Translated from Russian to English - www.onlinedoctranslator.com

As a manuscript

NOTE: Original Russian summary follows the English summary

Bodalev Ivan Sergeevich

THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE HETEROGENEOUS SYSTEM "Magnesium Hydrosilicate Nanotubes - Tetrachloride Vapors" TITANIUM, WATER AND HYDROGEN CHLORIDE"

02.00.21 - solid state chemistry
02.00.04 - physical chemistry

Dissertation abstract
for the degree of candidate of chemical sciences

St. Petersburg
2016

The dissertation was completed at the Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Materials of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)".

Scientific supervisors:

Malygin Anatoly Alekseevich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemical Nanotechnology and Materials of Electronic Engineering, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University);

Malkov Anatoly Alekseevich, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Nanotechnology and Materials of Electronic Engineering, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University).

Official opponents:

Lisichkin Georgy Vasilievich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Surface Chemistry Laboratory of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Lomonosov Moscow State University";

Kononova Svetlana Viktorovna, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory for the Synthesis of New Highly Thermally Resistant Polymers, Federal State Budgetary Institution of Science, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences.

Leading organization — Federal State Budgetary Institution of Science **Order of the Red Banner of Labor I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences**, St. Petersburg.

The defense will take place on June 20, 2016 at 14:00 in the auditorium of the department of resource-saving technologies at a meeting of the council for defending dissertations for the degree of candidate of science, for the degree of doctor of science D 212.230.11 in the federal state budgetary educational institution of higher professional education "St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) at the address: St. Petersburg, Moskovsky pr., 26.

The dissertation can be found in the Fundamental Library of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) at the address: 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr., 26 - and on the website of the institute: http:// technolog.edu.ru /documents/file/2931-2016-04-08-10-05-24.html.

Please send comments and feedback in two copies, certified with a seal, to the name of the scientific secretary at the address: 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr., 26, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University).

For information: tel. (812) 494-93-75, fax (812) 712-77-91, dissowet@technolog.edu.ru.

The abstract was sent on "___" _____ 2016

Scientific Secretary of the Dissertation Council Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor  A. A. Malkov

general description of work

Relevance of the research topic. In recent decades, a number of new solid-phase materials based on nanosized particles, tubes, and fibers have appeared. These include nanotubular hydrosilicate of magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ - an artificial analogue of chrysotile asbestos, obtained by hydrothermal synthesis. A chrysotile nanotube consists of several serpentine layers rolled into a cylinder, each of which is a junction of two two-dimensional networks: silicon-oxygen and magnesium hydroxide. Chrysotile and other layered silicates are of interest for use as catalysts, sorbents, and fillers for composite materials.

Chemical modification of the surface of layered silicates with compounds of various nature makes it possible to expand the scope of their application and control the functional properties. A promising method of such modification, which is also used for the treatment of nanodispersed substances, is the method of molecular layering. It is based on the chemical reactions of functional groups on the surface of a solid-phase matrix with low-molecular reagents supplied in turn from outside in accordance with a given program. There are extensive literature data on molecular layering using elementary and binary matrices, such as dispersed oxides of silicon, aluminum, magnesium, zirconium, semiconductor and metal substrates, etc. Titanium tetrachloride, which, in this regard, can serve as a test reagent in the formulation of studies related to the use of new matrices. It has been shown that, subject to the proper processing regime (primarily temperature), the nature of the growth of nanostructures synthesized by the molecular layering method is largely determined by the chemical composition and structure of the initial matrix, the location and surface density of its functional groups, factors that depend on the conditions for preparing the matrix.

Based on this, when implementing molecular layering on such a complex matrix as hydrosilicate nanotubes, one should take into account the features of their composition and structure. Thus, it is known that the mechanisms of the reaction of titanium tetrachloride with silicon and magnesium oxides (analogues of silicon-oxygen and magnesium hydroxide networks of chrysotile) are different: in the first case, protons in surface hydroxyls are replaced by titanium chloride groups, while in the second, along with the replacement of protons, a topochemical reaction occurs with the formation of bulk phases of magnesium chloride and titanium dioxide. In this regard, the synthesis process can be complicated by the occurrence of several parallel reactions. In addition, it should be taken into account that functional groups (hydroxyls) are part of not only the outer, but also the inner serpentine layers of the nanotube.

In view of the foregoing, a comprehensive study of structural and chemical transformations occurring during the interaction of titanium tetrachloride with nanotubular hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ seems to be an important scientific problem.

This work was supported in part by the Ministry of Education and Science (State Assignment for Research No. 601), the Russian Foundation for Basic Research (grants nos. 11-03-12040, 12-03-31271, and 13-03-00883) and the Government of St. Petersburg (PSP diploma no. 14053).

The degree of development of the research topic. In the works of predecessors, the study of natural chrysotile asbestos and synthetic nanotubes of hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ in the processes of molecular layering was not carried out. The modification of this compound was carried out by traditional methods of impregnation with salts, metals, organic substances from the liquid phase due to capillary forces or by a single treatment with one or another reagent from the liquid or gas phase

Chemical transformations in the process of molecular layering have been studied in sufficient detail in the interaction of elemental chloride vapors on elementary and binary matrices. Layered silicates are a fundamentally new type of matrix, since they have a complex hierarchical structure with the content of functional groups not only on the surfaces of several chemically different types, but also in the bulk.

Thus, a comprehensive study of physicochemical transformations occurring in nanotubes of magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ in the process of molecular layering on the example of their modification with titanium oxide nanostructures, is of undoubted scientific interest.

Goals and objectives of the work. The aim of the work is to modify nanotubes of hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ by treatment with titanium tetrachloride and water vapors and revealing the relationship between structural and chemical transformations occurring at different stages of synthesis, the composition of the products obtained and their structure.

