

© Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Пивоварова Л. Н.,  
Дроздова И. А., Гусаров В. В.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2*

Изучены процессы формирования нанотрубок гидросиликата магния  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  со структурой хризотила. Установлено, что в зависимости от исходного состояния реагентов, состава гидротермального раствора и температуры процесс формирования нанотрубок гидросиликата магния  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  происходит по различному механизму. Показано, что скорость формирования нанотрубок определяется устойчивостью промежуточных соединений, химическим составом реакционной среды и температурой синтеза.

**Введение.** Синтез, изучение структуры и свойств углеродных, а в последние годы и неорганических нанотрубок — новое направление в науке о материалах [1, 2]. Активное развитие этого направления связано с необычными физико-химическими, электрофизическими, механическими и другими свойствами веществ с нанотрубчатой структурой [3].

Перспективными объектами в этом плане являются слоистые гидросиликаты магния, и особенно аналог природного хризотила — гидросиликат магния  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , имеющий трубчатое строение. Известно большое количество работ по синтезу гидросиликатов со структурой хризотила [4—8], но основная их масса ориентирована на синтез длиноволокнистого материала.

Ранее нами были определены условия образования нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  различного строения и показано, что характер и интенсивность процесса образования нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  зависят как от типа и соотношения исходных соединений, так и от состава реакционной среды и параметров гидротермальной обработки, главными из которых являются температура и продолжительность процесса [9]. Было установлено, что наиболее благоприятными условиями для синтеза однородного по структурным параметрам продукта — нанотрубчатого гидросиликата магния —  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , являются температура 300—400 °С, давление 70—100 МПа, продолжительность обработки 1—2 сут, концентрация NaOH в гидротермальном растворе от 1 до 1.5 мас. %. Оптимальное соотношение оксидов магния и кремния в исходных смесях составляет 1.5.

Настоящая работа посвящена изучению процесса образования нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  и определению механизма его формирования в гидротермальных условиях.

**Экспериментальная часть.** Для установления общих тенденций процесса образования нанотрубчатых гидросиликатов в водных растворах при повышенных тем-



пературах и давлениях в качестве исходных компонентов использовались смеси оксидов магния и кремния, а также силикаты и гидросиликаты магния различного состава и структуры, в частности  $\text{MgSiO}_3$ , обладающий цепочечной структурой (энстатит), и  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , имеющий слоистую структуру (талек). Для создания стехиометрии  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  к вышеперечисленным компонентам добавляли оксид магния. Исходные соединения подвергали гидротермальной обработке в дистиллированной воде и водных растворах  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0.5—5 мас. % при температурах 100—450 °С и давлениях 30—100 МПа продолжительностью от 0.5 ч до 5 сут.

Исходные смеси в платиновых ампулах помещали в автоклавы из нержавеющей стали. Автоклавы нагревали в печи до заданной температуры, после изотермической выдержки печь отключали, автоклавы остывали вместе с печью. Продукты гидротермальной обработки отмывали до нейтральной реакции, высушивали и подвергали комплексному физико-химическому исследованию.

Структурное состояние образцов контролировали рентгенофазовым методом. Дифрактограммы образцов снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Относительная погрешность количественного рентгенофазового анализа, проводившегося по данным о величине интегральных интенсивностей дифракционных линий, не превышала 30 %.

Форму и размеры нанотрубок определяли с использованием метода электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125 с  $U_{\text{уск}} = 75$  кВ).

Кинетические кривые строили на основании данных рентгенофазового анализа (относительное содержание нанотрубчатого  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  определяли по интенсивностям его дифракционных максимумов, свободных от наложения линий других соединений) и корректировали количественными измерениями с использованием оптической микроскопии (микроскоп МИН-8).

**Результаты и их обсуждение.** Изучение процесса образования нанотрубок состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  в гидротермальных условиях показало, что в зависимости от исходного состояния реагентов, состава гидротермальных растворов и температуры процесс формирования нанотрубок происходит по различному механизму и с различной скоростью. Схематически процесс преобразования трех исследованных исходных компонентов при постепенном повышении температуры гидротермальной обработки изображен на рис. 1.

Обработка компонентов смеси I ( $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ ) как водой, так и водными растворами  $\text{NaOH}$  при температуре 100—150 °С и давлении  $P = 70$ —100 МПа приводит к гидратации оксида магния с образованием брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . При повышении температуры увеличивается растворимость  $\text{SiO}_2$ , что активирует его взаимодействие с бруситом, приводящее сначала к формированию пластинчатого гидросиликата магния  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  в щелочных растворах уже при 200 °С, а в воде при 250—300 °С. Дальнейшее повышение температуры вызывает перекристаллизацию пластинчатой разновидности  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  в нанотрубчатую.

