

Масленникова Татьяна Петровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Na, K, Cs) И
ВОДНО-СПИРТОВЫМИ РАСТВОРАМИ ($\text{RCH}_2\text{-OH}$)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2012

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент
Корыткова Элеонора Николаевна

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
Бубнова Римма Сергеевна
ИХС РАН

Кандидат химических наук,
Кононова Светлана Викторовна
ИВС РАН

Ведущая организация: Институт химии растворов им.
Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

Защита диссертации состоится 15 февраля 2012 г. в 13 часов, на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН.

Автореферат разослан «13» января 2012 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.107.01
к.х.н.



Г.А. Сычева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Открытие углеродных нанотрубок, обладающих уникальными электронными, механическими и химическими свойствами и, в силу этого, представляющих большой интерес для материаловедения, стимулировало исследования по синтезу неорганических нанотрубок, т.к. было обнаружено, что свойством сворачиваться в замкнутые кластеры и трубки, обладают не только углерод, но и очень многие неорганические, особенно слоистые, соединения. В нанотрубках, вследствие крайне малого внутреннего диаметра трубки, капиллярные силы достигают очень большой величины, что открывает возможности для интеркаляции и синтеза новых композиционных наноматериалов и наноустройств с управляемыми свойствами. Упорядоченные связки из нанотрубок обладают максимально развитой внутренней поверхностью, что создает предпосылки для их использования в качестве мембран, фильтров, сенсоров и т.п. Возможность заполнения нанотрубок веществами различной природы привлекла внимание исследователей сразу после их открытия, т.к. это создает перспективы использования их в качестве нанореакторов, внутри которых могут быть осуществлены химические превращения веществ на наноуровне. К настоящему времени известно большое количество работ по заполнению углеродных нанотрубок металлами, оксидами, галогенидами металлов, фуллеренами и изучению физико-химических свойств таких структур. Значительно меньше исследований посвящено процессам интеркаляции различных соединений в неорганические нанотрубки и изучению массопереноса и химических превращений в жидкости, ограниченной нанометровым пространством (наножидкости). Важность исследований поведения жидких веществ, локализованных в нанотрубках, определяется, прежде всего, тем, что при этом решается ряд фундаментальных проблем, связанных с получением знаний о строении жидкости в нанометровом масштабе и о возможном взаимном влиянии строения жидкости на ее транспорт в наноканалах и химические превращения в нанореакторах. Большая удельная поверхность контакта жидкости со стенками нанотрубки и нахождение большей части жидкой среды в поле действия сил химического взаимодействия, создаваемых нанотрубкой, делают актуальным проведение исследования массопереноса и химического взаимодействия жидкости со стенками нанотрубок. Особый интерес представляет изучение влияния химического состава нанотрубок и размерного параметра на физико-химические свойства наножидкости, формирование в ней новых химических соединений, перераспределение компонентов между объемной жидкой фазой и наножидкостью. Перспективными объектами в этом плане являются нанотрубки на основе гидросиликатов со структурой хризотила, формирующиеся из двойных слоев путем их скручивания в наносвитки под действием внутренних напряжений в двойном слое. В литературе известны работы по заполнению внутреннего канала нанотрубок природного хризотил-асбеста расплавами металлов, проводимые в условиях высоких температур и давлений. Рассматривается возможность использования нанотрубок хризотила в качестве наноканальной диэлектрической матрицы при исследовании физических свойств

кластеров и сверхтонких квантовых нитей металлов и полупроводников, введенных в наноканалы этой матрицы. Однако, нет исследований по интеркаляции жидких веществ в нанотрубки хризотила как природного, так и синтетического. В то же время преимущество синтетического перед природным хризотилом – его чистота, отсутствие примесей, а также структурная однородность синтетического материала. Именно эти его качества предопределяют наиболее эффективное использование нанотрубок синтетического хризотила для изучения процессов заполнения их водными растворами соединений различной химической природы.

Цель диссертационной работы. Исследование транспорта и химических превращений водных растворов различных соединений, включая органические, локализованных в нанотрубках и изучение процесса их взаимодействия с нанотрубками различного химического состава, морфологии и размеров. **Объектами** настоящего исследования являлись гидросиликатные нанотрубки составов $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила, синтезированные в гидротермальных условиях. Контролируемый гидротермальный синтез – один из оптимальных и недорогих способов получения наноструктур с необходимыми геометрическими параметрами. Целесообразность и эффективность этого метода связана, в первую очередь, с малыми энергозатратами, отсутствием громоздкого оборудования, возможностью получения структурно и морфологически однородных частиц, одинаковых по размерам. В качестве веществ вводимых в нанотрубки были использованы водные растворы гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs), а также водно-спиртовые растворы (метанола, этанола и пропанола).

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные **задачи**:

- синтезировать химически и структурно-однородные гидросиликатные нанотрубки составов $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила в гидротермальных условиях;
- изучить процессы образования и роста нанотрубок хризотиллов в гидротермальных условиях и определить параметры целенаправленного синтеза нанотрубок с определенной морфологией и размерами, оптимальными для интеркаляции в них растворов различных соединений;
- разработать методику заполнения нанотрубок хризотила водными растворами и посредством ее применения провести заполнение нанотрубок различной морфологии и размеров растворами гидроксидов и солей щелочных металлов, а также водно-спиртовых растворов при различных температурно-временных параметрах и давлениях;
- изучить механизм и кинетику транспорта растворов в нанотрубки, определить влияние химического состава и размерных параметров нанотрубок на кинетику их заполнения растворами;
- определить форму вхождения и пространственную локализацию растворов в нанотрубки;
- изучить процесс взаимодействия растворов с нанотрубками хризотила, его влияние на структуру, морфологию и размеры трубок;

- на основе анализа полученных результатов дать заключение о возможном применении синтетических нанотрубок хризотила в качестве нанореакторов.

Научная новизна полученных результатов:

1. определено влияние различных физико-химических параметров синтеза (температура, продолжительность, концентрация NaOH, введение затравок) на рост гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила в осевом и радиальном направлениях и установлены параметры направленного синтеза нанотрубок определенных размеров (с внутренним диаметром 4-5 нм для Mg-хризотила и 3-4 нм для Ni-хризотила, длиной 100-300 нм), оптимальных для процесса их заполнения растворами;
2. впервые разработана методика заполнения гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила растворами при различных температурно-временных параметрах и показана возможность внедрения водных растворов неорганических и органических соединений в их внутреннее пространство;
3. впервые установлен механизм и кинетика заполнения нанотрубок хризотила растворами различной химической природы, как при атмосферном давлении, так и в гидротермальных условиях, при повышенных температурах и давлениях;
4. выявлено химическое взаимодействие растворов гидроксидов щелочных металлов локализованных во внутреннем канале нанотрубок с кремнекислородным слоем их структуры, следствием которого является образование силикатов щелочных металлов и небольшая структурно-морфологическая трансформация нанотрубок;
5. установлено заполнение, как внутреннего канала, так и межслоевых пространств структуры гидросиликатных нанотрубок растворами солей щелочных металлов и водно-спиртовыми растворами, локализация которых в нанотрубках вызывает небольшое расширение структуры и увеличение диаметров трубок;
6. выявлено влияние химического состава и размерных параметров нанотрубок на кинетику процесса их заполнения растворами;
7. показано, что заполнение нанотрубок хризотила растворами соединений различной химической природы при атмосферном и повышенном давлении не вызывает их деструкции. Это позволяет рекомендовать их в качестве нанореакторов, работающих в широком диапазоне температур и давлений.

Практическая значимость работы. Результаты исследования процессов роста нанотрубок Mg- и Ni-хризотил в гидротермальных условиях в осевом и радиальном направлениях позволили установить параметры их синтеза, способствующие значительному увеличению длины и осевого отношения нанотрубок (длина/диаметр), оптимальных для эффективного применения синтезированных нанотрубок в качестве армирующего компонента нанокомпозитов на основе полиимидных матриц, обладающих повышенными термомеханическими и транспортными характеристиками и перспективных для практического применения в ряде областей техники и материаловедения.

Возможность заполнения нанотрубок хризотила водными растворами соединений различной химической природы без деструкции и деградации нанотрубок,

продемонстрированная результатами работы, создает перспективы использования их в качестве наноконтейнеров для хранения и транспортировки различных веществ.