Achieving this goal requires solving the following main tasks: 1. Investigate the state of the surface and structure of the matrix in its area thermal stability in order to select the modes of subsequent treatment with pairs of titanium tetrachloride and water.

2. To identify the influence of the temperature of the preparation of the matrix and its processing in pairs titanium tetrachloride on the composition and structure of modified nanotubes.

3. To study the structural-chemical transformations of the matrix under the action of hydrogen chloride, a by-product of titanium tetrachloride chemisorption.

4. Characterize the change in the composition and structure of the nanotubular magnesium hydrosilicate as a result of physicochemical processes occurring during repeated alternating treatment with titanium tetrachloride vapor and water.

Scientific novelty of the work. In this work, for the first time, a systematic study of the patterns of molecular layering of titanium oxide structures on a matrix prepared by preliminary annealing with a layered silicate structure, i.e., nanotubes of hydrous magnesium silicate Mg, was carried out.$_3Si_2O_5(OH)_4$.

A model for the dehydroxylation of nanotubes of hydrous magnesium silicate Mg is proposed.$_3Si_2O_5(OH)_4$ when the temperature rises from room temperature to 500 °C, the essence of which is the advancement of the reaction front from the outer surface in the direction of the axis.

It has been shown that dehydroxylation of the matrix surface as a result of preliminary annealing at 200–400°C does not change the amounts of titanium and chlorine added during the subsequent chemisorption of titanium tetrachloride at 200°C. In contrast, dehydroxylation of deep

serpentine layers of the matrix at 500°C causes a sharp (at least four times) decrease in the amount of chemisorbed titanium tetrachloride, as well as a change in the interaction stoichiometry. The observed regularities are apparently due to the fact that in the reaction with TiCl molecules$_{four}$involved are protons diffusing to the outer surface from the deep layers of the nanotube, which is consistent with the literature data on the mobility of hydroxyls in layered silicates.

The relationship between the chemisorption temperature of titanium tetrachloride and the nature of the ongoing chemical transformations has been revealed:

— at 150 °C, the interaction occurs on the surface and stops after the reaction of its available active centers;

— at 200–300 °C, the diffusion of hydroxyls inside the wall is activated nanotubes by defects in the crystal lattice, due to which the hydroxyls of deep layers enter into the reaction, however, intradiffusion braking causes a significant (by several orders of magnitude) decrease in the rate of the process;

— at 300–400 °C, internal diffusion of hydroxyls is supplemented by chemical dehydroxylation of the matrix under the action of released hydrogen chloride with the formation of water molecules capable of reacting with titanium tetrachloride.

The determining influence of the chemisorption temperature on the composition and structure of the final product of modification has been established:

— at a chemisorption temperature of 150–200 °C to the matrix surface isolated titanium oxide groups are attached that do not form a crystalline structure;

— when the chemisorption temperature rises to 300 °C, along with the addition of individual groups results in the growth of nanoparticles with a rutile-like structure due to the reaction of titanium tetrachloride and titanium chloride groups with water molecules released as a result of chemical dehydroxylation;

— at 400 °C, the proportion of rutile crystallites and their treelike polycrystalline agglomerates reaches 50% of the total amount of synthesized titanium oxide nanostructures.

Regularities have been established for the modification of chrysotile nanotubes by the method of molecular layering with repeated (up to four times) alternating treatment with titanium tetrachloride vapor and water in the selected temperature conditions: matrix preparation at 400 °C, titanium tetrachloride chemisorption at 150 °C and 200 °C, vapor-phase hydrolysis at heating from the chemisorption temperature to 400 °C, preparing for the next cycle at 400 °C. It is shown that at 150°C, starting from the second layering cycle, in the process of chemisorption proceeding with the release of hydrogen chloride, the groups ||OTiCl$_3$. At a chemisorption temperature of 200 °C, the ratio of the amounts of chlorine and titanium in the resulting surface titanium-containing groups is equal to four, which indicates the addition of modifier molecules to coordinatively unsaturated centers without the release of hydrogen chloride. The revealed features are apparently due to the fact that at 150°C only protons diffuse from the volume of the nanotube to its surface, while at 200°C the diffusion of oxygen atoms is also activated.

Theoretical and practical significance of the work. The theoretical significance of the studies carried out lies in revealing the regularities of molecular layering as applied to a new class of solid-state matrices—layered silicates. The influence of the temperature regime on the character

structural and chemical transformations that occur when the matrix is treated with titanium tetrachloride vapor and water, on the composition and structure of the modification products.

The revealed patterns of modification of a nanotubular hydrosilicate matrix with titanium oxide nanostructures make it possible to carry out directed synthesis of X-ray amorphous monolayers and crystalline particles with a given structure and morphology on its surface. The results obtained can be extended to other silicate matrices, primarily to lizardite and antigorite, which have the same composition as chrysotile. Modified nanotubular and lamellar silicates can be used as carriers of heterogeneous catalysts, fillers of composite materials, in the production of sensors, sorbents, in membrane technology, etc.

The results of the research were used in a laboratory workshop on the discipline "Chemical Foundations of Nanotechnology" at the Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Materials of the St. Petersburg Technological Institute (Technical University).

Methodology and research methods. The interaction of hydrosilicate nanotubes with titanium tetrachloride and water vapor was studied experimentally both in situ, using gravimetry, and through a complex physicochemical analysis of its products. Interpreting the results of the analysis, we relied, on the one hand, on the literature data on the structure and structural-chemical transformations of the initial matrix, and, on the other hand, on the work on the synthesis of nanostructures by the method of molecular deposition on the surface of other matrices. The proceeding heterogeneous chemical reactions were considered from the point of view of the core model of the structure of a solid substance by V. B. Aleskovskii.