Более сложный путь образования нанотрубок хризотила характерен для исходной смеси II на основе метасиликата магния и оксида магния. При низких температурах гидротермальной обработки смеси II как в воде, так и в водных растворах  $\text{NaOH}$  происходит только гидратация оксида магния с образованием брусита. При температуре 250 °С и давлении  $P = 70$ —100 МПа  $\text{MgSiO}_3$  гидратируется при одновременном переходе части ионов магния в раствор, в результате чего цепочечная структура энстатита перестраивается и образуются слоистые гидросиликаты магния: талек ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) при гидротермальной обработке смеси II в воде и монтмориллонит ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) при гидротермальной обработке смеси II в растворах  $\text{NaOH}$ . При дальнейшем повышении температуры гидротермальной обработки эти фазы трансформируются в нанотрубчатый хризотил.





Таким образом, формирование нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях независимо от состава и структуры исходных реагентов протекает через стадию образования соединений со слоистой структурой, которые, по-видимому, являются зародышеобразующими центрами для формирования этого процесса.

Кинетические исследования процесса образования нанотрубчатого хризотила в изученных системах проведены при температуре 350 °С и давлении 70 МПа в 1 %-х растворах NaOH. Как следует из анализа данных, приведенных на рис. 2, кинетические кривые для смесей I, II и III имеют различный характер.

Особенно отличается кинетика образования нанотрубок из исходной смеси II. В этом случае наблюдается значительный по величине индукционный период, после которого фиксируется быстрое образование нанотрубчатого хризотила. Наличие продолжительного индукционного периода связано, по-видимому, с устойчивостью структуры энстатита и необходимостью ее существенной структурной перестройки при переходе от цепочечной к слоистой структуре образующегося соединения. Повышенная скорость образования нанотрубок после индукционного периода по сравнению с исходными смесями I и III может быть связана, во-первых, с малыми размерами частиц образовавшихся промежуточных слоистых соединений с пластинчатой морфологией, обеспечивающими быструю трансформацию их в нанотрубчатый  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , во-вторых, с возможной повышенной концентрацией магния и кремния в гидротермальном растворе, обусловленной относительно замедленной трансформацией  $MgSiO_3$  в слоистые соединения.

Проведенное кинетическое исследование показывает, что при температуре 350 °С и давлении 70—100 МПа гидротермальной обработки в 1 %-х растворах NaOH с точки зрения скорости образования нанотрубчатого хризотила выгодно использовать смесь I на основе оксидов магния и кремния. Однако в более щелочных средах (2—5 мас. % NaOH) обнаружено резкое повышение скорости процесса образования нанотрубок из исходных смесей II и особенно III, что делает их весьма перспективными для синтеза нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ .

Таким образом, кинетические исследования показали, что скорость формирования нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  (рис. 2) определяется скоростью образования про-

