 8$  | —  | 54  | $4.3 \pm 1.1$ | $49 \pm 16$ |  |
| 0.7     | $26.5 \pm 0.5$   | 131   | 24      | 9       | $8 \pm 2$   | —  | 52  | $4.0 \pm 1.1$ | $46 \pm 16$ |  |
| 0.8     | $19.8 \pm 0.5$   | —   | —       | —       | —           | —  | 53  | —             | —           |  |
| 0.9     | $21.4 \pm 0.5$   | 143   | 26      | 10      | $8 \pm 2$   | —  | 51  | $4.9 \pm 1.2$ | $45 \pm 13$ |  |
| 1.0     | $17.5 \pm 0.4$   | —   | —       | —       | —           | —  | 47  | $4.7 \pm 1.0$ | $49 \pm 16$ |  |
| +1.0    | $8.4 \pm 0.3$  | 141   | 26      | 11      | $8 \pm 3$   | —  | 47  | $4.7 \pm 1.0$ | $49 \pm 16$ |  |

Примечание. Среднее значение  $h_{ч}$  рассчитано по выражению:  $h_{ч} = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N (D_i - d_i)/2}{N}$ , где  $D_i$  и  $d_i$  – наружный и внутренний диаметры анализируемых свитков,  $N$  – число анализируемых свитков ( $N \geq 150$ );  $L_{ч}$  – длина частицы.

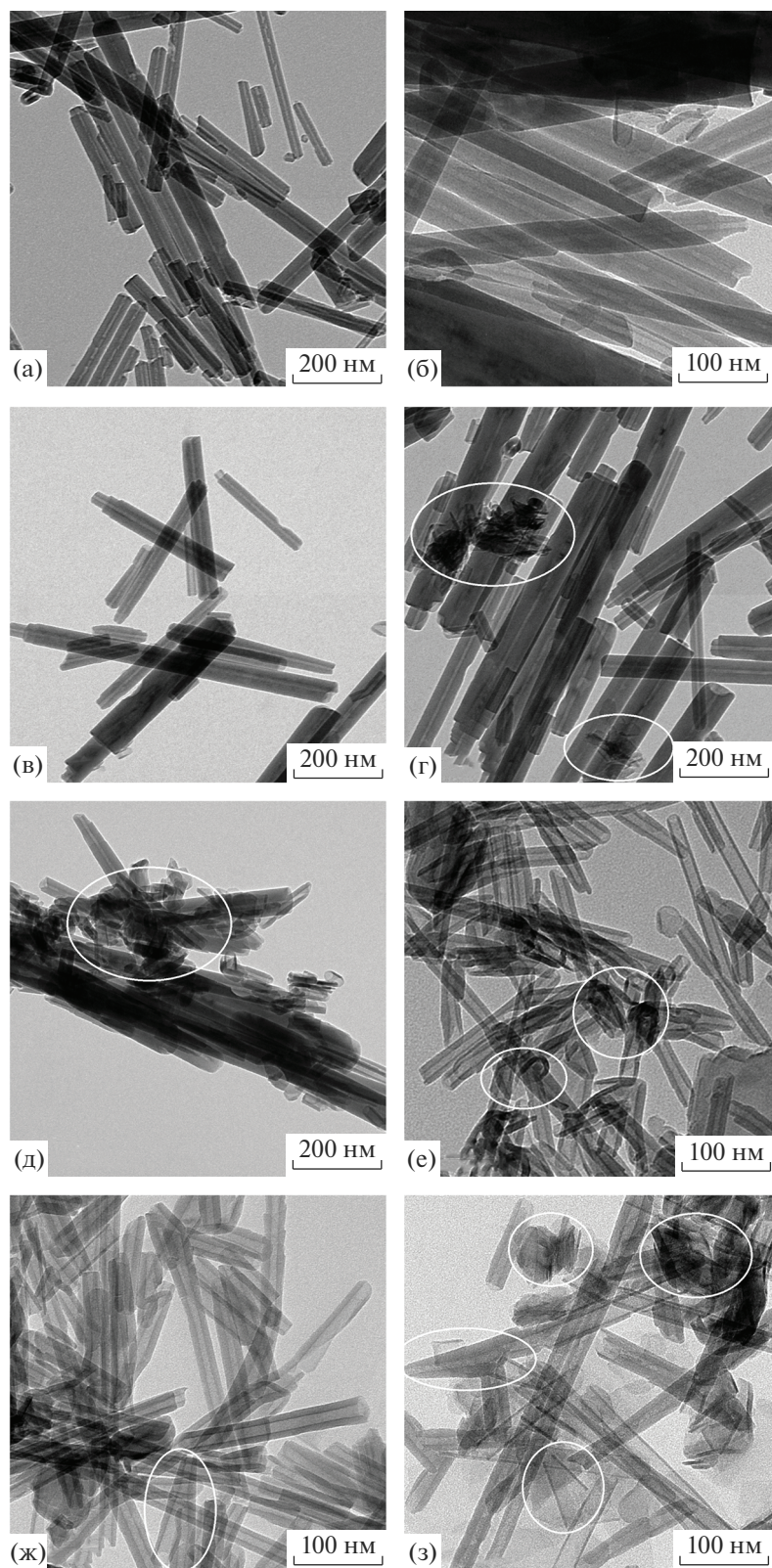
ров по сравнению со случаем, когда эта фаза формировалась из гидроксидов. Дополнительным, кинетическим, затруднением формирования  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  из  $Mg_{1-x}Ni_xO$  по сравнению с  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$  при  $x \geq 0.4$  является то,