Provisions for defense:

1. Model of thermal dehydroxylation of a hydrosilicate nanotube magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ from the outer surface to the axis as a result of annealing at temperatures up to 500 °C.
2. Effect of temperature on the nature of the interaction of hydrosilicate nanotubes with vapors of titanium tetrachloride and water, as well as on the elemental and phase composition, coordination state and morphology of grafted titanium oxide groups and the structure of the solid matrix.
3. Features of the interaction between the matrix and hydrogen chloride - by-product of chemisorption of titanium tetrachloride.
4. Patterns of molecular deposition of titanium oxide structures on surfaces of nanotubes in the selected modes.

Degree of confidence and approbation results. Reliability the results obtained in the work are determined by the use of modern physicochemical research methods, the convergence of data obtained by independent methods of analysis (for example, in the study of the chemical composition by the methods of chemical analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy, in the study of the phase composition by the methods of X-ray phase analysis and electron diffuse reflection spectroscopy, in the study the degree of degradation of the matrix by X-ray phase analysis and infrared diffuse reflection spectroscopy), statistical processing of experimental data, agreement of the obtained results and their interpretation with literature data.

The results of the work were tested at two international, one all-Russian with international participation and eight Russian conferences.

Publications on the topic of the dissertation. Based on the materials of the dissertation, 14 papers were published: 2 articles in a journal included in the list of peer-reviewed scientific publications of the Higher Attestation Commission under the Ministry of Education and Science of Russia, 4 publications in collections of conference materials and 8 publications in collections of abstracts of reports presented at conferences.

Applicant's personal contribution. The author personally analyzed domestic and foreign literature, synthesized all modified samples, carried out their elemental chemical and X-ray phase (for some of the samples) analysis and kinetic study, processed the data of physicochemical analysis (electron and infrared diffuse reflection spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy , X-ray photoelectron and energy-dispersive spectroscopy, adsorption research), participated in the discussion of the obtained data, and also prepared the texts of publications.

Structure and scope of work. The dissertation consists of an introduction, seven chapters, a conclusion and a list of references, including 250 titles. The work is presented on 172 pages, contains 25 tables and 38 figures.

The main content of the work

Chapter 1. The first chapter reviews the literature on the structure, properties and application of natural chrysotile asbestos and synthetic nanotubular hydrosilicate of magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Special attention is paid to the heterogeneity of the structure of nanotubes and structural-chemical transformations that occur when they are heated. It is concluded that chemical modification can significantly expand the possibilities of their application in terms of functional properties and safety. At the same time, the chemical nature of the interaction of modifier reagents with various components of the chrysotile matrix: the outer surface, the channel and ends, the brucite and silicon-oxygen networks, the outer and deep serpentine layers, has not been sufficiently studied.

Chapter 2. A brief description of the method of molecular layering is given, works on the chemical assembly of titanium oxide nanostructures from titanium tetrachloride and water on a silica surface, as well as on the interaction of titanium tetrachloride with magnesium oxide, are analyzed. It is shown that the predominantly covalent silicon-oxygen and typically ionic magnesium oxide matrices, analogous to the silicon-oxygen and brucite networks of the serpentine layer, differ significantly in the nature of interaction with titanium tetrachloride.

Chapter 3. The solid-phase matrices used in the work, low molecular weight modifiers and auxiliary reagents, synthesis procedures, and methods of physicochemical analysis are described. Data on the reproducibility of experimental results are presented.

Nanotubular hydrosilicate of magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, synthesized by the hydrothermal method at the Institute of Silicate Chemistry. IV Grebenshchikov RAS, and talc powder. Modification was carried out according to the method of molecular layering by successive treatment with titanium tetrachloride vapor or hydrogen chloride obtained from

hydrochloric acid, and distilled water vapor with a purge between stages of dry nitrogen or helium in flow reactors of two types: with McBain scales, which were used for in situ gravimetric control, and with a porous septum. The temperature of preliminary annealing of nanotubes (T_{about}) and chemisorption temperature (T_{xs}) of titanium tetrachloride were varied in the ranges of 200–500 and 150–400°C, respectively. The nanotubes were treated with hydrogen chloride at 200 and 400°C. Talc was prepared at 400°C and treated with titanium tetrachloride at 200 and 300°C. Hydrolysis was carried out in two stages: the first T_{xs}, the second - with heating up to T_{about} and holding at this temperature.

The amounts of titanium and chlorine added to and released from the samples during modification were determined by the photometric method and mercurimetric titration, respectively, and the local composition of the samples was determined by the method of energy dispersive X-ray spectroscopy. The values of the change in the mass of the samples and the content of titanium and chlorine in them were recalculated per gram of the anhydrous Mg core.$_3Si_2O_7$(1 g_0) in their composition. The structure of the original and modified samples was studied by X-ray diffraction analysis. The coordination state of titanium was determined from the electronic spectra of diffuse reflection. Changes in the configuration of chemical bonds between atoms were studied by infrared transmission and diffuse reflection spectroscopy. Adsorption analysis was carried out using the Brunauer-Emmett-Teller and Barrett-Joyner-Halenda methods. Micrographs of samples were obtained by transmission and scanning electron microscopy.

Chapter 4. The influence of preliminary annealing of nanotubular hydrous magnesium silicate on its composition and structure and on subsequent interaction with titanium tetrachloride vapor and water is considered. Based on a comparison of the literature and experimental data on the change in the mass of chrysotile upon heating and from the analysis of diffraction patterns, it was suggested that the dehydroxylation of the nanotube occurs in the direction from the outer surface to the axis. According to the proposed scheme, when the temperature rises from room temperature to 400 °C, two serpentine layers of the largest diameter gradually lose constitutional water, while at 500 °C volumetric dehydroxylation occurs: the nanotube releases about 80% of constitutional water. In this case, only a stable core with a diameter of about 17 nm, which includes several layers closest to the axis, remains unchanged.

