

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.42

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОТУБУЛЯРНЫХ Mg-Fe-ГИДРОСИЛИКАТОВ

© 2007 г. Э. Н. Корыткова, Л. Н. Пивоварова, О. Е. Семенова, И. А. Дроздова,
В. Ф. Повинич, В. В. Гусаров

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

В гидротермальных условиях при температурах 250–450°C и давлениях 30–100 МПа синтезированы нанотрубки Mg-Fe-гидросиликатов со структурой хризотила $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$. Обнаружено, что часть ионов Fe^{2+} при гидротермальном синтезе хризотила $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ окисляется до Fe^{3+} и входит как в октаэдрический, так и в тетраэдрический слой структуры. Установлено предельное вхождение железа в структуру хризотила, при котором возможно формирование цилиндрически закрученных слоев, проявляющееся в образовании нанотрубок. Гидротермальная обработка более обогащенных FeO составов приводит к образованию гидросиликатов пластинчатой формы. Показано влияние ионов железа в исходных компонентах на параметры синтеза нанотрубок, их морфологию, размер, оптические свойства и термостабильность.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу, изучению особенностей структуры и свойств нанотрубок как наноструктур, перспективных для получения материалов с широким диапазоном возможного применения в различных областях материаловедения [1–3]. В этом плане представляют интерес исследования, направленные на разработку физико-химических основ получения слоистых гидросиликатов переменного состава $(Mg,Fe,Ni,Co)_3Si_2O_5(OH)_4$, имеющих структуру хризотила. В работе [4] описан гидротермальное синтез нанотрубок состава $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ из различных исходных компонентов: из смеси оксидов магния и кремния и из Mg- и Mg-Fe-силикатов различного строения: цепочечных метасиликатов энстатитового ряда $MgSiO_3-(Mg,Fe)SiO_3$, содержащих около 2 мас. % FeO, и слоистого гидросиликата магния и железа $(Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ – талька с содержанием 2.2 мас. % FeO. Для создания необходимой стехиометрии хризотила в исходные смеси добавляли оксид или гидроксид магния. В результате гидротермальной обработки смесей водой и водными растворами NaOH при температурах 250–450°C и давлениях 30–100 МПа были синтезированы нанотрубки Mg- и Mg-Fe-гидросиликатов, содержащих около 1 мас. % FeO. Представляло интерес определение условий получения Mg-Fe-гидросиликатов с максимальным замещением магния на железо, при котором возможно формирование цилиндрически закрученных слоев в структурах гидросиликатов, проявляющееся в образовании нанотрубок. Кроме этого, важно выяснить влияние вхождения различных количеств железа в со-

став хризотилов на микроструктуру, морфологию и свойства этих соединений.

В литературе известны попытки синтеза чисто железистых хризотилов трубчатого строения [5], однако они не увенчались успехом. Синтезирован пластинчатый серпентиноподобный железистый гидросиликат $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ – гриналит, считающийся Fe-аналогом антигорита $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ – пластинчатой разновидности серпентина. Синтез проведен при использовании силиката железа и воды в области температур 250–470°C при низком парциальном давлении кислорода [6]. Работы, ориентированные на получение железосодержащих нанотрубок со структурой хризотила с различной степенью замещения магния на железо, в литературе не известны. Этой цели и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанотубулярных MgFe-гидросиликатов со структурой хризотила были использованы синтетические метасиликаты магния и железа энстатитового ряда $(Mg,Fe)SiO_3$ с различным содержанием FeO: 5, 10, 15, 25, 35 и 50 мас. %. Твердые растворы со структурой энстатита $(Mg,Fe)SiO_3$ были получены из смесей оксидов MgO, Fe_2O_3 , SiO_2 и металлического железа, обожженных в атмосфере аргона при температурах 1150–1200°C в течение 2–3 ч. После проверки на однофазность полученные твердые растворы Mg-Fe-энстатита использовали в качестве исходных для синтеза нанотрубчатых гидросиликатов – хризо-