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнялась в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ: «Разработка физико-химических основ синтеза и исследование неорганических наночастиц, нанокомпозитов и соединений со слоистой, туннельной и каркасной структурой» (№ Гос. Рег. 01201052586, 2010-2012 г.); «Синтез и физико-химическое исследование новых неорганических соединений и веществ в наноразмерном состоянии наночастиц и нанокомпозитов» (№ Гос. Рег. 01200712502, 2007-2009 г.). Работа была поддержана следующими грантами и программами: РФФИ (грант 08-03-00456-а, 2008-2010); программами фундаментальных исследований ОХНМ РАН (2006-2011) (координатор академ. О.А. Банных), грантом Президента РФ для ведущих школ России (ведущая научная школа академика В.Я. Шевченко НШ-8246.2010.3), грантами СПбНЦ (2007г. и 2008г.), грантами Правительства Санкт-Петербурга (персональные гранты для студентов и аспирантов 2008 г. № 2.5/4-05/40, и персональные Субсидии молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга ПСП № 11349 2011г.), государственным контрактом № 02.740.11.0454 «Проведение научных исследований коллективом научно-образовательного центра «Химия и химические технологии наноматериалов» по разработке физико-химических основ создания новых композиционных и гибридных наноматериалов для энергетики, оптики, экологии, медицины», 2009-2011 гг.

Апробация работы. По материалам работы были представлены доклады на научных конференциях: VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». (Кисловодск. 2007); IX Молодежная научная конференция, посвященная 60-летию Института химии силикатов РАН. (Санкт-Петербург. 2008); VI Международный Симпозиум по истории минералогии и минералогических музеев минералогии, кристаллохимии, кристаллогенезису. (г. Санкт-Петербург. 2008); VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». (г. Кисловодск. 2008); Химия твердого тела и функциональные материалы. Всероссийская конференция. (Екатеринбург. 2008); Международная зимняя школа по физике полупроводников. (Зеленогорск. 2009); XXXVII Summer School. Advanced problems in mechanics. (St.-Petersburg (Repino). 2009); X Молодежная научная конференция ИХС РАН. (Санкт-Петербург. 2009); IV Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». (СПб-Хилово. 2009); Второй международный конкурс работ молодых ученых в области нанотехнологий RUSNANOTECH-09. (Москва. 2009); 12 International symposium on colloidal and molecular electrooptica. (Mainz, Germany. 2010); 6-ая Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург. 2010); Первая Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург 2010); XI Молодежная научная конференция ИХС РАН (Санкт-Петербург. 2010).

Публикации и личный вклад автора. Основное содержание работы опубликовано в 25 работах, в том числе в 8 статьях в реферируемых журналах и 17 тезисах докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

В основу диссертации вошли результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2006-2011 гг. в лаборатории химического синтеза наночастиц и нанокompозитов ИХС РАН. В выполнении отдельных разделов данной работы принимала непосредственное участие инж.-иссл. ИХС РАН К.С. Кряжева. Ряд результатов по исследованию состава и структуры нанотрубок и композитов выполнены с привлечением современных методов исследования на оборудовании и в соавторстве с сотрудниками Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (н.с. И.А. Дроздова, к.х.н. В.Л. Уголков, н.с. Л.Н. Пивоварова), Физико-технического института им. И.А. Иоффе РАН (н.с. А.А. Ситникова), Институт геологии и геохронологии докембрия РАН (с.н.с. М.Д. Толкачев, вед. инж. М.Р. Павлов), Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета) (к.х.н., доцент А.А. Малков, студ. А.М. Штыхова), Института высокомолекулярных соединений РАН (д.ф.-м.н. В.Е. Юдин, д.ф.-м.н. И.П. Добровольская, к.х.н. И.В. Гофман), Санкт-Петербургского государственного университета (д.ф.н., профессор В.В. Войтылов).

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 161 странице, содержит 85 рисунков, 18 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы, включающего 258 наименований, и 2 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость.

Обзор литературы состоит из семи разделов. В первых двух разделах дано общее представление об углеродных и неорганических нанотрубках, описана их структура, методы получения и применение. В третьем разделе дано описание состава, структуры и свойств гидросиликатных нанотрубок с наиболее подробным описанием хризотила. В четвертом и пятом разделах приведены литературные данные по синтезу и росту нанотрубок хризотила. Шестой раздел содержит сведения о современном состоянии в области заполнения нанотрубок. В заключении приведены общие выводы по обзору и сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной цели.

В экспериментальной части содержится методическая часть работы, в которой описаны объекты исследования, гидротермальный метод синтеза гидросиликатных нанотрубок составов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила, методика их заполнения растворами различных соединений, а также описан весь комплекс использованных физико-химических методов исследования полученных образцов (рентгенофазовый анализ; просвечивающая электронная микроскопия;

элементный анализ (EDX); термогравиметрический и дифференциально-термический анализ; инфракрасная спектроскопия; метод низкотемпературной адсорбции азота, пикнометрический метод, оптические методы, pH-метрия).

В разделе **обсуждение результатов** представлены полученные результаты экспериментальных исследований и сделаны выводы по работе.

Гидротермальный синтез нанотрубок составов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Для проведения работы необходимо было первоначально синтезировать химически и структурно-однородные гидросиликатные нанотрубки со структурой хризотила в гидротермальных условиях, которые были использованы в качестве материала для дальнейших исследований по теме диссертации. Синтез гидросиликатных нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ был проведен из смеси оксидов магния и кремния в 1 мас. % растворе NaOH при температуре 350 °С, давлении 70 МПа, в течение 24 ч. Для получения $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила были использованы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiSiO_3 . Синтез проводили в 1.5-2 масс. % растворе NaOH при температуре 400 °С, давлении 70 МПа, в течение 24 ч. Смеси прекурсоров были взяты в соответствии со стехиометрией хризотила: $\text{MeO}:\text{SiO}_2=3:2$, где Me – Mg и Ni.

Изучение процессов образования и роста нанотрубок хризотила в гидротермальных условиях.

Для изучения процессов интеркаляции жидких веществ в нанотрубки большое значение имеет получение трубок с определенной морфологией и размерными параметрами, необходимым условием, которого является знание механизма образования и роста нанотрубок в гидротермальных условиях. Изучение процесса образования нанотрубок Mg- и Ni-гидросиликатов в гидротермальных условиях показало, что последовательность и скорость фазообразования в исследованных системах не одинаковы и зависят как от состава химических прекурсоров и гидротермальных растворов, так и от параметров гидротермальной обработки исходных смесей, главным образом от температуры. Общим для исследованных систем является стадийный характер процессов фазообразования при постепенном повышении температуры.

Формирование нанотрубок составов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в гидротермальных условиях протекает через стадию образования соединений со слоистой структурой, которые являются структурными предшественниками образования хризотила.

Было проведено исследование влияния температурно-временных параметров синтеза и введения в исходные смеси затравок на размеры нанотрубок хризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Установлено, что повышение температуры и продолжительности синтеза приводит к увеличению размеров нанотрубок, более значительному по осевому и, в меньшей степени, по радиальному направлениям. Наиболее существенное увеличение размеров трубок зафиксировано при синтезе с затравками, в качестве которых применялись добавки предварительно синтезированных в оптимальных условиях нанотрубок того же состава (рис. 1).

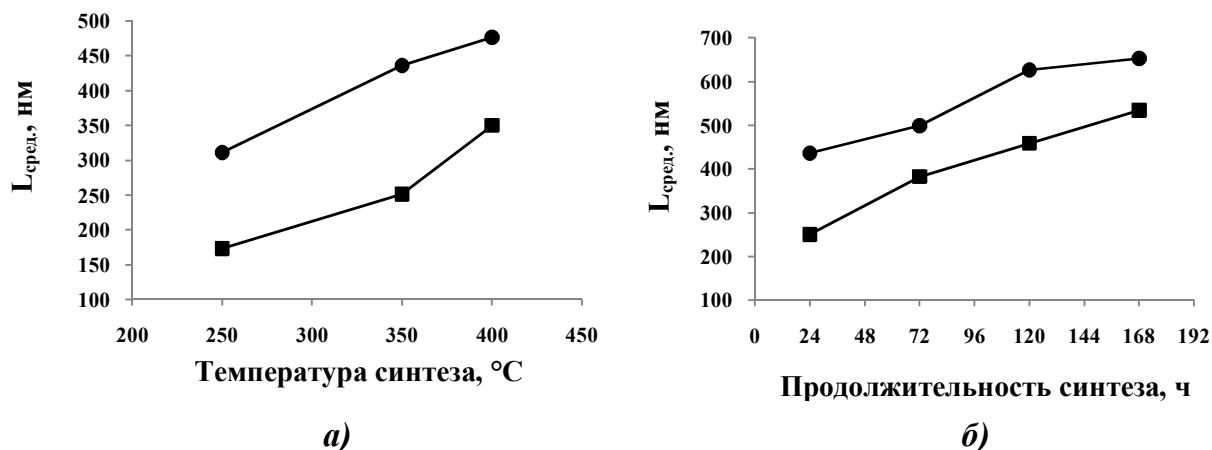


Рис. 1. Зависимость средней длины (нм) нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ от температуры (а) и продолжительности синтеза (б); ● - с введением затравок и ■ - без затравок

Важным фактором, влияющим на рост нанотрубок, является концентрация NaOH в реакционной среде, увеличение которой благоприятствует росту нанотрубок в радиальном направлении (табл. 1).