что реакция гидратации оксидного твердого раствора, формирующая бруситоподобный слой в наносвитках  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  со слоистой хризотиловой структурой, сопряжена с реакцией, термодинамически возможной только при одновременном взаимодействии оксидного твердого раствора с диоксидом кремния.

**Таблица 3.** Удельная площадь поверхности образцов  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ 

| $x$  | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | $S_{расч}, м^2/г$ |
|------|------------------|-------------------|
| 0.0  | $56 \pm 1$       | $35 \pm 18$       |
| 0.1  | $46 \pm 1$       | $54 \pm 23$       |
| 0.2  | $52 \pm 1$       | —                 |
| 0.3  | $64 \pm 1$       | $52 \pm 26$       |
| 0.4  | $76 \pm 2$       | $45 \pm 23$       |
| 0.5  | $78 \pm 2$       | $44 \pm 24$       |
| 0.6  | $86 \pm 2$       | $63 \pm 25$       |
| 0.7  | $95 \pm 2$       | $94 \pm 24$       |
| 0.8  | $94 \pm 1$       | —                 |
| 0.9  | $170 \pm 3$      | $81 \pm 18$       |
| +1.0 | $107 \pm 3$      | $85 \pm 26$       |

Перечисленные причины и являются, по-видимому, решающими в замедлении формирования наносвитков при  $x \geq 0.4$  по сравнению с их образованием из гидроксидных прекурсоров  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$  ( $x \leq 0.4$ ). Следует отметить, что указанные причины, приводящие к изменению механизма реакции образования наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  со структурой хризотила при  $x \approx 0.4$  и отражающиеся на характере морфологии частиц продуктов реакции, определяют, по-видимому, и заметные отличия в экспериментально определенных значениях плотности наносвитков от линейной зависимости  $\rho(x)$ , а также резкие различия между значениями толщины кристаллитов и толщины стенок наносвитков при  $x \geq 0.4$ .



**Рис. 3.** Микроснимки образцов гидросиликатных наночастиц: 0.1 (а), 0.3 (б), 0.4 (в), 0.5 (г), 0.6 (д), 0.7 (е), 0.9 (ж), +1.0 (з) (выделены области с частицами конической формы, маленькими и не полностью свернувшимися частицами).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при формировании нанопорошков на основе наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  гидротермальной обработкой исходной смеси силикагеля  $SiO_2 \cdot nH_2O$  с пластинчатыми наночастицами  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$  наблюдается смена механизма фазообразования при  $x \approx 0.4$ , связанная с термодинамически обусловленной дегидратацией исходного твердого раствора гидроксидов при  $x \geq 0.4$  с образованием оксидного прекурсора  $Mg_{1-x}Ni_xO$ , что существенно затрудняет формирование гидросиликатных частиц с морфологией наносвитков.