A change in the annealing temperature in the range of 200–400°C has only an insignificant effect on the composition of the products of the interaction of nanotubes with titanium tetrachloride vapor at T_{xs}= 200 °C (see Fig. 1): gravimetric curves and titanium content [Ti] = 0.35–0.39 mmol/$g_0$coincide within the experimental error, and the molar ratio [Cl_Σ] / [Ti] = 2.2–2.6 in chemisorption products corresponds to the reaction of the TiCl molecule$_{four}$with one or two hydroxyls of the matrix ||OH according to the scheme

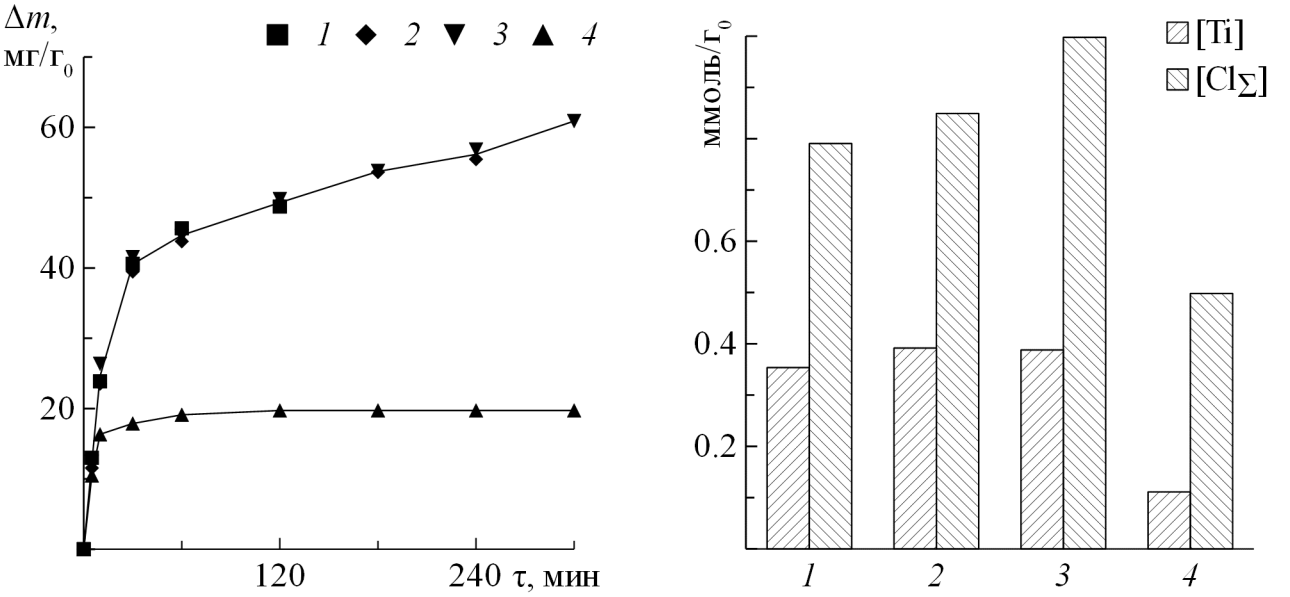
$$n||OH + TiCl_{four} \rightarrow ||O_nTiCl_{4-n} + nHCl. \quad \text{(one)}$$

At the same time, with an increase T_{about}up to 500 °C, the amount of added titanium decreases by a factor of 3.4, to 0.11 mmol/g_0, and the ratio [Cl_Σ] / [Ti] increases to

values around 4, corresponding to the dissociation of TiCl molecules four on coordinatively unsaturated centers (||Mg δ+, ||O δ–):

$$m(||Mg^{\delta+}, ||O^{\delta-}) + TiCl_4 \rightarrow (m||MgCl, ||O_mTiCl_{4-m}). \quad (2)$$

Such change stoichiometry interactions after volumetric dehydroxylation of the matrix at 500°C, together with the absence of comparable changes after dehydroxylation of the outer serpentine layer at 400°C, suggests that OH groups of the following layers also enter reaction (1). The latter is possible either after the destruction of the outer layer, or due to the diffusion of H ions+ or OH– from deep layers to centers ||O δ– or ||Mg δ+ on a surface.



a *b*

T about, °C: *one*—200, *2*—300, *3*—400, *four*—500; *T* xs = 200 °C *a*)

and content of titanium [Ti] and chlorine [Cl Σ] in the obtained samples (*b*)