Таблица 1 - Зависимость размеров синтезированных нанотрубок от концентрации NaOH в реакционной среде при температуре 350 °C в течение 24 ч

Размеры нанотрубок, нм	Исходная смесь без затравок		Исходная смесь с затравкой	
	1 масс.% раствор	2 масс.% раствор	1 масс.% раствор	2 масс.% раствор
Средняя длина	251	504	436	604
Средний диаметр	24	39	27	41

Установлен ступенчатый механизм роста трубок в гидротермальных условиях.

На начальном этапе формирования рост нанотрубок активно идет вследствие растворения частиц слоистой фазы и кристаллизации растворенного вещества преимущественно на торце и в меньшей степени на боковой поверхности нанотрубок, а при дальнейшем развитии процесса и за счет растворения мелких и дефектных

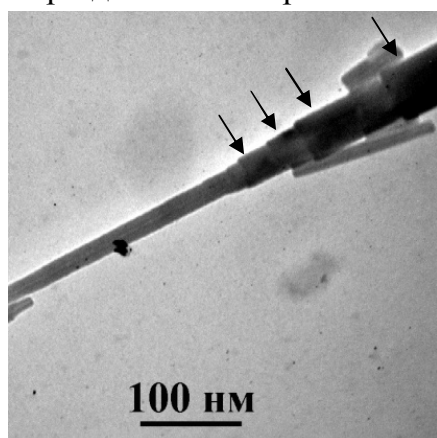


Рис. 2 Электронная микрофотография, иллюстрирующая ступенчатый рост нанотрубок

трубок и переноса растворенных компонентов в зону роста. Введение в качестве затравок - предварительно синтезированных нанотрубок того же состава интенсифицирует их рост, особенно на реакционно-активных торцах (рис. 2). Одним из важных условий возможности заполнения внутреннего канала гидросиликатных нанотрубок является синтез трубок с большим размером внутреннего диаметра, оптимальным для процесса внедрения растворов, в то время как длина нанотрубок не должна быть слишком большой. Исходя из этого, в гидротермальных условиях были синтезированы нанотрубки Mg-хризотила с внутренним диаметром 4-5 нм и Ni-хризотила – 3-4 нм, длиной 100-300 нм.

Заполнение цилиндрических нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ растворами гидроксидов и солей щелочных металлов при различных температурно-временных параметрах и атмосферном давлении.

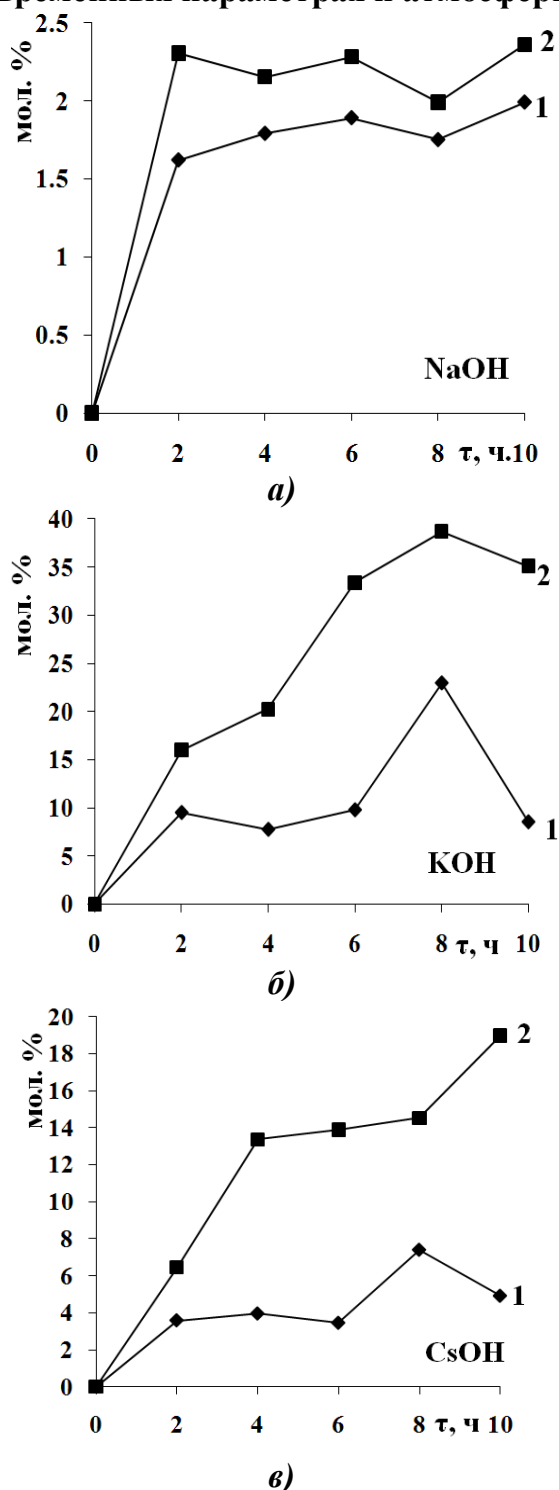


Рис. 3. Зависимость количества Na, K, Cs локализовавшихся в нанотрубке $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (моль %) от продолжительности обработки (ч), в растворах гидроксидов ($t=80^\circ\text{C}$; 1-0.5 M; 2-1 M)

По данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа цилиндрических нанотрубок гидросиликата магния, обработанных при 80°C растворами гидроксидов щелочных металлов с концентрацией 0.5 и 1 M построены графики зависимости количества K, Cs, Na, локализовавшихся в нанотрубке от продолжительности их обработки (рис. 3 а, б, в). Представленные графики позволяют проследить кинетику процесса заполнения нанотрубок, демонстрируя однотипный характер интеркаляции растворов гидроксидов металлов в нанотрубки. Выявлено быстрое и близкое к равномерному внедрение растворов, особенно 0.5 M, в первые 2 и 4 часа обработки, отличающееся лишь количеством локализованных Na, K, Cs: наибольшим K, наименьшим Na. Проникновение растворов в нанотрубки приводит к их взаимодействию с внутренним кремнекислородным слоем структуры хризотила с образованием силикатов соответствующих металлов, что подтверждается появлением на дифрактограммах обработанных образцов помимо рефлексов хризотила – рефлексов этих фаз (рис. 4 а). При увеличении продолжительности обработки нанотрубок растворами NaOH до 6 ч, а растворами KOH и CsOH – до 8 ч наблюдается увеличение интенсивности процесса заполнения нанотрубок и ускорение химической реакции растворов, особенно растворами KOH и CsOH, с кремнекислородным слоем нанотрубок. Несмотря на однотипный характер процесса заполнения нанотрубок растворами гидроксидов, наблюдаются и некоторые особенности, проявляющиеся в различном количестве содержания щелочного металла в нанотрубках, что возможно объясняется поляризующим действием катиона, которое уменьшается от

Na к Cs. К тому же, натриевые соединения (силикаты) неустойчивы в воде и устанавливают менее прочные связи. Водные растворы силикатов Na, K, Cs (наножидкости) имеют более высокую вязкость по сравнению с водой и растворами гидроксидов, поэтому дальнейшее поступление растворов в нанотрубки затрудняется, несмотря на значительную структурно-морфологическую трансформацию нанотрубок, выражающуюся в расширении внутреннего канала нанотрубок, увеличении их диаметра и уменьшении толщины стенок нанотрубки. Тем не менее, деструкции и деградации нанотрубок при их термической обработке (80 °C) 1 М растворами до 10 часов не наблюдается, о чем свидетельствуют результаты их рентгенографического и электронно-микроскопического исследования (рис. 4).