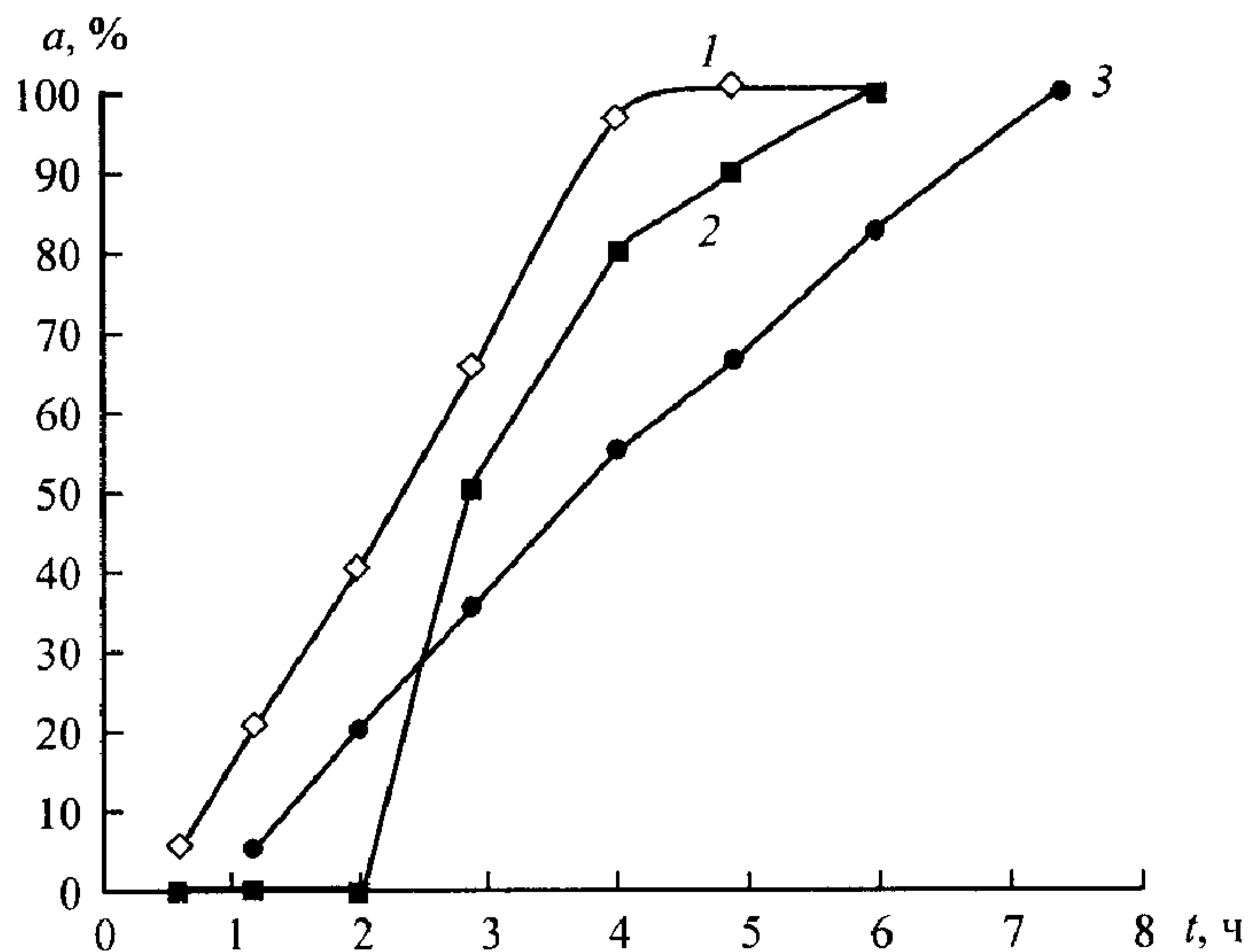


Рис. 2. Кинетика кристаллизации нанотрубчатого  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в 1 %-х растворах NaOH при температуре 350 °С и давлении 70 МПа из смесей  $MgO + SiO_2$  (1),  $MgSiO_3 + MgO$  (2) и  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + MgO$  (3).

α — степень превращения, %.