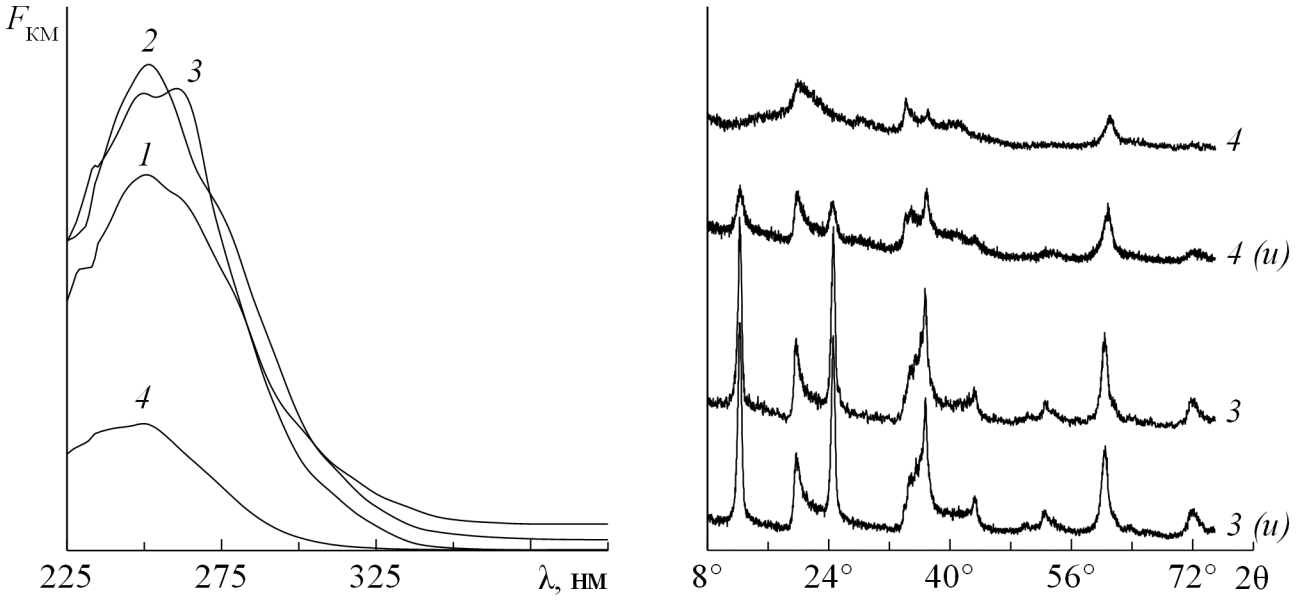
The absorption maximum at 250 nm in the electronic diffuse reflectance spectra of all modified samples (Fig. 2*a*, where *F* KM is the Kubelka-Munch function) corresponds to isolated titanium-oxygen octahedra. At the same time, comparison of the mass change at the stages of hydrolysis and subsequent heat treatment with the amount of released hydrogen chloride indicates dehydroxylation (complete or partial) of the resulting titanium hydroxide groups:

$$||O_nTiCl_{4-n} + (4-n)H_2O \rightarrow ||O_nTi(OH)_{4-n} + (4-n)HCl, \quad (3)$$

$$||O_nTi(OH)_{4-n} \rightarrow ||O_nTi^{\delta+}O^{\delta-}{}_p(OH)_{4-n-2p} + pH_2O \quad \text{(four)}$$

- which corresponds to the coordination number of titanium no higher than four. An increase in the coordination number to six, recorded by diffuse reflectance spectra, can be caused by the adsorption of water molecules from the atmosphere and in such

case is a sign of the location of the synthesized groups on the surface of the nanotube. Diffractograms (Fig. 2*b*) make it possible to state the preservation of the chrysotile structure after modification at $T_{about} \leq 400$ °C and violation of the ordered packing of layers at $T_{about} = 500$ °C. However, even in the latter case, there are no reflections of any new crystalline phases, and micrographs confirm the preservation of the nanotube morphology.



a *b*

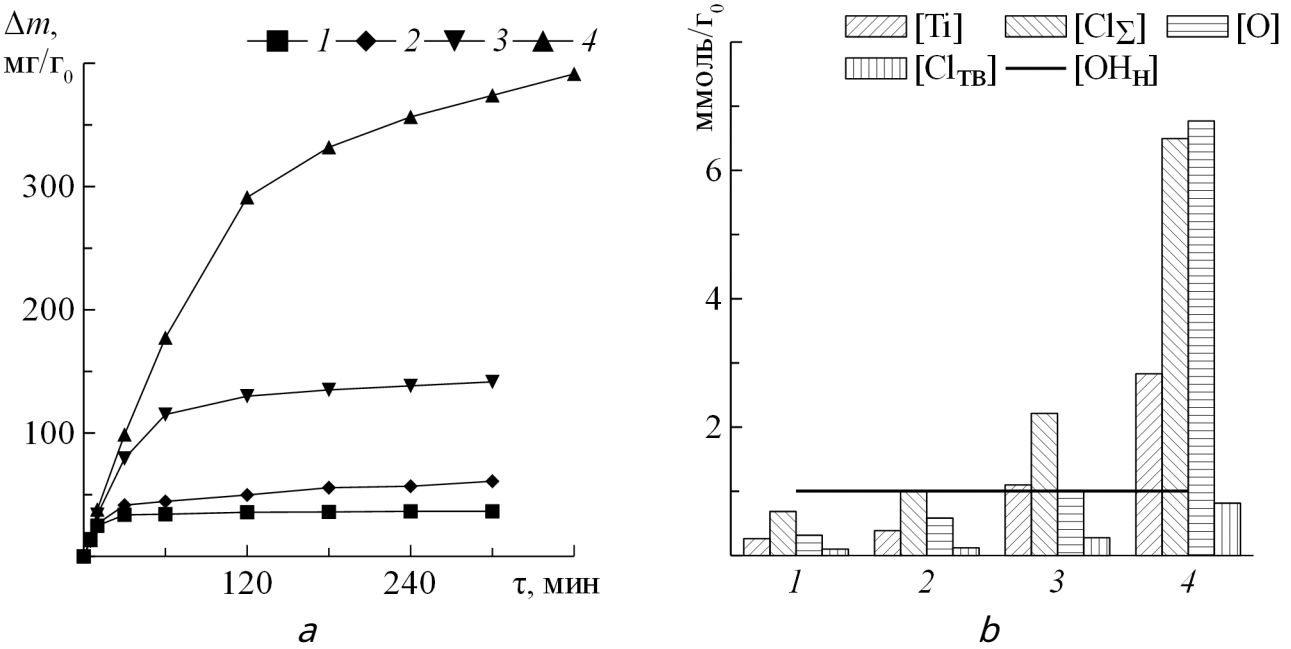
*T*about, °C: *one*—200, *2*—300, *3*—400, *four*—500; *T*xs = 200 °C; *and*- original samples Figure 2 - Electronic spectra of diffuse reflection (*a*) and diffractograms (*b*) nanotubular hydrous magnesium silicate after annealing at different temperatures and modifications with titanium oxide nanostructures