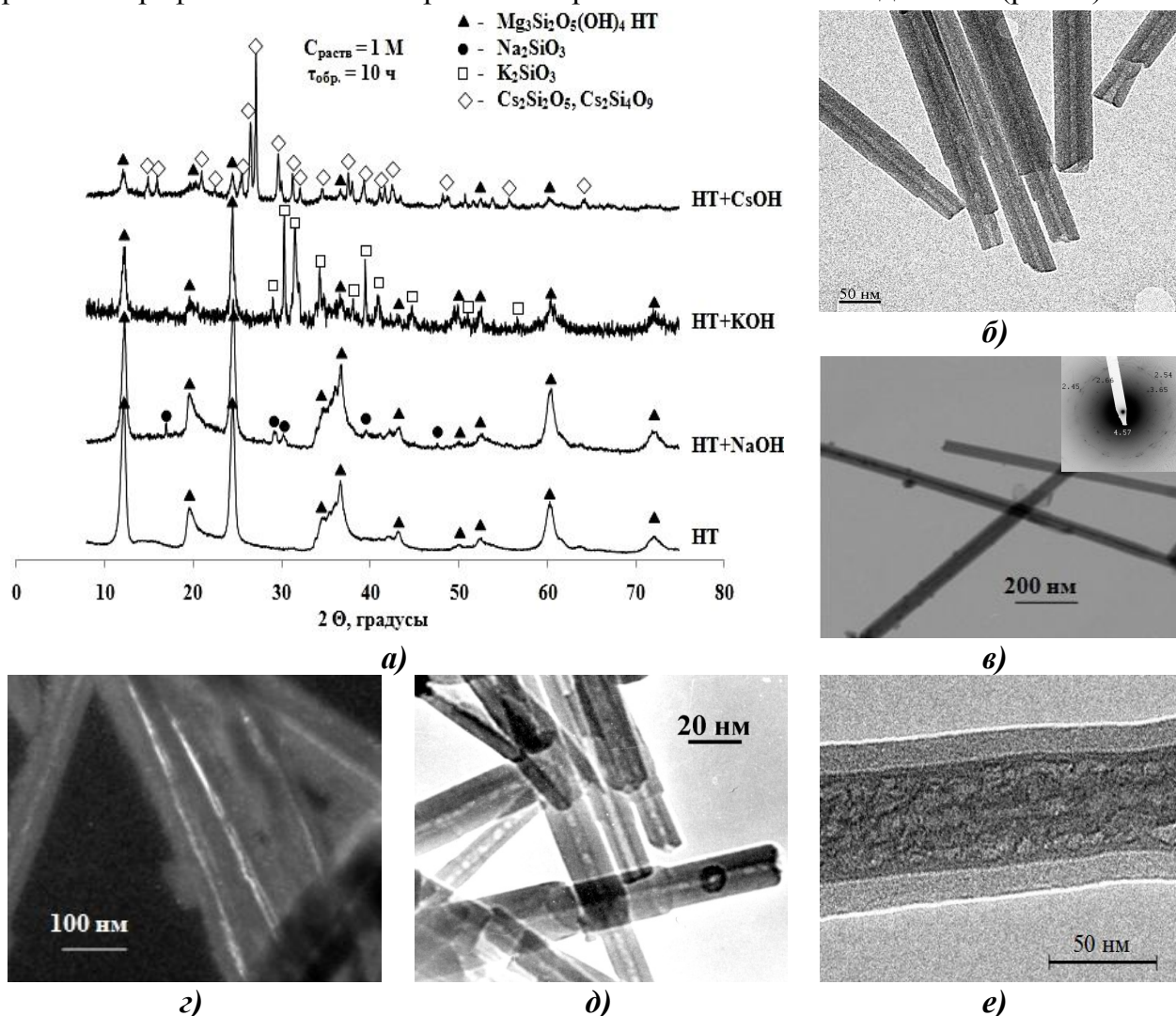


Рис. 4. а) – рентгеновские дифрактограммы исходных и обработанных нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; электронные микрофотографии б) – исходные нанотрубки $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и заполненные ($c=1 \text{ M}$, $t=80^\circ\text{C}$, $\tau=10 \text{ ч}$) в) и г) – NaOH; д) – KOH; е) – CsOH

Была проведена и более продолжительная обработка (до 24 ч) нанотрубок растворами CsOH, которая также не вызвала разрушения трубок.

Несколько иначе идут процессы интеркаляции и транспорта водных растворов солей – хлоридов – тех же щелочных металлов в нанотрубки Mg-хризотила. Построенные графики зависимости содержания ионов K, Na, Cs и Cl в нанотрубках

после обработки растворами солей фиксируют рост содержания ионов щелочных металлов и хлора с увеличением продолжительности обработки (рис. 5. а, б, в). Однако кинетика транспорта растворов CsCl в нанотрубках проявляет специфические черты.

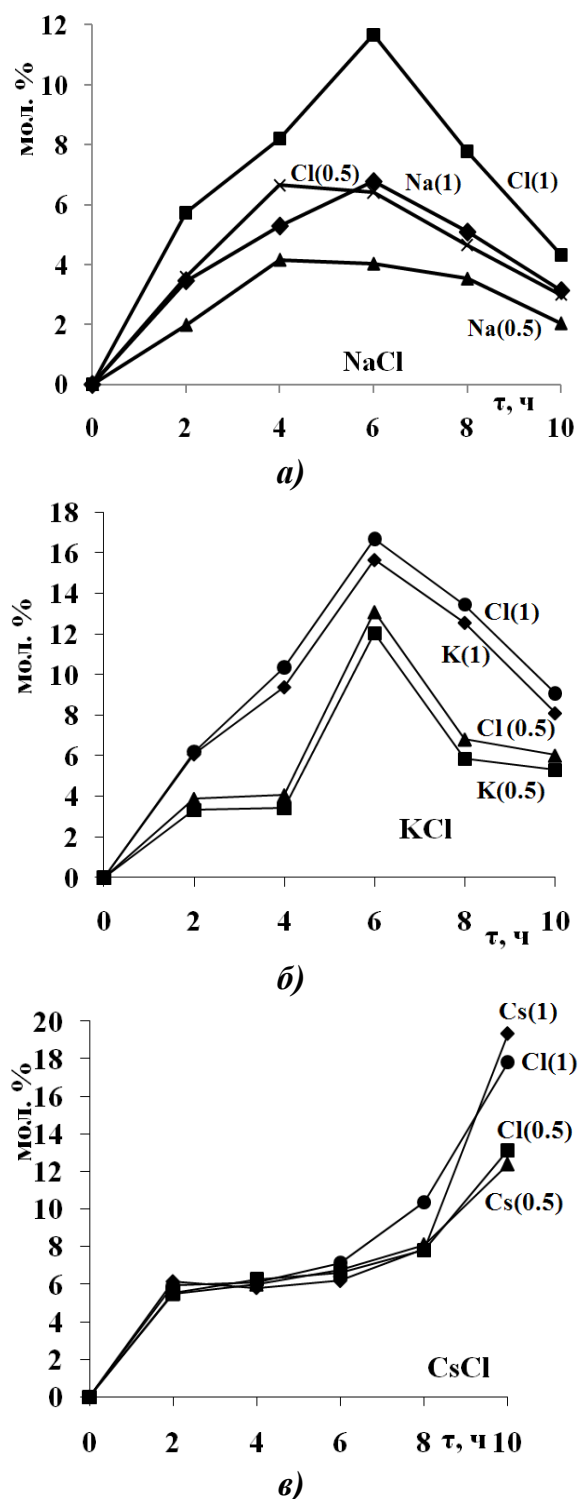


Рис. 5. Зависимость количества Na, K, Cs и Cl в нанотрубках $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (моль %) от продолжительности их обработки (t , ч) в растворах хлоридов (в скобках даны концентрации растворов, в М)

Интеркаляция этих растворов в нанотрубки в заметном количестве отмечается в первые 2 часа обработки НТ, почти не меняясь при увеличении продолжительности обработок до 6 ч в случае 1 М растворов CsCl и до 8 ч для менее концентрированных растворов 0.5 М, после чего происходит резкое увеличение заполнения НТ. Подтверждением этого служит и появление на дифрактограммах обработанных образцов рефлексов CsCl (рис. 6 а). В отличие от растворов CsCl интеркаляция и поведение растворов NaCl и KCl в нанотрубках практически аналогичны. Заполнение нанотрубок этими растворами постепенно растет с увеличением продолжительности воздействия растворов и достигает максимума при 6 ч обработке нанотрубок. При более длительном температурном воздействии на нанотрубки водных растворов NaCl и KCl, количество Na, K и Cl в них уменьшается. По-видимому, идет перераспределение компонентов раствора между объемной жидкостью и наножидкостью в гидросиликатных нанотрубках.