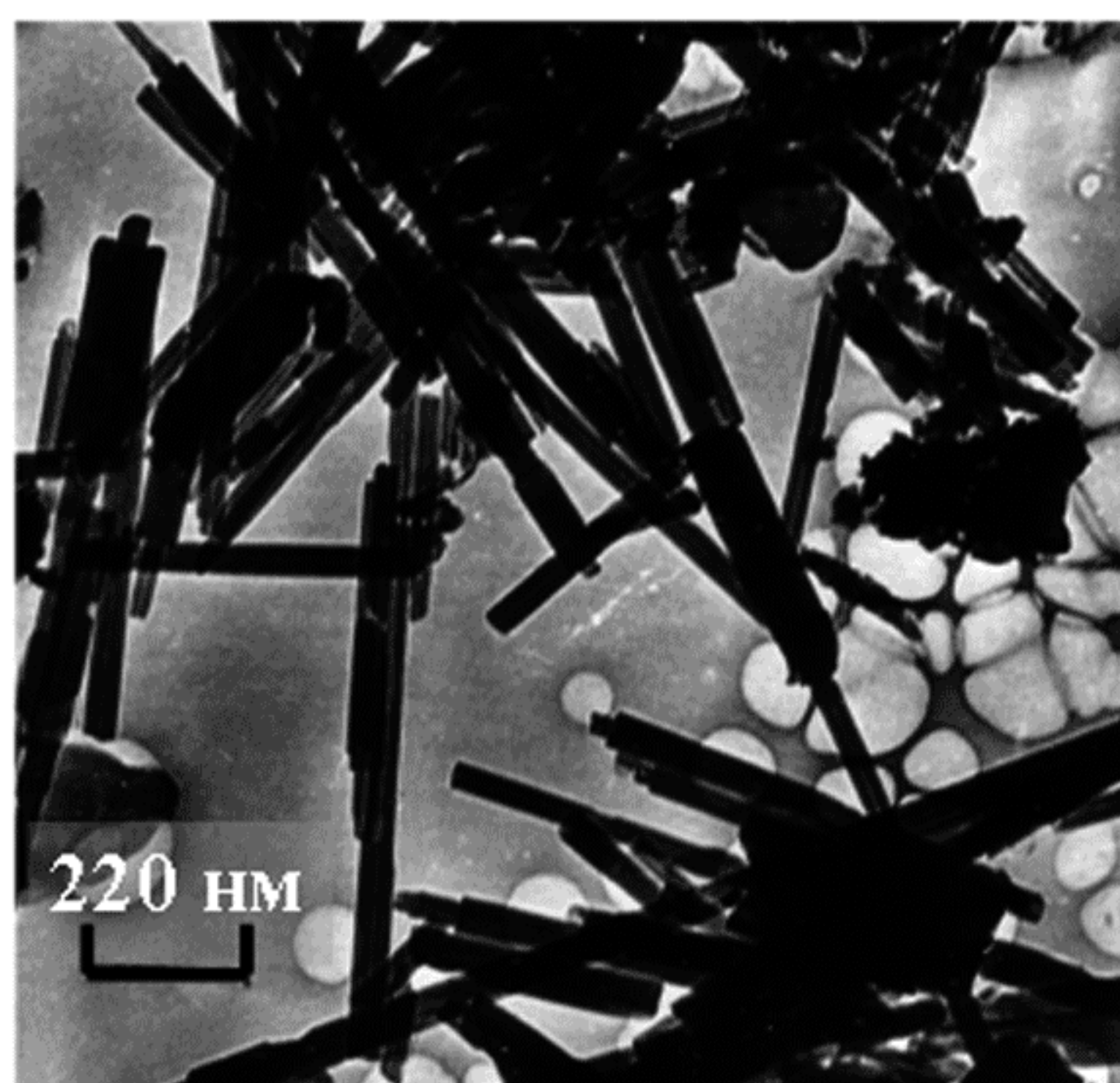
тилов $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Исходные смеси составляли из $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с добавлением Mg-виостита $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ для создания необходимой стехиометрии хризотила: $(\text{MgO} + \text{FeO}) : \text{SiO}_2 = 3 : 2$. Смеси подвергали гидротермальной обработке дистиллированной водой и водными растворами NaOH (с концентрацией от 0.3 до 3 мас. %) при температурах 200–500°C и давлениях 30–100 МПа в течение различного времени (от 1 ч до 3 сут) по стандартной методике [7]. Продукты гидротермальной обработки отмывали от щелочных компонентов, высушивали и подвергали химическому, рентгенофазовому (ДРОН-3, FeK_α -излучение), оптическому (МИН-8), дифференциальному термическому и термогравиметрическому (дериватограф системы F. & J. Paulic, L. Erdey) анализам. Форму и размеры нанотрубок определяли электронно-микроскопическим методом (микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}} = 75$ кВ). ИК-спектры образцов снимали на Specord 75 YR (образцы готовили совместным прессованием с KBr), мессбауэровские спектры – на приборе СМ1101.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов получены нанотубулярные гидросиликаты (рис. 1) со структурой хризотила и различным содержанием железа (табл. 1).

Исследование процесса образования Mg-Fe-гидросиликатов показывает, что его характер и интенсивность определяются рядом факторов: составом гидротермальных растворов, параметрами синтеза и содержанием оксида железа в исходных компонентах (табл. 2).

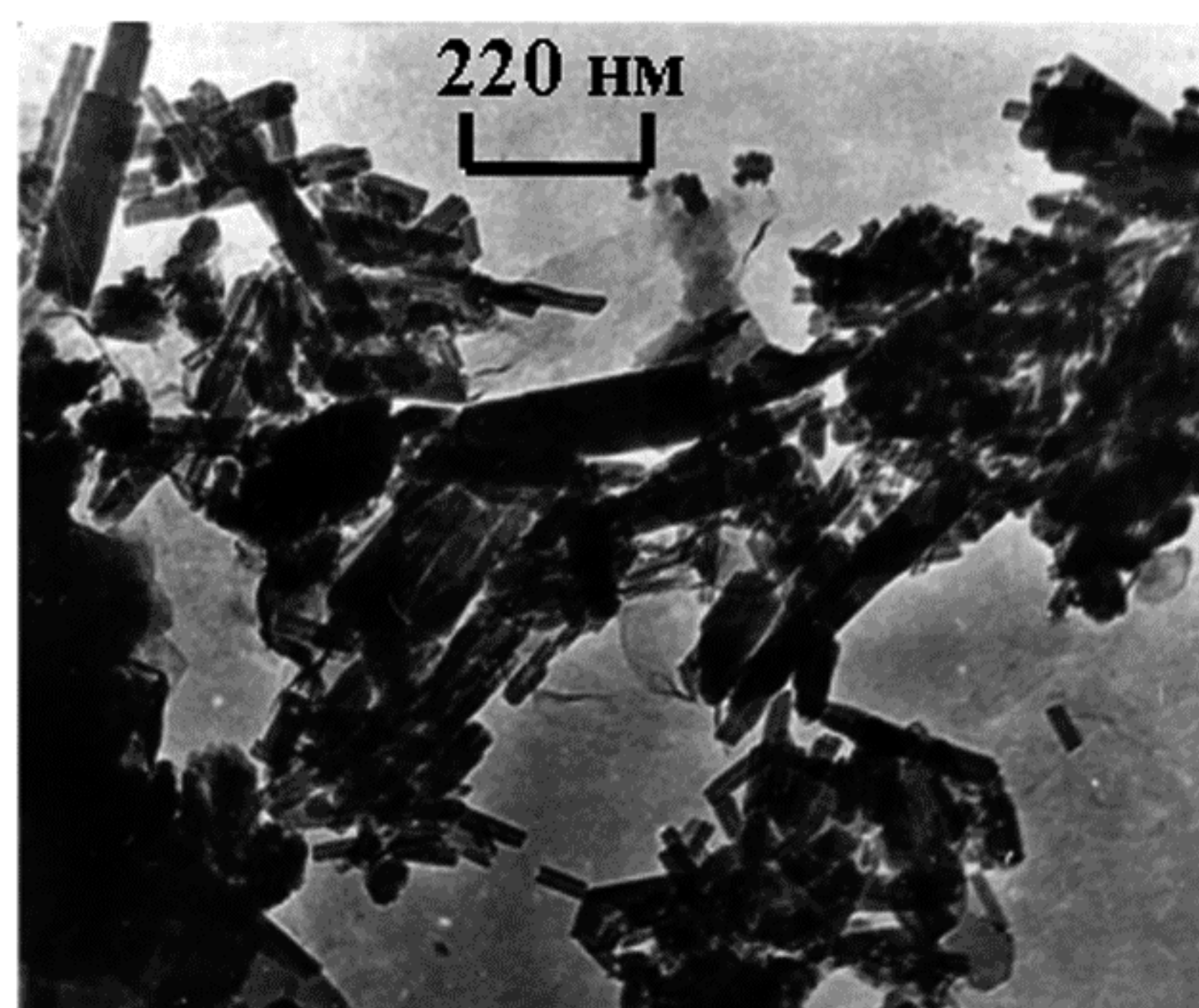
Установлено, что гидротермальная обработка исходных компонентов, содержащих оксид железа, дистиллированной водой при низких температурах 200–250°C (давление 30–100 МПа) приводит к их гидратации с образованием слоистых фаз: брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и пластинчатых гидросиликатов $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, в то время как при обработке смеси $(\text{MgSiO}_3 + \text{MgO})$ при тех же температурах наблюдается кристаллизация брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, которые лишь при повышении температуры до 300°C взаимодействуют с образованием пластинчатого гидросиликата по реакции: $3\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Перекристаллизация пластинчатого $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в трубчатый в дистиллированной воде фиксируется в небольшой степени при 350°C, тогда как пластинчатые $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ начинают перекристаллизовываться в нанотрубчатые уже при 300°C (табл. 2).