The arrangement of titanium-containing groups on the surface of the nanotube with the matrix structure unchanged indicates that at $T_{about} = 200–400$ °C, hydroxyls of deep serpentine layers participate in reaction (1) due to activation diffusion of H^+ ions to the surface along the defects formed as a result of annealing. Apparently, in this case, primary chemisorption occurs according to scheme (2) and the subsequent reaction of the proton with the chloride ion attached to the matrix:

$$||MgCl + H^+ \rightarrow ||Mg^+ + HCl. \quad (5)$$

Chapter 5. The effect of chemisorption temperature on the process and modification products is considered. Gravimetric curves (Fig. 3*a*) are demonstrated for each T_{xs} rather sharp deceleration of the interaction upon reaching a certain critical value of the mass gain. Formal kinetic analysis confirms that the curves consist of two segments that differ in kinetic regime. In this case, in the initial section, one of the two regimes is realized, which provides a higher reaction rate at the same degree of conversion. At $T_{xs} = 150$ and 200 °C, the first stage can be correlated with the reaction according to scheme (1) due to the diffusion of protons from the surface layers, and the second stage, with the advance of the reaction front to the nanotube axis due to the diffusion of oxygen and chlorine (at 150 °C, very limited, possibly beyond one layer).

At T_{xs}= 300 and 400 °C, the titanium content in chemisorption products exceeds the calculated amount of OH groups [OH_n] on the outer surface of even a fully hydroxylated nanotube (see Fig. 3*b*). However, the ratio [Cl_Σ] / [Ti] is still less than three, i.e., the reaction proceeds with active release of hydrogen chloride and consumption of hydroxyls. Consequently, at these temperatures, a topochemical reaction involving hydrogen and oxygen atoms from several serpentine layers takes place, leading to the formation of titanium-containing groups in the amount of more than one monolayer. The change in the kinetic regime can be explained by the fact that molecular particles of different chemical nature diffuse at different stages: H_+,OH_-, O_{2-}, H_2Oh



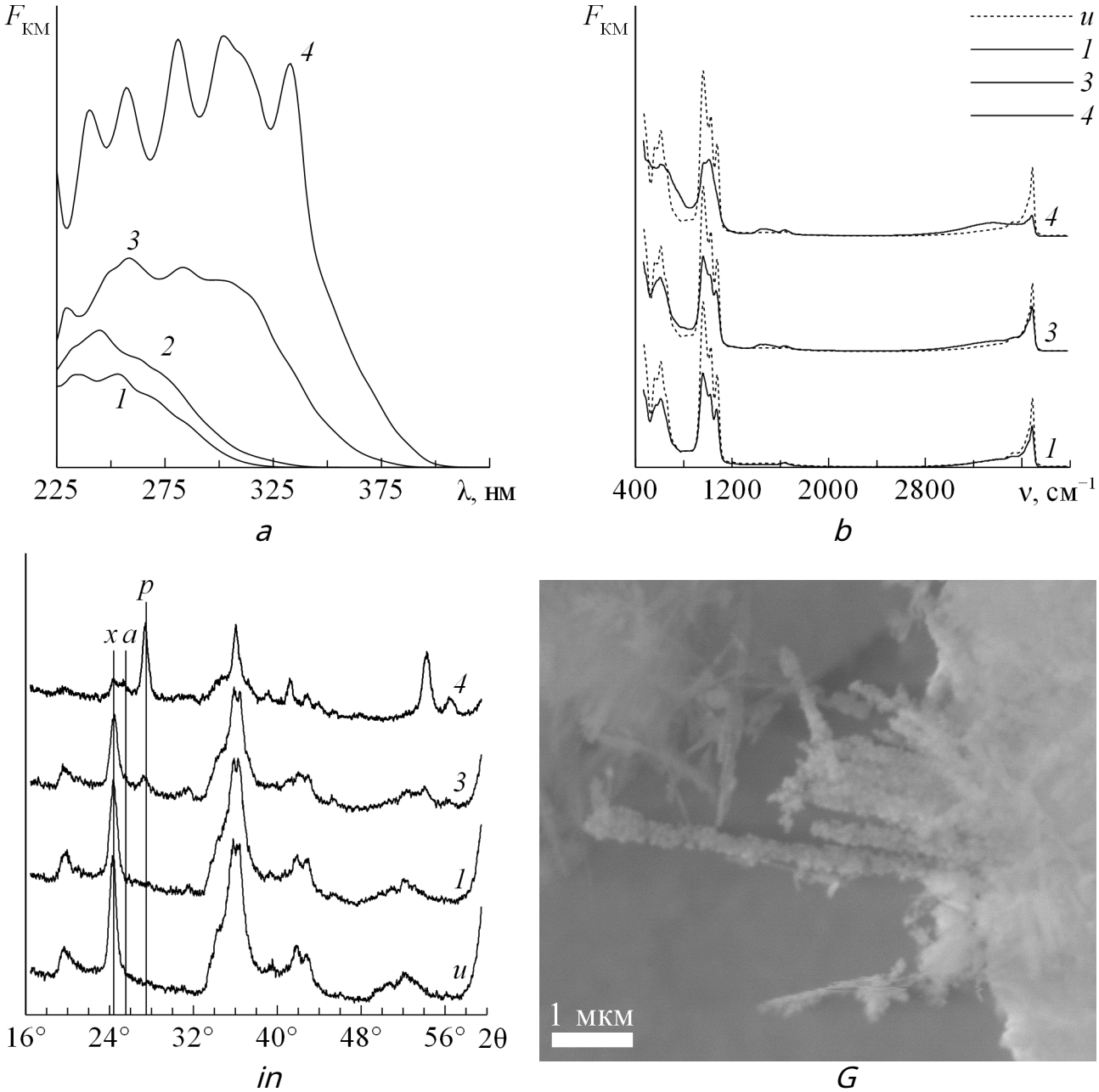
T_{about}= 400 °C; T_{xs}, °C: *one*—150, *2*—200, *3*—300, *four*—400 Figure 3 — Change in the mass of nanotubular hydrous magnesium silicate during treatment with titanium tetrachloride vapor at different temperatures (*a*) and content elements in grafted groups up to ([Cl_Σ]) and after ([Ti], [Cl_{tv}], [O]) headspace hydrolysis (*b*)