Стоит также отметить, что зависимости содержания щелочного иона и хлора в нанотрубках от продолжительности выдержки в растворах NaCl, KCl и CsCl (рис. 5 а, б, в) практически совпадают, что свидетельствует о нахождении ионов в нанотрубках в виде хлоридов щелочных металлов. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех случаях в результате установления равновесия между наножидкостью, локализованной в нанотрубках и объемной жидкой фазой

раствора соли соответствующего металла происходит проникновение раствора соли как преимущественно во внутренний канал нанотрубки, так и в межслоевые пространства структуры, приводящее к некоторому увеличению внешнего диаметра нанотрубок (рис. 6). Это подтверждается результатами рентгенографического исследования образцов, показавшими повышение значения рефлекса (002), отвечающее за межплоскостное расстояние (d/n) структуры хризотила, от 7.20 Å для исходных нанотрубок до 7.21 Å для нанотрубок обработанных дистиллированной водой и 7.30-7.31 Å для нанотрубок, обработанных растворами хлоридов щелочных металлов, что приводит к некоторому увеличению внешнего диаметра нанотрубок. На темнопольных изображениях отчетливо видно заполнение внутреннего канала нанотрубки, катионы цезия, как наиболее тяжелые атомы отражают электроны сильнее всего. Кроме того, расчеты, проведенные по данным микродифракции, снятой с внутренней заполненной части нанотрубки (канала), подтверждают наличие кубической фазы CsCl внутри нанотрубки (рис. 6, е).

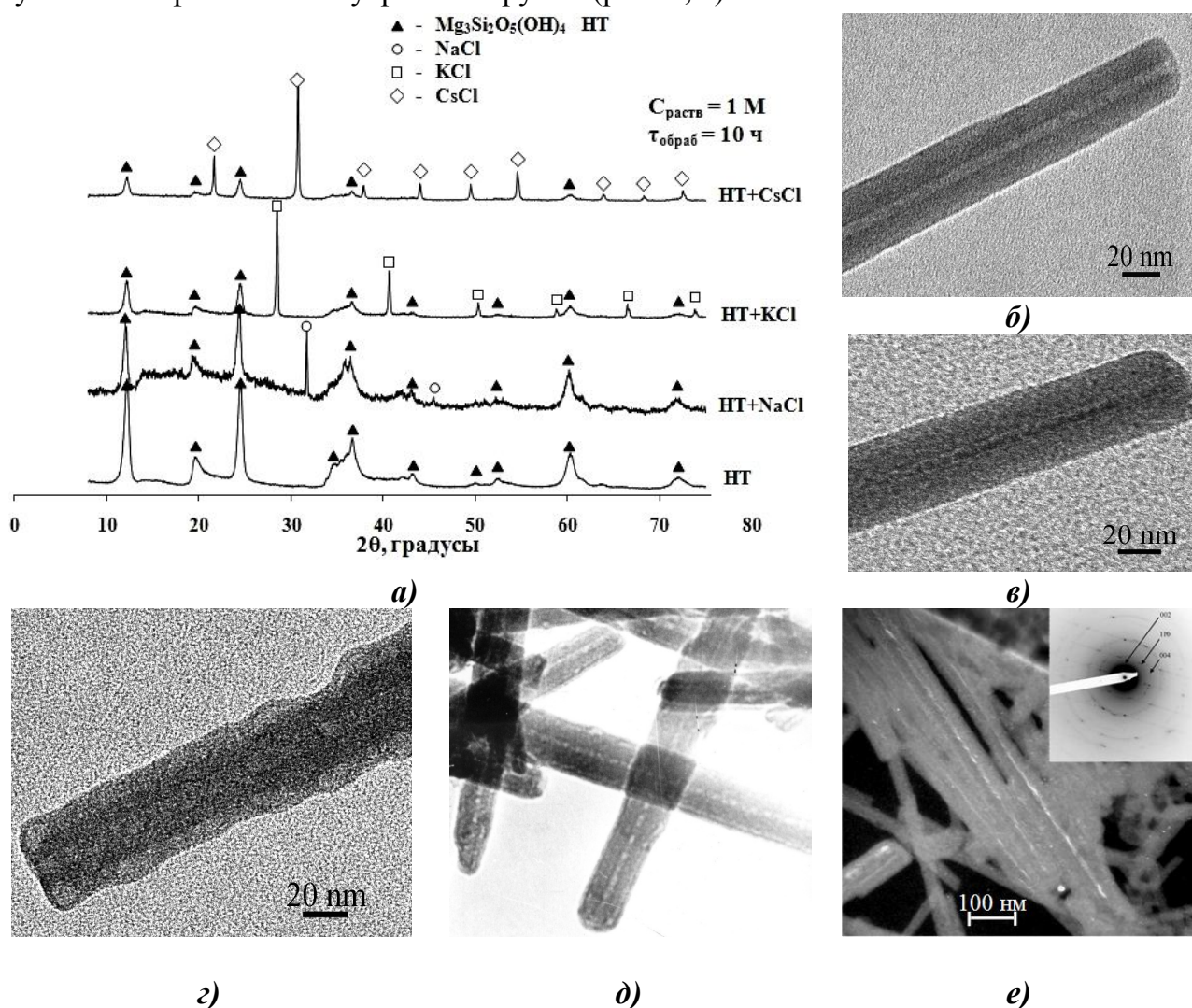


Рис. 6. а) - Рентгеновские дифрактограммы исходного и обработанных растворами хлоридов нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; электронные микрофотографии б) – исходных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; HT, заполненных растворами хлоридов (1 М, 80 °С, 10 ч) в), г) – NaCl; д) – KCl; е) – CsCl

Подобным же образом происходит взаимодействие хризотила с нитратами цезия и калия.

Заполнение цилиндрических нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ растворами гидроксидов и солей щелочных металлов при различных температурно-временных параметрах и атмосферном давлении.

Большой интерес представляло изучение влияния химического состава и размерных параметров (диаметра) нанотрубок хризотила на процесс их заполнения водными растворами.

С этой целью были проведены исследования по обработке растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов нанотрубок Ni-хризотила, отличающихся меньшим внутренним диаметром по сравнению с нанотрубками Mg-хризотила.