а



б



в

Рис. 1. Нанотрубки $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированные из энстатитов $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с содержанием FeO (мас. %): 15 (а), 25 (б), 35 (в).

Таблица 1. Химический состав синтезированных Mg- и Mg-Fe-нанотрубок, мас. %

Оксиды	Из энстатита MgSiO ₃	Из исходных энстатитов с различным содержанием FeO, мас. %			
		5	10	15	25
	Образцы				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	43.03	42.32	40.46	40.46	40.21
MgO	42.42	41.00	38.98	35.58	31.25
FeO	–	2.88	5.38	7.35	9.85
Fe ₂ O ₃	–	0.64	1.94	3.08	5.83
H ₂ O ⁺	13.50	12.73	12.65	12.63	12.30
H ₂ O ⁻	1.10	0.25	0.45	0.78	0.63
Сумма	100.05	99.82	99.86	99.88	100.07

Введение в реакционную среду минерализаторов, особенно NaOH, которые ускоряют гидратацию исходных энстатитов и их трансформацию в слоистые гидросиликаты, способствует более быстрому формированию нанотрубок, понижая нижнюю температурную границу их образования: для трубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ – до 300°C, а для трубок состава (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ – до 250°C (табл. 2). Примечательно, что несмотря на общий характер фазообразования в изученных системах, при постепенном повышении температуры (давление 30–100 МПа) закономерно первоначальное образование в щелочных средах слоистых сильно оводненных гидросиликатов: брусита Mg(OH)₂ и монтмориллонита Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ · nH₂O из смеси MgSiO₃ + MgO и Mg-Fe-монтмориллонита (Mg,Fe)₃Si₄O₁₀(OH)₂ · nH₂O из смеси твердых растворов (Mg,Fe)SiO₃ + (Mg, Fe)O. В дальнейшем наблюдается трансформация этих слоистых фаз сначала в пластинчатые гидросиликаты (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄, а затем в трубчатые формы.

Состав гидротермальных растворов оказывает существенное влияние и на морфологию синтезируемых Mg- и Mg-Fe-гидросиликатов. В нейтральных и слабощелочных средах (дистиллированная вода и водные растворы NaOH с концентрацией до 0.3 мас. %) кристаллизуются в основном конусовидные нанотрубки (рис. 2а), в более щелочных растворах – трубки в виде наноцилиндров и муфт (рис. 2б). В определенных (оптимальных) условиях (табл. 3) образуются цилиндрические трубки с практически одинаковым диаметром (рис. 2в).

Использование в качестве исходного компонента твердого раствора (Mg,Fe)SiO₃ вместо чисто магниевого энстатита MgSiO₃ не только снижает нижнюю температурную границу кристаллизации нанотубулярного хризотила, но и уменьшает число промежуточных слоистых фаз при образовании железосодержащих нанотрубок по сравнению с магнием-силикатными нанотрубками. От количества введенного в исходные компоненты железа несколько меняются продолжительность гидротермальной обработки и концентрация NaOH в реакционной среде, необходимые для синтеза нанотрубок хризотила. Введение в исходные прекурсоры 10–15 мас. % FeO приводит к некоторому уменьшению концентрации растворов NaOH и продолжительности гидротермальной обработки, необходимых для образования слоистого гидросиликата. Однако при 25%-ном содержании FeO в прекурсорах требуются более продолжительные гидротермальные обработки и более концентрированные растворы для синтеза нанотрубок (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ (табл. 2). К тому же гидротермальная обработка при температурах 250–450°C обогащенного таким количеством железа исходного энстатита (Mg,Fe)SiO₃ приводит к образованию не только Mg-Fe-гидросиликатов, но и γ-Fe₂O₃. Незначительное количество γ-Fe₂O₃ обнаруживается в продуктах синтеза даже при наиболее благоприятных для образования нанотрубок гидросиликатов температурах обработки 400–450°C, препятствуя получению исключительно нанотрубчатой фазы. Оптимальные условия и области образования Mg- и Mg-Fe-нанотрубок с различным содержанием оксидов железа приведены в табл. 3. При гидротермальной обработке энстатита с большим содержанием FeO фиксируется преимущественное формирование Mg-Fe-гидросиликатов с пластинчатой формой частиц, нанотрубки составляют около 7 мас. % продукта синтеза. При обработке исходных компонентов с 50 мас. % FeO образуются практически только пластинчатые гидросиликаты (рис. 3).