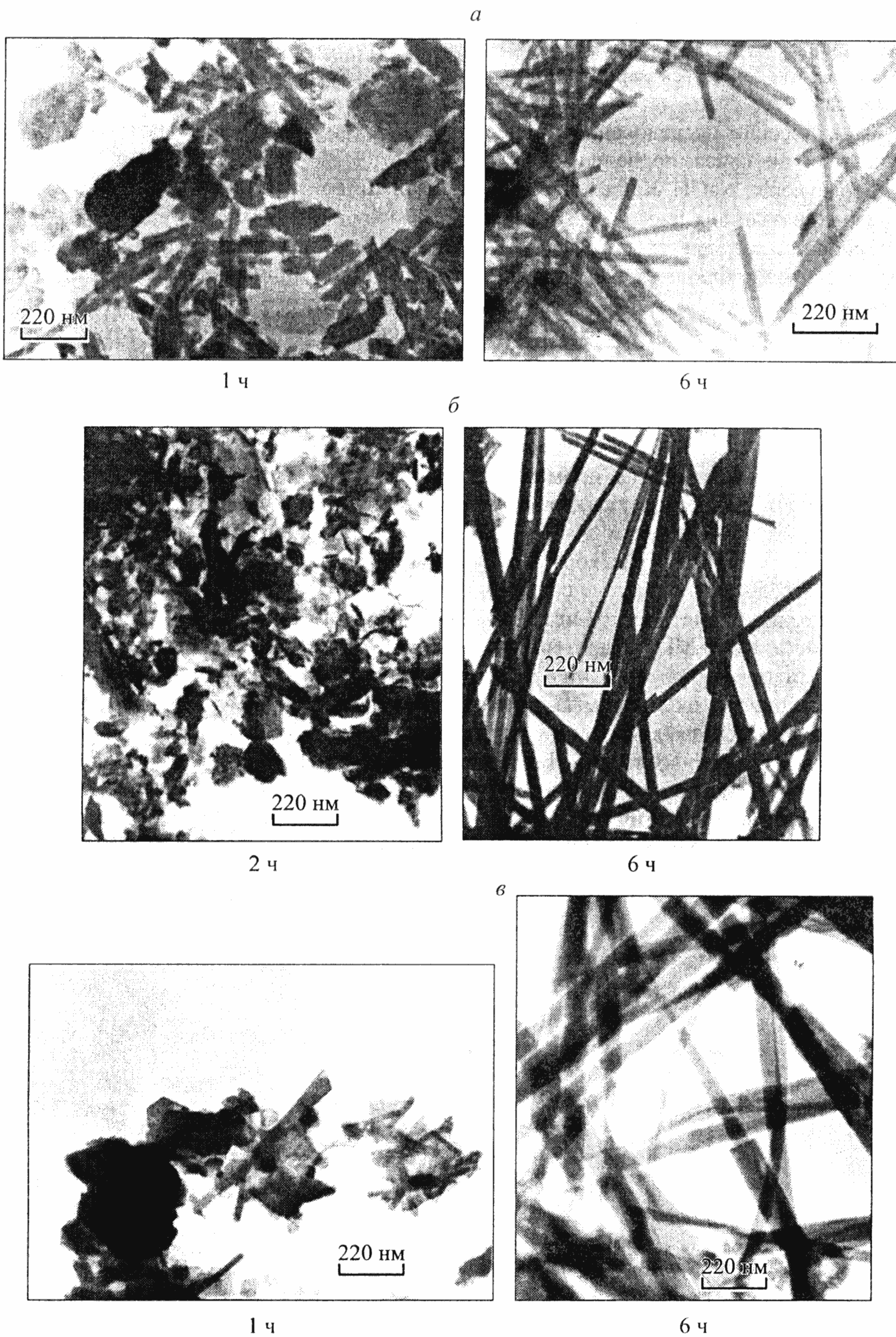


Рис. 3. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки в 1 %-х растворах NaOH при температуре 350 °С и давлении 70 МПа из смесей I (а), II (б) и III (в).

Время обработки указано под рисунком.