Изменение механизма реакции приводит к ее замедлению при  $x \geq 0.4$  и, как следствие, к появлению в продуктах реакции наносвитков с нецилиндрической морфологией и резким изменением размерных параметров наночастиц. Подобные изменения в свою очередь определяют заметные различия в зависимости плотности нанопорошков на основе наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  от состава и в экспериментально определенных и рассчитанных значениях удельной площади поверхности наносвитков при  $x > 0.4$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## БЛАГОДАРНОСТЬ

ПЭМ-исследования выполнены 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. Zhuang Y., Yang Y., Xiang G., Wang X. Magnesium Silicate Hollow Nanostructures as Highly Efficient Adsorbents for Toxic Metal Ions // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. № 24. P. 10441–10445. <https://doi.org/10.1021/jp9014756>
2. Tripathi S., Roy A., Nair S., Durani S., Bose R. Removal of U(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Synthesized Silica and Zinc Silicate Nanotubes: Equilibrium and Kinetic Aspects with Application to Real Samples // *Environ. Nanotechnol., Monitoring Management.* 2018. V. 10. P. 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.003>
3. Cao C.-Y., Wei F., Qu J., Song W.-G. Programmed Synthesis of Magnetic Magnesium Silicate Nanotubes with High Adsorption Capacities for Lead and Cadmium Ions // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 5. P. 1558–1562. <https://doi.org/10.1002/chem.201203986>
4. Qu J., Li W., Cao C.-Y., Yin X.-J., Zhao L., Bai J., Qin Z., Song W.-G. Metal Silicate Nanotubes with Nanostructured Walls as Superb Adsorbents for Uranyl Ions and Lead Ions in Water // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 33. P. 17222–17226. <https://doi.org/10.1039/c2jm33178k>
5. Sun X., Liu X., Yang B., Xu L., Yu S. Functionalized Chrysotile Nanotubes with Mercapto Groups and Their Pb(II) and Cd(II) Adsorption Properties in Aqueous Solution // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 208. P. 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.060>
6. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. Сорбция ионов свинца (II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 323–330.
7. Cheng L., Yu S., Zha C., Yao Y., Pan X. Removal of Simulated Radionuclide Ce(III) from Aqueous Solution by As-Synthesized Chrysotile Nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 213. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.083>
8. 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>
9. Olson B.G., Decker J.J., Nazarenko S., Yudin V.E., Otaigbe J.U., Korytkova E.N., Gusarov V.V. Aggregation of Synthetic Chrysotile Nanotubes in the Bulk and in Solution Probed by Nitrogen Adsorption and Viscosity Measurements // *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. № 33. P. 12943–12950. <https://doi.org/10.1021/jp801522q>
10. 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>
11. Liu Q., Peng H., Tian X., Guo J. Synthesis of Chrysotile Based Nanocomposites for Tuning Band Gap and Photocatalytic Property // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 199. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105885>
12. Teixeira A.P.C., Santos E.M., Vieira A.F.P., Lago R.M. Use of Chrysotile to Produce Highly Dispersed K-Doped MgO Catalyst for Biodiesel Synthesis // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 232. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.065>
13. Lopez-Salinas E., Toledo-Antonio J.A., Manriquez M.E., Sanchez-Cantu M., Cruz Ramos I., Hernandez-Cortez J.G. Synthesis and Catalytic Activity of Chrysotile-Type Magnesium Silicate Nanotubes Using Various Silicate Sources // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 274. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.041>
14. Везенцев А.И., Макридина О.И., Смоликов А.А. Защитно-декоративная жидкостеклянная композиция для кровельных хризотил-цементных изделий // *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2010. Т. 1. С. 47–50.