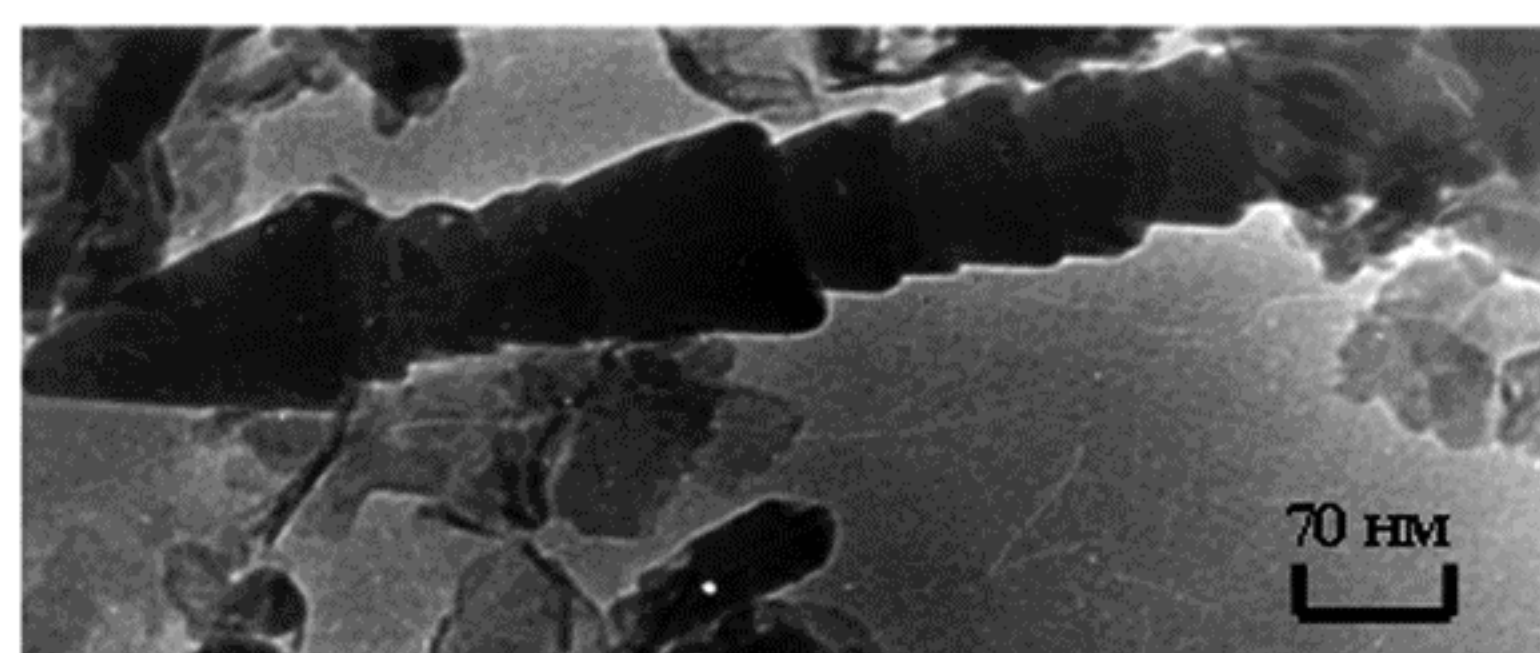
Методом мессбауэровской спектроскопии и химического анализа показано, что часть Fe²⁺, находящегося в исходных компонентах, окисляется при их гидротермальной обработке при повышенных температурах и давлениях до Fe³⁺, что, возможно, способствует его вхождению не только в октаэдрические, но и в тетраэдрические слои структуры синтезируемых хризотилов. Следует отметить, что чем больше введено FeO в исходные компоненты, тем больше его окисляется в щелочных гидротермальных растворах (рис. 4).

Определена предельная концентрация железа в (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ (табл. 1), при которой возмож-

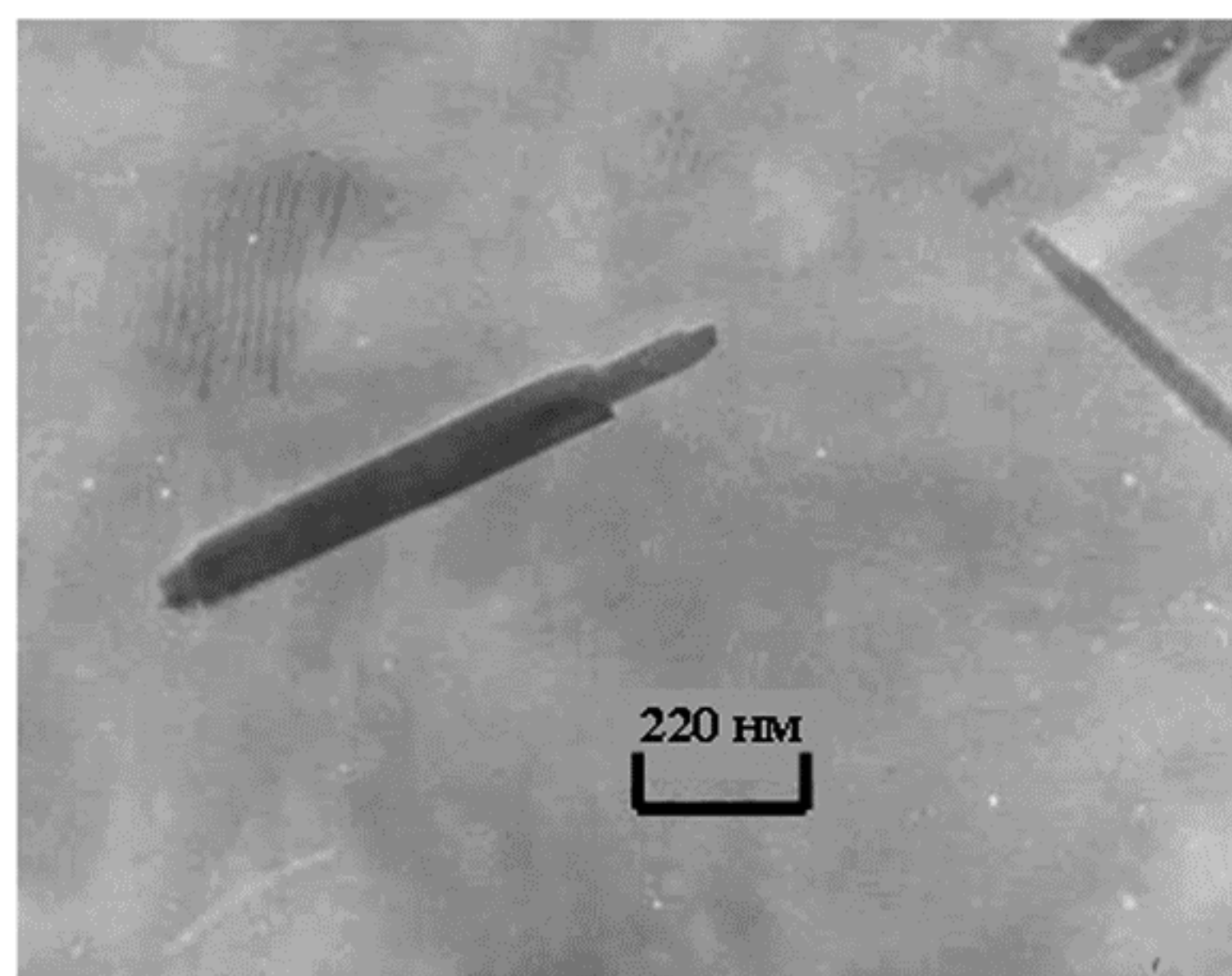
Таблица 2. Условия и результаты гидротермальной обработки исходных смесей ($p = 70$ МПа)