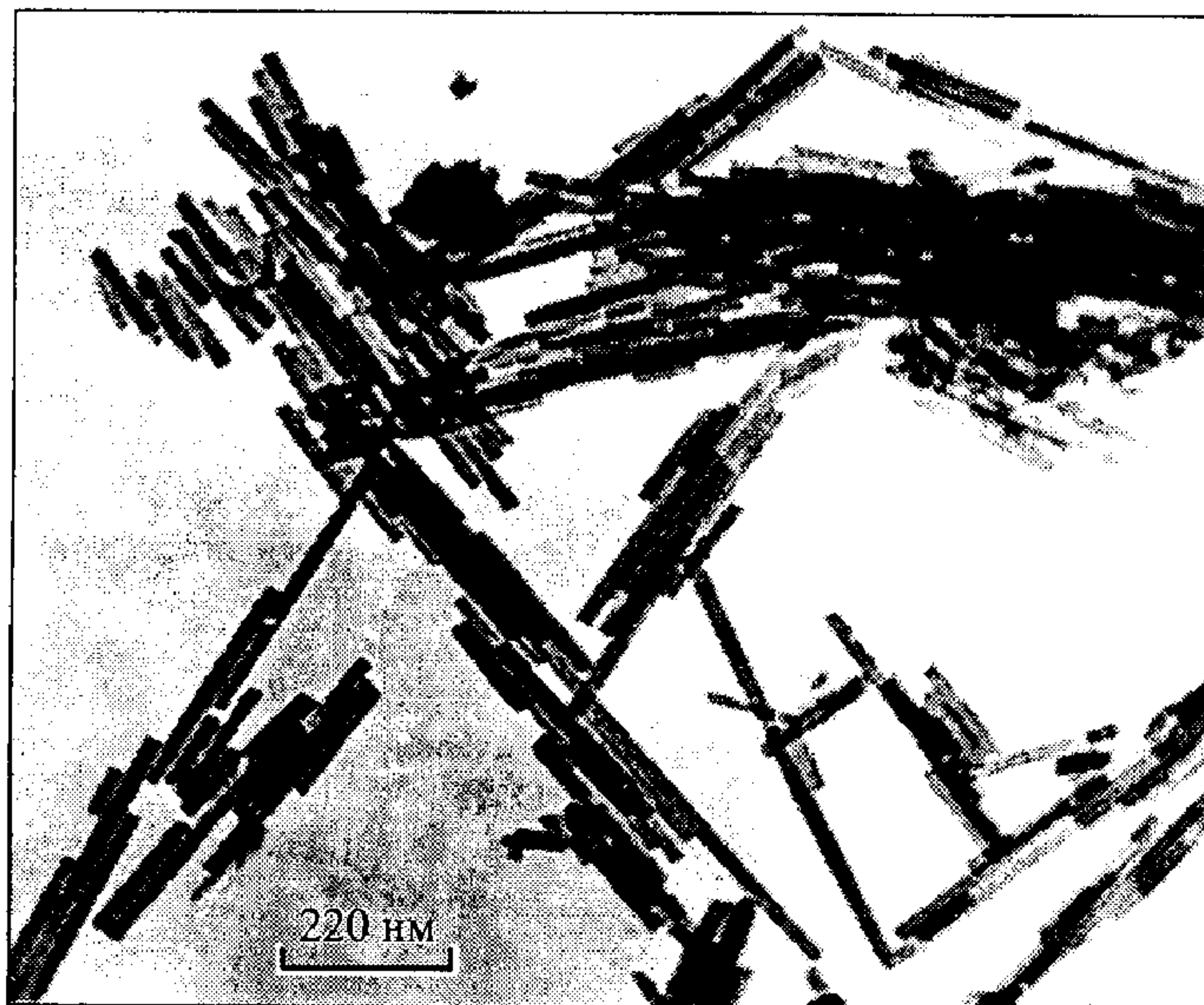


Рис. 4. Микрофотография структурно-однородных нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  с постоянной величиной наружного диаметра.

межуточных соединений, их устойчивостью, а также химическим составом реакционной среды и температурой синтеза.

Электронно-микроскопическими исследованиями прослежена структурно-морфологическая трансформация веществ в изученных системах при их гидротермальной обработке при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $70\text{ МПа}$  в течение различного времени (рис. 3). В первые  $0.5\text{—}1$  ч обработки отмечено зарождение преимущественно пластинчатых кристаллов и лишь в очень незначительном количестве нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Увеличение продолжительности гидротермальной обработки до  $2$  ч, а смеси II до  $4$  ч приводит к массовому образованию нанотрубчатого хризотила, характеризующегося дефектными формами трубчатого строения: «цилиндр в цилиндре», «конус в конусе», «муфтами» с переменной величиной наружного диаметра трубок от  $20$  до  $80\text{ нм}$ . После  $6$  ч гидротермальной обработки прекурсоров наблюдается образование более структурно-однородных форм, а процент дефектных трубок резко уменьшается. В оптимальных условиях после  $1\text{—}2$  сут гидротермальной обработки формируются структурно-однородные трубки с постоянной величиной наружного диаметра около  $25\text{ нм}$  и внутреннего около  $5\text{ нм}$  (рис. 4).

**Заключение.** Показано, что скорость образования нанотрубчатого  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  определяется как условиями гидротермальной обработки — прежде всего температурой и составом гидротермального раствора, так и типом исходных компонентов, причем при температуре  $350\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $70\text{—}100\text{ МПа}$  наиболее быстро нанотрубчатый гидросиликат магния образуется из смеси оксидов магния и кремния в щелочных растворах.

Обнаружено, что большое влияние на скорость формирования нанотрубок оказывает скорость образования и устойчивость промежуточных соединений.

Установлено, что независимо от типа исходных компонентов образованию нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях предшествует стадия формирования соединений со слоистой структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32402).

## Список литературы

1. Раков Э. Г. Нанотрубки неорганических веществ // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 11. С. 1827—1840.
2. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы — состояние, разработки и перспективы // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5—11.
3. Покропивный В. В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения // Порошковая металлургия. 2002. № 3/4. С. 13—27.
4. Roy D. M., Roy R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals // Amer. Mineral. 1954. V. 39. N 11—12. P. 957—975.
5. Yang J. The growth of synthetic chrysotile fiber // Amer. Mineral. 1961. V. 46. N 5—6. P. 748—752.
6. Нестерчук Н. И., Макарова Т. А., Федосеев А. Д. Гидротермальный синтез хризотила // ЗВМО. 1966. Т. 95. № 1. С. 75—79.
7. Yada K., Gishi K. Growth and microstructure of synthetic chrysotile // Amer. Mineral. 1997. V. 62. N 11—12. P. 958—965.
8. Зубакова Л. Е., Везенцев А. И. Структурно-морфологические характеристики синтетического хризотил-асбеста // Изв. вузов. Строительство. 1995. № 2. С. 75—79.
9. Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. Гидротермальный синтез неорганических нанотрубок // Сб. науч. тр. «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем». СПб.: РИО СПбГИ (ТУ), 2002. С. 54—59.