Specially conducted experiments to study the interaction of titanium tetrachloride with talc showed that in the temperature range under study, the siloxane surface and the edge silanols of the hydrosilicate layer attach no more than a monolayer of titanium chloride groups. Hence, we can conclude that the front of the topochemical reaction of titanium tetrachloride with the chrysotile nanotube moves from the outer surface to the axis, while the reactions on the channel and end surfaces do not significantly affect the course of modification.

Diffuse reflectance spectra of samples modified at T_{xs}= 150 and 200 °C (*one* and *2* in fig.four *a*), have an absorption maximum in the region of 230–250 nm in the absence of reflections of crystalline titanium dioxide in the diffraction patterns (see Fig. *one* in fig. four *in*), which corresponds to isolated titanium oxide groups not linked into a common crystal structure. The same decrease in the intensity of all absorption bands of chrysotile in the infrared spectrum of diffuse reflection (Fig. 4*b*, spectra *and* and *one*) with their shape unchanged and all reflexes on

X-ray diffraction pattern may be due to screening of the matrix by titanium oxide groups attached to its surface, which reflect infrared radiation.

With an increase T_{xs} up to 300–400 °C in electronic spectra (*3* and *four* in fig. four *a*) wide plateaus appear with a transition from maximum absorption to total reflection in the region of 320–400 nm. In infrared spectra, there is an increase in absorption at wave numbers below 900 cm^{-1}. Such features of the spectra are characteristic of extended titanium oxide structures. On the diffraction patterns at T_{xs} = 300 °C, the two most intense reflections of rutile appear at 27.6° (0.323 nm) and 54.5° (0.168 nm), and at T_{xs} = 400 °C - all the main reflections of rutile and



T_{about} = 400 °C; T_{xs}, °C: *one*—150, *2*—200, *3*—300, *four*—400; *and* - original sample
Reflexes: *X* - chrysotile, *a* - anatase, *R* - rutile

Figure 4 - Electronic (*a*) and infrared (*b*) diffuse reflectance spectra, diffraction patterns (*in*) and micrograph (*G*, T_{xs} = 300 °C) nanotubular hydrosilicate magnesium modified with titanium oxide nanostructures at different chemisorption temperatures

two most intense anatase reflections at 25.5° (0.349 nm) and 48.2° (0.189 nm). Thus, along with surface titanium oxide nanostructures, during modification, titanium dioxide crystallites are formed, the titanium content in which is from 23 to 55% of its total amount. Judging by the characteristic micrograph (Fig. 4*G*), at T_{xs} = 300 °C, crystallites are spherical particles 50–100 nm in diameter, covering the surface of some nanotubes, while at T_{xs}= 400 °C, one can also observe tree-like agglomerates of larger particles with a size of about 300 nm (at T_{xs}= 150 °C, there are no similar particles in the images). The increased content of titanium in these particles is confirmed by energy-dispersive X-ray spectra, according to which the [Ti]/[Si] molar ratio in regions containing particles is, on average, 1.5–2.0 times higher than at a distance from them. From a comparison of the [Cl]/[Si] and [Ti]/[Si] ratios in individual particles covering nanotubes and in agglomerates, it can be concluded that the chlorine remaining in the modified samples is predominantly bound to the matrix rather than to titanium dioxide particles. This conclusion is consistent with the diffusion of chlorine into the depth of the nanotube wall, and oxygen to the surface.

The height of the diffraction peak (004) was used to determine the degree of change in the matrix structure, which increases from less than 10% at T_{xs}= 150 °C up to 50–70% at T_{xs}= 400 °C. Thus, at T_{xs}= 150 °C, modification causes a structural transformation of only the outer serpentine layer of the nanotube, the functional groups of which directly interact with titanium tetrachloride. At T_{xs}= 200–300 °C, the changes already affect up to four layers of the largest diameter, but they manifest themselves mainly only in the violation of the long-range order, as evidenced by the invariance of the shape and relative intensities of the absorption bands of chrysotile in the infrared spectra. In contrast to this, at T_{xs}= 400 °C band intensity at 3690 cm^{-1}
decreases by 2–3 times, confirming the dehydroxylation of not only the outer, but also the deep serpentine layers. Changes in the Relative Intensities of the Peaks of the Silicon-Oxygen Core at 900–1100 cm^{-1}indicates that dehydroxylation and amorphization affect the brucite component and layers of a larger radius more strongly than the silicon-oxygen component and layers of a smaller radius. These observations are consistent with the propagation of the reaction front from the surface to the axis and indicate that the silicon–oxygen networks perform a barrier function, preventing the destruction of the matrix structure.