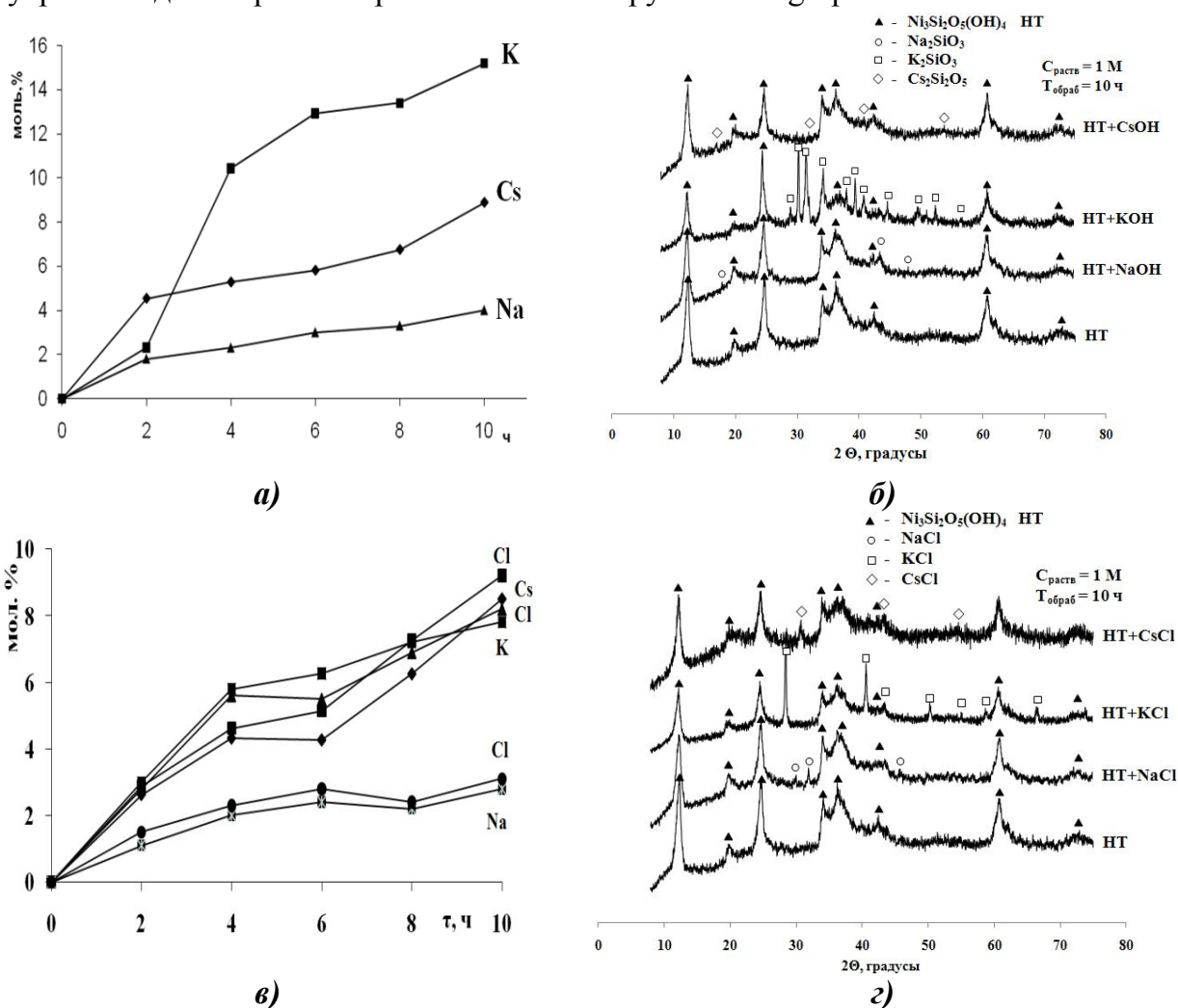


Рис. 7. а) и в) - зависимость количества Na, K, Cs и Cl в нанотрубках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (моль %) от продолжительности обработки (t, ч), в 1 М растворах гидроксидов (а) и хлоридов (в); б) и г) - рентгеновские дифрактограммы исходных и обработанных растворами гидроксидов (б) и хлоридов (г) нанотрубок

Выявлена общая тенденция процесса интеркаляции растворов в нанотрубки обоих составов. По степени заполнения нанотрубок хризотилов можно составить следующие ряды: $\text{KOH} > \text{CsOH} > \text{NaOH}$ и $\text{CsCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ в нанотрубках обоих составов.

Однако заполнение нанотрубок Ni-хризотила происходит медленнее, в меньшем объеме и отличается равномерным характером внедрения растворов в нанотрубки (рис. 7).

Локализация интеркалированных в нанотрубки Ni-хризотила растворов различной химической природы аналогична таковой в нанотрубки Mg-хризотила. Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования заполненных нанотрубок Ni-хризотила не зафиксировали разрушения их структуры и морфологии.

Заполнение конусовидных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ растворами гидросиликатов и солей щелочных металлов при различных температурно-временных параметрах и атмосферном давлении.

Помимо наночастиц цилиндрической формы, интересным было изучить вхождение растворов в наночастицы конусовидной формы. Наноконусы формируются при синтезе хризотила из нейтральных растворов, или в средах с минимальной концентрацией щелочи (до 0.3 масс. %).

По той же самой методике, что и для цилиндрических, было проведено заполнение конусовидных нанотрубок растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов.

После обработки конусовидных трубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 1 М растворами в течение 10 ч при 80 °С были получены следующие данные по содержанию в образцах элементов в мольных процентах. В табл. 2 приведено сравнение значений содержания К, Cs, Na и Cl в обработанных образцах наноцилиндров и наноконусов хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Таблица 2. Значение содержания Na, K, Cs и Cl в обработанных образцах наноцилиндров и наноконусов хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

Морфология нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Содержание Na, K, Cs и Cl в образцах после 10 ч обработки в 1 М растворах, моль %								
	NaOH	NaCl		KOH	KCl		CsOH	CsCl	
	Na	Na	Cl	K	K	Cl	Cs	Cs	Cl
цилиндр	2.36	3.13	4.32	35.09	8.11	9.07	18.97	19.32	17.81
конус	0.76	2.16	3.67	2.07	5.31	6.08	5.78	3.92	3.53

Взаимодействие трубок цилиндрической формы с указанными растворами происходит в большей степени, нежели конусообразной (табл. 3). По всей вероятности, это в первую очередь связано с тем, что сама геометрия объекта – конус – с одной стороны позволяет легче проникать раствору вовнутрь (диаметр конусов иногда достигает 100 нм), но с другой стороны, раствор по всей вероятности так же легко и вытекает из наночастицы. Кроме того, конусовидные трубки обычно представлены совокупностью конус в конусе, что, возможно, затрудняет проникновение растворов в эти объекты и механизм течения в них носит более сложный характер.

Заполнение цилиндрических Mg-хризотиллов водно-спиртовыми растворами.

Для практического применения весьма перспективно изучение процесса взаимодействия нанотрубок хризотила с органическими веществами.

Было предпринято исследование процесса заполнения цилиндрических нанотрубок Mg-хризотила водно-спиртовыми растворами (метилового, этилового, пропилового) концентрации 10, 25, 50, 75 об. % при различных температурно-временных параметрах ($t=22$ и 50 °C, продолжительность от 1 до 24 ч)

В результате проведенного исследования выявлено взаимное влияние взаимодействия нанотрубок с водно-спиртовыми растворами как на состав, состояние и свойства растворов (уменьшение их плотности, показателя преломления, увеличение pH) так и на структуру, морфологию и размеры нанотрубок. Тенденции изменения свойств водно-спиртовых растворов после обработки ими гидросиликатных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ имеют аналогичный (однотипный) характер для всех трех спиртов, поэтому ниже приведены данные только по водно-этиловому спирту (рис. 8).

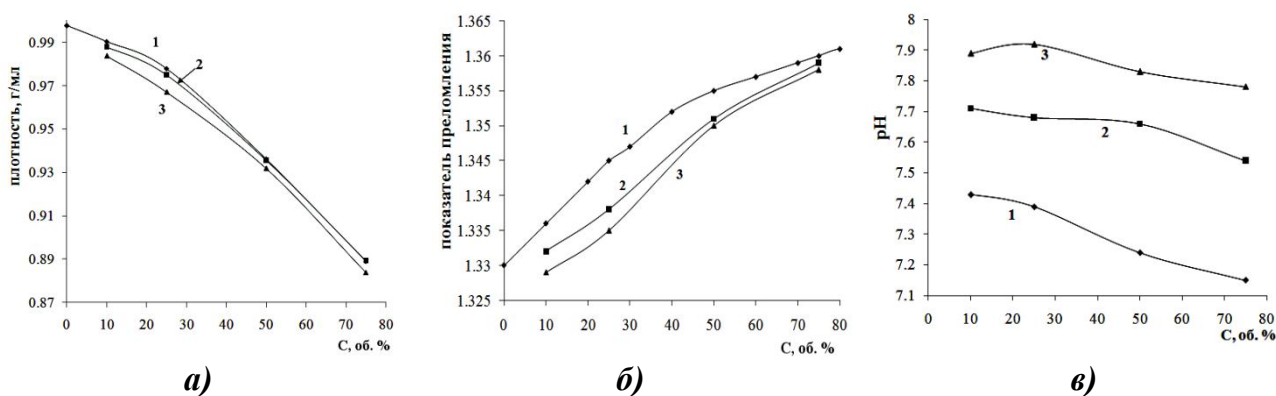


Рис. 8. а) - плотность; б) – показатель преломления и в) – pH водно-этиловых растворов различной концентрации - перед обработкой (1) и после обработки ими нанотрубок хризотила в течение 24 ч при температурах 22 °C (2) и 50 °C (3)

Установлено, что растворы спиртов, как и солей, заполняют не только внутренний канал нанотрубок, но и межслоевые пространства их структуры, отмечена частичная локализация водно-спиртовых растворов на поверхности нанотрубок.