Исходные смеси	Условия обработки			Продукт гидротермальной обработки	
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$c_{\text{NaOH}}, \text{мас. \%}$		
MgSiO ₃ + MgO	200	24–72	0–3	MgSiO ₃ , Mg(OH) ₂	
	250	24–72	0	Mg(OH) ₂ , Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ -талек	
	250	24–72	1–2.5	MgSiO ₃ , Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · $n\text{H}_2\text{O}$, пл. Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	300	24–48	0	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , пл. Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Mg(OH) ₂	
	300	12–24	1–2	Пл. = тр. Mg ₃ O ₅ (OH) ₄ , следы MgSiO ₃	
	350–400	24	0	Пл. > тр. Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	350–400	6–12	1.0–1.5	Трубчатый Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	450	4–8	1.0	То же	
	500	1–8	0.5–1	Mg ₂ SiO ₄ , Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
(Mg,Fe)SiO ₃ с 10% FeO + (Mg,Fe)O	200–250	24–72	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , Mg(OH) ₂ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	200	24–48	1–25	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · $n\text{H}_2\text{O}$ – монтмориллонит, пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	250	24–48	1–1.5	(Mg,Fe)SiO ₃ , пл. и тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	300–350	24–48	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe)(OH) ₂ , пл. и тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	300	10–24	0.8–1.5	Тр. > Пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , следы (Mg,Fe)SiO ₃	
	350–400	8–12	0.8–1.2	Тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	400	24	0	Пл. > Тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	500	1–8	0.5–1	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ , (Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
	(Mg,Fe)SiO ₃ с 15% FeO + (Mg,Fe)O	200–250	24–72	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe)(OH) ₂ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
200		24–72	1–2	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · $n\text{H}_2\text{O}$, пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
250		24–48	1–2.5	(Mg,Fe)SiO ₃ , пл. и тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
300–350		24–48	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , пл. и тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , сл. (Mg,Fe)(OH) ₂	
300		10–24	0.5–1.5	Тр. ≧ пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , следы (Mg,Fe)SiO ₃	
350–450		10–12	0.8–1.5	Тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
400–450		24	0	Тр. > пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
500		1–8	0.5–1	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ , (Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
(Mg,Fe)SiO ₃ с 25% FeO + (Mg,Fe)O		200	24–72	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe)(OH) ₂ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	200	24–72	1.5–2.5	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe)(OH) ₂ , γ-Fe ₂ O ₃ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	250	24–72	1.5–2.5	Пл. ≧ тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , (Mg,Fe)SiO ₃ , γ-Fe ₂ O ₃	
	300–350	24–48	0	(Mg,Fe)SiO ₃ , (Mg,Fe)(OH) ₂ , пл. и тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
	300–350	24–48	1.5–2	Тр. > пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , (Mg,Fe)SiO ₃ , γ-Fe ₂ O ₃	
	400	24–48	0	Тр. > пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , (Mg,Fe)SiO ₃	
	400–450	15–24	1.5–2	Тр. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , следы γ-Fe ₂ O ₃	
	(Mg,Fe)SiO ₃ с 35% FeO + (Mg,Fe)O	300–350	24–72	1–3	(Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · $n\text{H}_2\text{O}$, γ-Fe ₂ O ₃ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
		400	12–24	1–2.5	Пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , единичные трубки, следы γ-Fe ₂ O ₃
(Mg,Fe)SiO ₃ с 50% FeO + (Mg,Fe)O	350	24–48	1–3	(Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , γ-Fe ₂ O ₃	
	400	24–48	2–3	(Mg,Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , γ-Fe ₂ O ₃ , пл. (Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	