15. Ястребинский Р.Н. Нанодисперсный хризотило-вый наполнитель для термостойких радиационно-защитных композитов // Междун. науч.-исслед. журн. 2016. Т. 8. № 50. С. 123–129. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.50.180>
16. Nabaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M. Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation // J. Inorg. Organomet. Polym. 2006. V. 16. № 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9038-7>
17. Schwanke A.J., Lopes C.W., Pergher S.B.C. Synthesis of Mesoporous Material from Chrysotile-Derived Silica // Mater. Sci. 2013. V. 4. № 8. P. 68–72. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.48a009>
18. Gubanova G., Kononova S., Bronnikov S., Romashkova K., Sukhanova T., Korytkova E., Timpu D., Cristea M., Harabagiu V. Nanocomposites Based on Aromatic Polyamide-Imide and Magnesium Hydrosilicate Nanotubes // J. Macromol. Sci., Phys. 2014. V. 53. № 4. P. 555–567. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.847399>
19. Губанова Г.Н., Кононова С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е., Григорьев А.И., Ромашкова К.А., Светличный В.М., Кorytkova Э.Н., Кристи М., Тимпу Д., Харабаджу В. Структура, морфология и теплофизические свойства нанокомпозитов на основе полиамидоимида и гидросиликатных нанотрубок // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 12. С. 2048–2055.
20. Kononova S.V., Gubanova G.N., Korytkova E.N., Sapegin D.A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytel P. Polymer Nanocomposite Membranes // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 7. P. 1–42. <https://doi.org/10.3390/app8071181>
21. Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V. New Polyimide Nanocomposites Based on Silicate Type Nanotubes: Dispersion, Processing and Properties // Polymer. V. 48. № 5. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.012>
22. Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X. Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Multi-Walled Nanotubes with Tunable Magnetic Properties and Their Application as Anode Materials for Lithium Batteries // Nano Res. 2011. V. 4. № 9. P. 882–890. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0144-7>
23. Храпова Е.К., Ежов И.С., Румянцев А.М., Жданов В.В., Красилин А.А. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1317–1327. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012009X>
24. Krasilin A.A., Vodalyov I.S., Malkov A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P., Malygin A.A. On an Adsorption/Photocatalytic Performance of Nanotubular Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2018. V. 9. № 3. P. 410–416. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416>
25. Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Котова М.Е., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1192–1201. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110112>
26. Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications // Crystals. 2020. V. 10. № 8. P. 1–41. <https://doi.org/10.3390/cryst10080654>
27. Кorytkova Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg,Fe,Co,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69–78.
28. Кorytkova Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Формирование нанотрубок состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
29. Кorytkova 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. 1099–1105.
30. Кorytkova Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>–Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при повышенных температурах и давлениях // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 849–855.
31. Кorytkova Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> на затравках в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 215–228.
32. Красилин А.А., Альяшьева О.В., Гусаров В.В. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1222–1226.
33. Масленникова Т.П., Кorytkova Э.Н. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 99–107.
34. 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>
35. White R.D., Bavykin D.V., Walsh F.C. Morphological Control of Synthetic Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Nanotubes in an Alkaline Hydrothermal Environment // J. Mater. Chem. 2013. V. 1. № 3. P. 548–556. <https://doi.org/10.1039/C2TA00257D>
36. Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriack R., Findling N., Toche F. Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>/NaOH Medium at 90 to 300°C // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 17. P. 5417–5424. <https://doi.org/10.1002/chem.201204105>
37. McDonald A., Scott B., Villemure G. Hydrothermal Preparation of Nanotubular Particles of a 1 : 1 Nickel Phyllosilicate // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 120. № 3. P. 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.013>

38. *Alvarez-Ramírez F., Toledo-Antonio J.A., Angeles-Chavez C.* Complete Structural Characterization of  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  Nanotubes: Theoretical and Experimental Comparison // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115. № 23. P. 11442–11446. <https://doi.org/10.1021/jp201941x>
39. *Whittaker E.J.W.* The Structure of Chrysotile // *Acta Crystallogr.* 1953. V. 6. P. 747–748. <https://doi.org/10.1107/S0365110X53002118>
40. *Yada K.* Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High Resolution Electron Microscopy // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1971. V. 27. P. 659–664. <https://doi.org/10.1107/S0567739471001402>
41. *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>
42. *Sprynsky M., NiedojadŁo J., Buszewski B.* Structural Features of Natural and Acids Modified Chrysotile Nanotubes // *J. Phys. Chem. Solids.* 2011. V. 72. № 9. P. 1015–1026. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.05.013>
43. *Skinner H.C.W., Ross M., Frondel C.* Asbestos and other Fibrous Minerals. Mineralogy, Crystal Chemistry and Health Effects. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1988. 222 p.
44. *Везенцев А.И., Горшков А.И., Смоликов А.А., Бахтин А.И., Диков Ю.П.* Синтез минералов ряда хризотил – пекораит // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1991. Т. 8. С. 146–152.
45. *Kotova M.E., Maslennikova T.P., Ugol'kov V.L., Gusarov V.V.* Formation, Structure, Composition in the Dispersed State, and Behavior of Nanoparticles Heated in the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $\text{Ni}(\text{OH})_2$  System // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13. № 5. P. 514–524. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-5-514-524>
46. *Levin A., Khrapova E., Kozlov D., Krasilin A., Gusarov V.* Structure Refinement, Microstrains and Crystallite Sizes of Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscroll Powders // *J. Appl. Crystallogr.* 2022. V. 55. P. 484–502. <https://doi.org/10.1107/S1600576722003594>
47. *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. 86–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.152>
48. *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/10.17586/22208054201785620627>
49. *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>
50. *Iorish V.S., Belov G.V.* IVTANTHERMO/WIN – Database and Software for High Temperature Chemical Processes Modeling // 9th Int. Conf. on High Temperature Materials Chemistry. Penn State University, 1997. P. 42.
51. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* The IVTANTHERMO-Online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012120. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012120>