Заполнение цилиндрических нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ растворами гидроксидов и солей щелочных металлов в гидротермальных условиях при повышенных температурах и давлениях.

Кроме заполнения гидросиликатных нанотрубок при атмосферном давлении представляло интерес исследовать процессы интеркаляции в нанотрубки хризотила жидких веществ в гидротермальных условиях при повышенных температурах и давлениях. Образцы нанотрубок хризотилов подвергали гидротермальной обработке водными растворами гидроксидов и хлоридов калия и цезия с концентрацией 0.5 и 1 М при температурах 100- 300 °C, давлении 70 МПа в течение различного времени: от 2 до 10 ч, ряд обработок был выполнен в течение 20 и 24 час. Проведенные исследования показали (рис. 9 и 10), что заполнение нанотрубок хризотила растворами КОН и KCl проходит в первые 6 часов их обработки в небольшом объеме (особенно 0.5 М растворами), и заметно увеличивается при более продолжительном воздействии растворов. Аналогичный характер процесса заполнения нанотрубок

хризотила в гидротермальных условиях зафиксирован и при обработке их растворами CsOH и CsCl.

Сопоставление результатов проведенного исследования по воздействию растворов на нанотрубки синтетических хризотиллов обоих составов при атмосферном и повышенном давлениях показывает однотипную направленность процессов заполнения нанотрубок и пространственную локализацию растворов в нанотрубках.

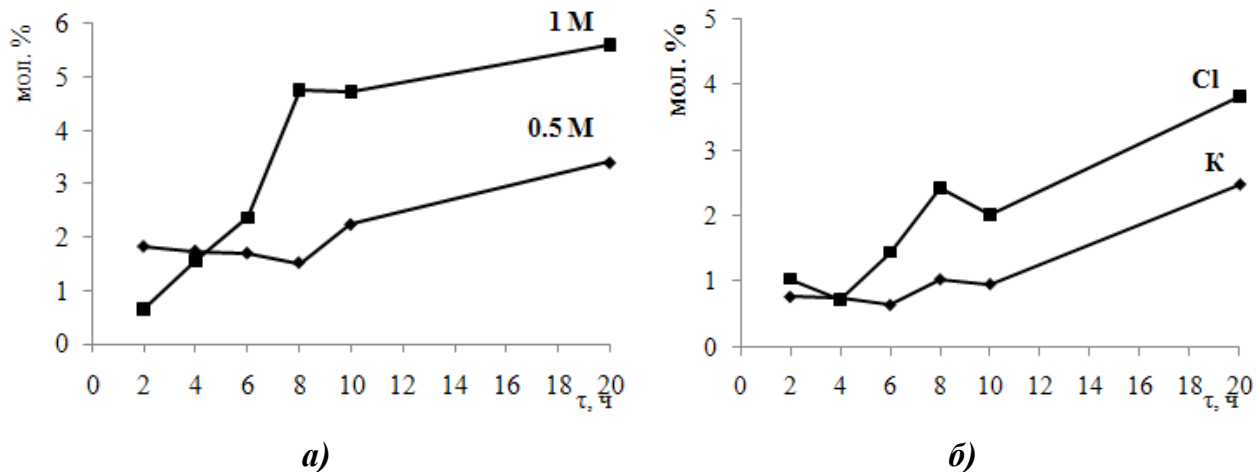


Рис. 9. Зависимость количества K и Cl в нанотрубке $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (моль %) от продолжительности обработки (t, ч) при 300 °C и 70 МПа: а) – в 0.5 и 1 М KOH; б) – в 1 М KCl

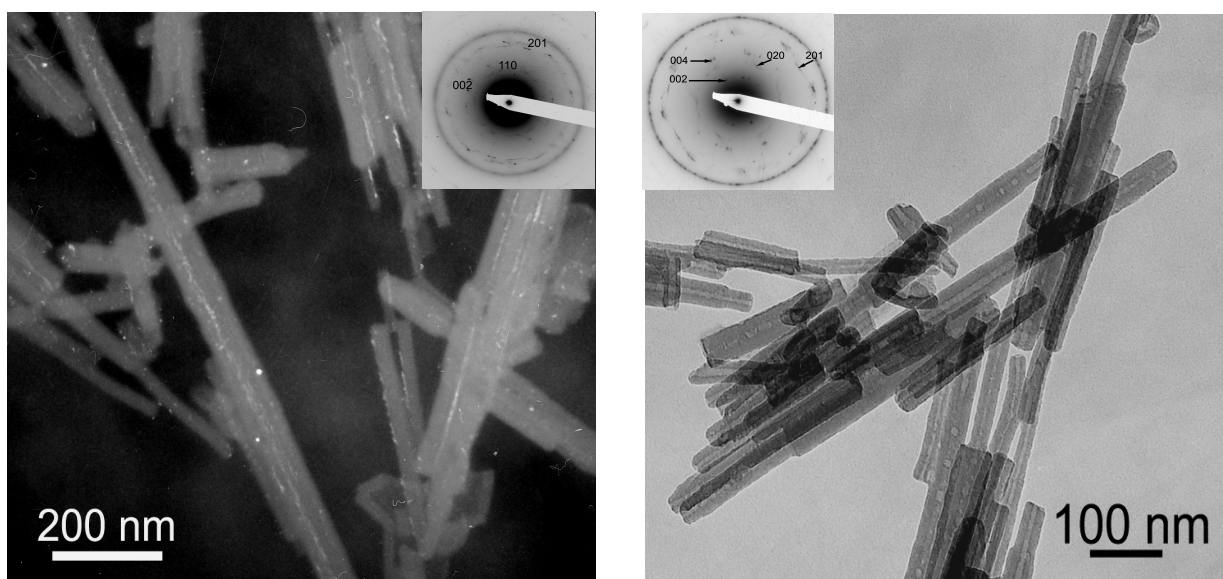


Рис. 10. Электронные микрофотографии образцов нанотрубок обработанных в гидротермальных условиях (300 °C, 70 МПа, 10 ч, 1 М раствор) а) – KOH; б) – KCl

Однако в гидротермальных условиях интеркаляция растворов в нанотрубки, проходит с меньшей скоростью и в меньшем объеме (особенно в нанотрубки Ni-хризотила), чем при атмосферном давлении, что, вероятно, объясняется изменением свойств растворов, их вязкости и плотности, в условиях повышенных температур и давлений.

Модифицирование цилиндрических трубок Mg-хризотила титаноксидными структурами.

В настоящее время активно разрабатываются методики модифицирования нанотрубок синтетического хризотила органическими соединениями для создания

орга́но-неорганических композиционных материалов. Модифицированием поверхности нанотрубок ароматическими и алифатическими соединениями получены устойчивые покрытия поверхности, обладающие новыми свойствами: сорбционными, люминесцентными, проводящими.

Положительный результат разработок в области органического модифицирования, стимулировал исследования по модифицированию синтетического хризотила неорганическими соединениями, в частности оксидными наноструктурами методом молекулярного наслаивания.

В этом плане представлялось целесообразным изучение процесса взаимодействия синтетического хризотила с парами TiCl_4 и H_2O методом молекулярного наслаивания (МН).

Было проведено четыре цикла последовательной обработки хризотила с T_0 равной 200 и 400 °С парами TiCl_4 и H_2O . Установлен монотонный характер процесса наращивания титаноксидных наноструктур на поверхности твердофазной матрицы. Исследование продуктов модифицирования выявило образование полиморфной разновидности TiO_2 – анатаза. Установлено, что содержание TiO_2 в продукте модифицирования после четырехкратной обработки хризотила составляет 6 масс. %. Варьируя температуру предварительной термообработки исходной матрицы и количество циклов МН, можно, в определенной степени, регулировать содержание титаноксидных структур в модифицированном продукте.

Возможности применения нанореакторов различного состава (Mg- и Ni-хризотил) в различных областях материаловедения и современной техники.