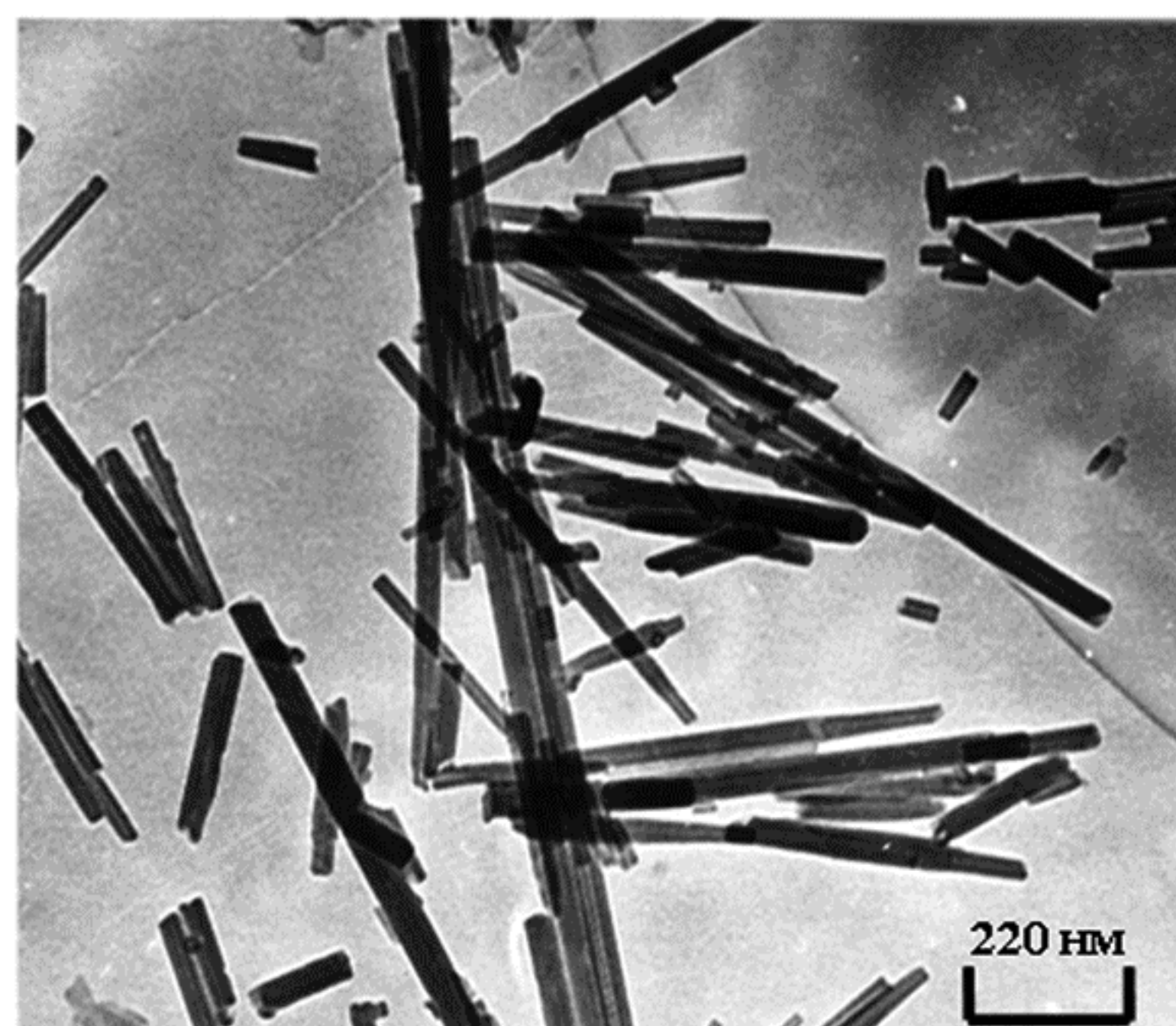
Примечание: пл. – пластинчатый; тр. – трубчатый.



а



б



в

Рис. 2. Нанотрубки $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированные при температуре 350°C и давлении 70 МПа: в воде (а), в растворе NaOH с концентрацией 0.6 мас. % (б), в растворе NaOH с концентрацией 1 мас. % (в).

но формирование цилиндрически закрученных слоев в его структуре, приводящее к образованию нанотрубок. Введение большего количества FeO приводит, по-видимому, к уменьшению кривизны хризотилового пакета, что в свою очередь стабилизирует пластинчатые формы. Подтверждением этого предположения может служить тот факт, что с увеличением содержания железа в нанотруб-



Рис. 3. Mg-Fe-гидросиликат $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с пластинчатой формой частиц.

ках увеличивается их диаметр (рис. 1), достигающий до 30–50 нм у хризотила, синтезированного из исходного энстатита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с 25 мас. % FeO. Наружный диаметр единичных трубок хризотила $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированного из $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с 35 мас. % FeO, равен 50–60 нм. Еще большее количество FeO в исходных компонентах приводит к образованию только пластинчатых Mg-Fe-гидросиликатов.

Введение ионов железа в структуру хризотилловых нанотрубок сказывается и на их свойствах. С увеличением содержания Fe(II), Fe(III) в хризотилах несколько увеличивается объем их элементарных ячеек, повышаются показатели преломления и температуры разложения (табл. 4).

В ИК-спектрах хризотиллов с введением ионов железа наблюдаются некоторый сдвиг полос, изменение их ширины и соотношения интенсивно-

Таблица 3. Оптимальные условия получения и области образования Mg- и Mg-Fe-нанотрубок

Образец	Оптимальные условия получения			Температурный интервал образования, $^\circ\text{C}$
	$t, ^\circ\text{C}$	экспозиция, ч	концентрация NaOH, мас. %	
1	350–400	6–12	1–1.5	300–450
2	350–400	6–10	0.8–1.2	250–450
3	350–400	8–12	0.8–1.2	250–450
4	350–400	12–24	0.8–1.5	250–450
5	400–450	15–24	1.5–2	250–450

Примечание: Здесь и в табл. 4 нумерация синтезированных образцов аналогична приведенной в табл. 1.

стей (рис. 5). Триплет с максимумами при 970, 1020 и 1075 см^{-1} (валентные колебания связей Si–O), характерный для Mg-хризотила, по мере увеличения в нанотрубках содержания железа несколько сдвигается: сильный пик с максимумом при 970 см^{-1} сужается и несколько сдвигается в более низкочастотную область, а пик с максимумом при 1020 см^{-1} – в более высокочастотную. Одновременно резко уменьшается интенсивность пика с максимумом при 1075 см^{-1} , практически полностью исчезающего у образца с предельным замещением магния на железо.

В то же время имеющаяся в спектре Mg-хризотила полоса при 430 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям кремнекислородного слоя, почти не меняется при небольшом введении железа в структуру хризотила, но приобретает небольшое плечо при 470 см^{-1} , становясь асимметричной при максимальном содержании железа в хризотиле.

Наиболее заметно влияние ионов железа сказывается на конфигурации полос спектра в области деформационных колебаний Si–O–M. В спектре $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ наблюдается широкая полоса в области 500–750 см^{-1} , состоящая из нескольких наложенных максимумов. Введение ионов железа в хризотил вызывает расщепление этой полосы тем большее, чем выше содержание железа, что проявляется в увеличении интенсивности максимумов, а также в их некотором сдвиге. Примечательно появление в Mg-Fe-нанотрубках у этой полосы небольшого плеча с максимумом при 725 см^{-1} , отсутствующего в спектре $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

В области валентных колебаний OH-групп в спектре $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ наблюдается узкая полоса с максимумом при 3670 см^{-1} и маленьким плечом при

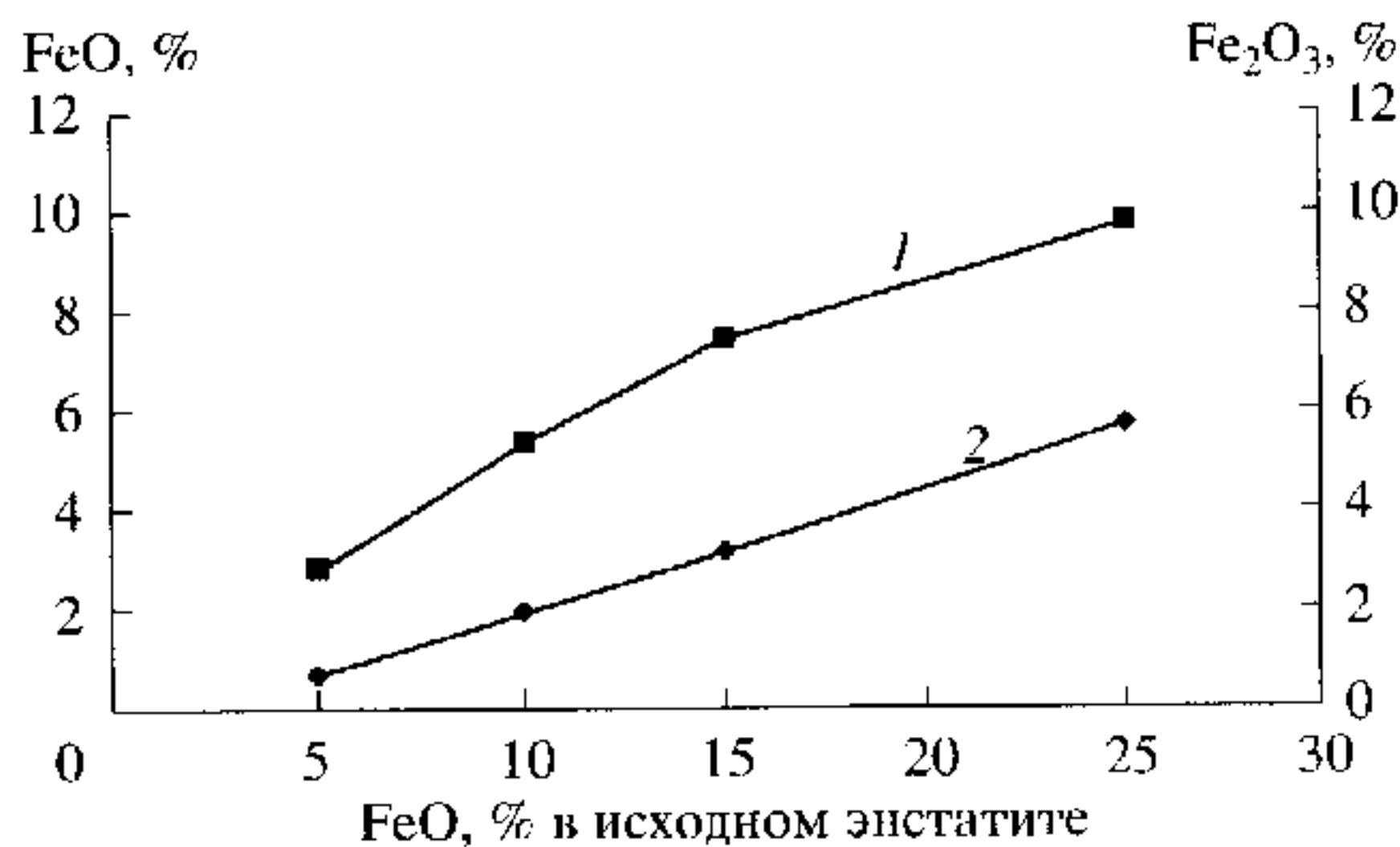


Рис. 4. Содержание FeO (1) и Fe₂O₃ (2) в нанотубулярных хризотилах, синтезированных из различных Mg-Fe-энстатитов.

3630 см^{-1} . Введение в нанотрубки ионов железа приводит к изменению соотношения интенсивностей полосы, сдвигу максимума от 3670 до 3650 см^{-1} и вырождению ее в синглетную. Деформационное колебание $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектре Mg-хризотила при 1630 см^{-1} , имеющее малую интенсивность, незначительно сдвигается у Mg-Fe-хризотиллов до 1620–1625 см^{-1} , сохраняя ту же интенсивность.

Отметим, что описанные изменения в ИК-спектрах являются дополнительным подтверждением образования однородных по составу нанотрубок на основе твердых растворов $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Наблюдаемые в ИК-спектрах синтезированных нанотрубчатых гидросиликатов изменения в форме и положении полос в области 400–1200 см^{-1} могут служить диагностическими признаками замещения магния железом в хризотилах.