- иммобилизация и хранение газообразных и жидких веществ, в том числе радиоактивных. Возможность эффективной сорбции радионуклидов гидросиликатными нанотрубками позволит использовать их для очистки радиоактивно загрязненных водных сред, переработки жидких радиоактивных отходов, что может иметь значение для защиты окружающей среды от радиоактивных загрязнений.
- селективная сорбция отдельных компонентов растворов в технологиях очистки питьевой воды от тяжелых металлов и пестицидов;
- использование в косметологии и медицине в качестве контейнеров питательных и лекарственных веществ;
- использование заполненных нанотрубок в производстве проводящих пластиков;
- использование нанотрубок для очистки углеводородного сырья.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы формирования и роста гидросиликатных нанотрубок составов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила в гидротермальных условиях. Установлены специфические параметры целенаправленного гидротермального синтеза нанотрубок определенных размеров, оптимальных для интеркаляции в них жидких веществ.

2. Впервые разработана эффективная методика заполнения нанотрубок различной морфологии и размеров водными растворами соединений различной химической природы, применение которой позволило провести заполнение синтезированных нанотрубок растворами гидроксидов и солей щелочных металлов при различных температурно-временных параметрах и давлениях.
3. Впервые установлен механизм и кинетика транспорта растворов в нанотрубки. Обнаружено различное поведение, форма вхождения и пространственная локализация интеркалированных в нанотрубки растворов различной химической природы.
4. При введении растворов гидроксидов калия, натрия и цезия во внутренний канал нанотрубок хризотиллов изученных составов установлено химическое взаимодействие растворов с внутренним кремнеоксидным слоем нанотрубок, приводящее к фазовым и агрегатным превращениям растворов, образованию силикатов щелочных металлов и небольшой структурно-морфологической трансформации нанотрубок.
5. Транспорт растворов солей (хлоридов) калия, натрия и цезия и водно-спиртовых растворов (метанола, этанола, пропанола) зафиксирован не только во внутренний канал нанотрубок, но и в межслоевые пространства структуры синтезированных хризотиллов. Локализация растворов в нанотрубках не приводит к образованию новых соединений, но вызывает небольшое расширение структуры хризотиллов и увеличение диаметров нанотрубок в 1.5-2 раза.
6. Выявлено влияние химического состава, морфологии и размерных параметров нанотрубок на кинетику их заполнения и транспорт растворов.
7. Отсутствие деструкции и морфологической деградации нанотрубок Mg- и Ni-хризотиллов при заполнении их растворами различной химической природы при различных температурно-временных параметрах и давлениях позволяет рекомендовать нанотрубки синтезированных хризотиллов для иммобилизации и хранения различных жидких веществ, селективной сорбции отдельных компонентов растворов в технологиях очистки воды.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Взаимодействие нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с гидроксидом калия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 3. с. 389-392.
2. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Взаимодействие водного раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магния // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 361-364.
3. 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 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 12. С.1937-1945.
4. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 427-435.

5. 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.
6. Добровольская И.П., Дресвянина Е.Н., Попрядухин П.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Чвалун С.Н., Хоменко А.Т., Сапрыкина Н.Н., Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Структура и свойства волокон на основе хитозана, содержащих хризотил и галлуазит // ВМС Серия А. 2011. Т. 53. № 5. С. 1-7.
7. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Закономерности заполнения гидросиликатных нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ растворами гидроксида и хлорида натрия // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 4. С. 563-572.
8. 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.
9. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Поведение растворов хлорида и гидроксида калия в нанотрубках $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ // Матер. VII Межд. Науч. Конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 2007. С. 186-187.
10. Масленникова Т.П. Взаимодействие нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с гидроксидом и хлоридом калия // Тез. докл. IX Молодежной научной конференции, посвященной 60-летию Института химии силикатов РАН. Санкт-Петербург. 2008. С. 57-59.
11. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Заполнение хризотилевых нанотрубок растворами различного химического состава // Тезисы докл. VI Международного Симпозиума по истории минералогии и минералогических музеев минералогии, кристаллохимии, кристаллогенезису. Россия, г. Санкт-Петербург 18-20 июня, 2008 г. С. 121-123.
12. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Взаимодействие гидросиликатных нанотрубок с растворами гидроксидов и солей щелочных металлов // Материалы конференции VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Россия, г. Кисловодск 14-19 сентября, 2008 г. С. 202-204.
13. Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Образование и рост нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях // Тезисы докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Россия, г. Екатеринбург 21-24 октября, 2008г. С. 195.
14. Масленникова Т.П. Структурная трансформация нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при их взаимодействии с растворами различной химической природы // Тезисы докл. Международная зимняя школа по физике полупроводников. Россия. Г. Зеленогорск. 27 февраля – 2 марта 2009г. С. 19.
15. Chivilikhin S.A., Korytkova E.N., Maslennikova T.P., Popov I.Yu., Chivilikhin D. S., Gusarov V.V. Diffusion controlled evolution of nanorolls ensemble // Proceedings of

the XXXVII Summer School. Advanced problems in mechanics. St.-Petersburg (Repino). 30 June- 5 July, 2009. P. 152-156.

16. Масленникова Т.П. Нанореакторы для хранения жидких веществ // Тез. докл. X Молодежной научной конференции. СПб, ИХС РАН 10 сентября 2009 г. С. 54-58.
17. Малков А.А., Корыткова Э.Н., Штыхова А.М., Масленникова Т.П., Егорова И.В., Гусаров В.В. Структурно-химические превращения нанотубулярного хризотила и модифицирование его титаноксидными наноструктурами // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». СПб-Хилово. 28 сентября-4 октября 2009. С. 130-132.
18. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Анисимов К.С., Гусаров В.В. Химические реакции в жидких средах, локализованных в гидросиликатных нанотрубках // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». СПб-Хилово. 28 сентября-4 октября 2009. С. 315-316.
19. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Нанореакторы для хранения жидких веществ // Тезисы докладов участников Второго международного конкурса работ молодых ученых в области нанотехнологий RUSNANOTECH-09. Москва. 6-8 октября 2009. С. 632-634.
20. Dolgov I.S., Ivaschenko P.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P., Vojtylov V.V., Gusarov V.V. Electrooptical effects in solutions of nanotubes // 12 International symposium on colloidal and molecular electrooptica. Mainz, Germany. 14-17.03.2010. PP. 85-86.
21. Дресвянина Е.Н., Попрядухин П.В., Добровольская И.П., Юдин В.Е., Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Механические свойства композитных волокон на основе хитозана // Тезисы 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых ИВС РАН. 18-21 октября 2010. СПб. С. 105.
22. Попрядухин П.В., Дресвянина Е.Н., Добровольская И.П., Юдин В.Е., Сапрыкина Н.Н., Чвалун С.Н., Хоменко А.Т., Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Анизотропная структура композитных волокон на основе хитозана и хризотила // Тезисы 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых ИВС РАН. 18-21 октября 2010. СПб. С. 108.
23. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Масленникова Т.П., Дроздова И.А. Синтез нанотрубок гидросиликата алюминия $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой галлуазита в гидротермальных условиях // Тезисы Первой Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» ИХС РАН. 22-24 ноября 2010 г. г. Санкт-Петербург. С. 195.
24. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Заполнение гидросиликатных нанотрубок состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ растворами хлоридов и гидроксидов щелочных металлов // Тезисы докладов XI Молодежной научной конференции ИХС РАН г. Санкт-Петербург. 9-10 декабря 2010. С. 100-102.

25. Масленникова Т.П. Создание нанореакторов на основе гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила // Шестнадцатая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. Изд-во ЦОП РГГМУ. 2011. С. 65.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность и признательность за неоценимую помощь своему учителю к.т.н., доценту Корытковой Элеоноре Николаевне, коллективу лаборатории химического синтеза наночастиц и нанокompозитов ИХС РАН, н.с. Дроздовой Ирине Аркадьевне (ИХС РАН) и н.с. Ситниковой Алле Алексеевне (ФТИ РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований, с.н.с. Толкачеву Михаилу Дмитриевичу и вед инж. Павлову Максиму Рудольфовичу (ИГГД РАН) за данные энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, студентам Анисимову Константину Сергеевичу, Штыховой Александре Михайловне (СПбГТИ (ТУ)), Бровкину Александру Сергеевичу (СПбГУ ИТМО) за помощь в проведении ряда экспериментов. Отдельную благодарность выражаю моим родителям и всем родным и близким за терпение и поддержку.