Таким образом, определены оптимальные параметры синтеза цилиндрических нанотрубок гидро-

Таблица 4. Характеристика синтезированных Mg- и Mg-Fe-нанотрубок

Образец	Размер нанотрубок			Оптические константы			$V_{\text{эл. яч.}}, \text{ \AA}$	$t_{\text{разлож.}}, ^\circ\text{C}$
	длина, мкм	диаметр, нм		N_g	N_p	$N_g - N_p$		
		наружный	внутренний					
1	1–20	20–25	4	1.547	1.542	0.005	714.8	680
2	1–20	20–25	4	1.550	1.545	0.005	не опр.	690
3	1–15	20–30	4–5	1.560	1.554	0.006	не опр.	720
4	1–10	25–35	5	1.575	1.566	0.009	717.1	750
5	0.5–5	30–50	5–6	1.590	1.581	0.009	719.4	770

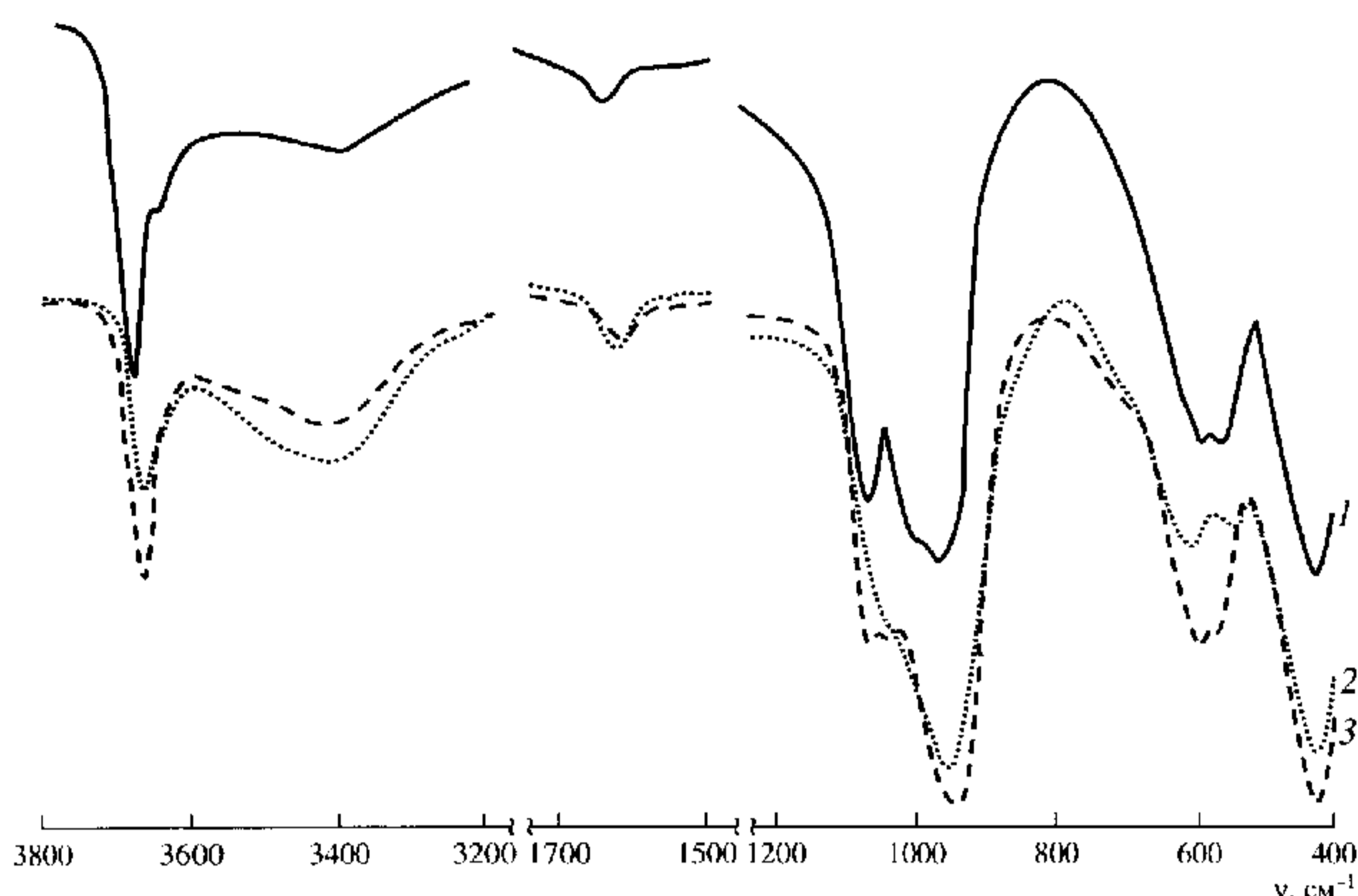


Рис. 5. ИК-спектры синтезированных нанотрубчатых хризотилов: 1 – обр. 1; 2 – обр. 4; 3 – обр. 5.

силикатов состава $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила в гидротермальных условиях. Выявлено предельное содержание железа, при котором формируются нанотрубки. При большем содержании железа образуются гидросиликаты $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с пластинчатой морфологией. Показано, что введение оксидов железа в прекурсоры оказывает существенное влияние на условия образования нанотрубок, их морфологию, размер, оптические свойства и термостабильность.

Авторы выражают благодарность Н.О. Овчинникову за проведение измерений на мессбауэровском спектрометре и помощь в анализе результатов, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант 04-03-32293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1827.
2. Покропивный В.В. // Порошковая металлургия. 2002. № 3/4. С. 13.
3. Cohen M.L. // Mat. Sci. Eng. C. 2001. V. 15. P. 1.
4. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. // Сб. науч. трудов. "Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем." С-Пб.: РИО С-ПбГТИ (ТУ), 2002. С. 54.
5. Roy DM, Roy R. // Am. Mineral. 1954. V. 39. № 11–12. P. 925.
6. Flaschen S.S., Osborn E.F. // Economic Geology. 1957. V. 52. № 8. P. 923.
7. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.