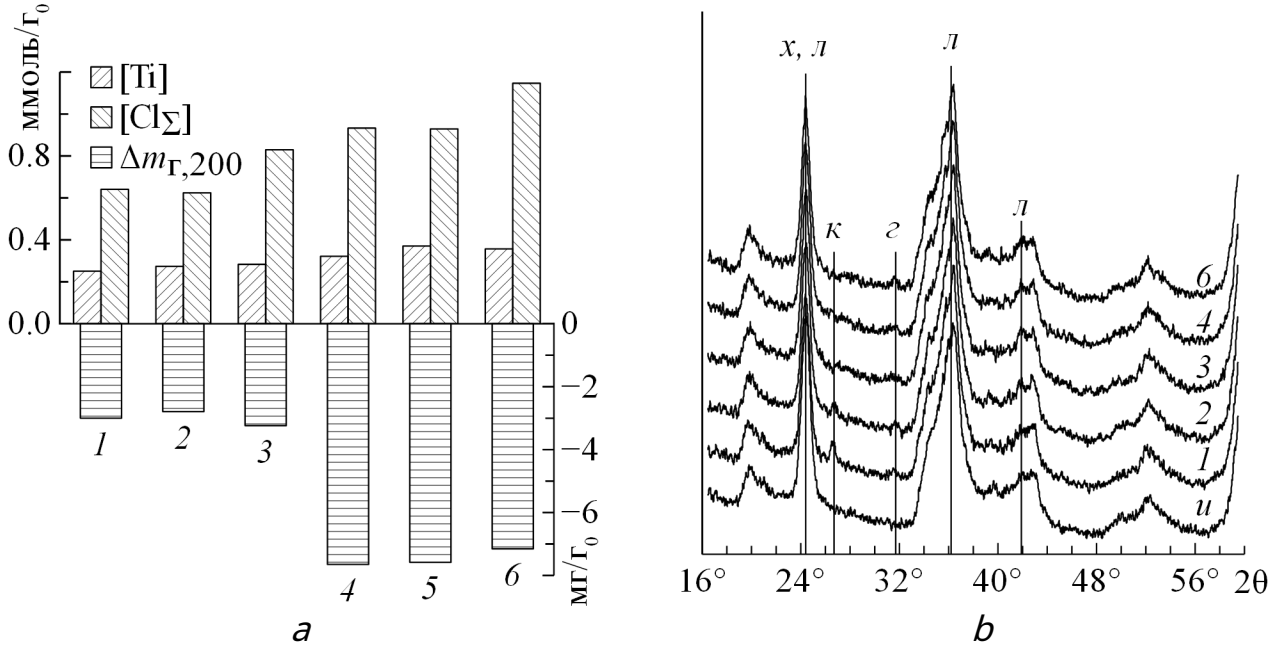
The invariance of the porous structure of the initial and modified samples, established by adsorption studies and confirmed by micrographs, indicates the preservation of the internal channels of nanotubes and the method of their packing during modification under the considered conditions.

Chapter 6. In the sixth chapter, the mechanisms of delivery of oxygen atoms from deep serpentine layers to the surface of the matrix during its treatment with titanium tetrachloride are studied.

Internal diffusion of oxygen atoms, which ensures the formation of Mg–O–Ti bonds at 200°C after saturation of the active centers ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$) of the outer surface of the nanotube were studied by analyzing the intermediate products of chemisorption. Experiments carried out at T_{about}= 400 °C, T_{xs}= 200 °C and different duration of chemisorption $\tau_{xs}$from the range of 15–300 min showed that the relatively sharp growth retardation observed on the gravimetric curves

mass at τ = 15–30 min is accompanied by a qualitative change in the nature of the interaction. Thus, the amount of hydrogen chloride released at the stage of chemisorption is practically the same for all considered $\tau_{xs}$and is 0.56 mmol/$g_0$with a standard deviation of 0.06 mmol/g_0. In this case, the number of coordinatively unsaturated oxygen atoms ||$O_{\delta-}$on the dehydroxylated outer surface of a nanotube, calculated from its specific value and unit cell parameters, is 0.50 mmol/g_0. Thus, after the first 15 min, the evolution of hydrogen chloride as a result of reactions (2) and (5) practically stops due to the saturation of all available centers ||$O_{\delta-}$. Subsequently, groups with the molar ratio [Cl_Σ] / [Ti] = 4. Mg–O–Ti bonds at this stage can be formed due to oxygen diffusion (obviously slower than proton diffusion) from deep serpentine layers to ||Mg centers+surface by the oxygen sublattice vacancies formed as a result of annealing in the form of H_2O or OH anions-or O_2-followed by diffusion of chlorine in the opposite direction as HCl molecules or Cl ions-. It can be assumed that as a result of diffusion processes, the chemical composition and structure of not only the formed surface groups, but also the magnesium hydrosilicate core change.

In turn, the composition and structure of the chemisorption product affect the nature of the course of vapor phase hydrolysis. So, with an increase in $\tau_{xs}$from 15–60 min to 120–240 min Δ value$m_{g,200}$(mass change during treatment with water vapor at 200 °C) increases by a factor of 2.5 (Fig. 5*a*). Apparently, the structure of the chemisorption product, and not only its composition ([Ti], [Cl_Σ]), which with increasing τ_{xs}does not change abruptly, but gradually.



*T*about= 400 °C; *T*xs= 200 °C; τxs, min:*and*— 0,*one*—fifteen,*2*—thirty,*3*—60,*four*—120*5*—180,*6* — 240

Reflexes:*X*- chrysotile,*to*- quartz,*l*- lizardita,*G*— halite*a*, [Ti] and [Cl_Σ]), change in mass as a result of subsequent vapor phase hydrolysis at

200°C (*a*, Δ$m_{g,200}$) and diffraction patterns of modified samples (*b*)

The nature of the structural transformation of the matrix during chemisorption was determined based on the analysis of diffraction patterns (Fig. 5 *b*). Judging by the invariability of the position, shape and intensity of most reflections of the matrix, most of its volume retains its original structure. The appearance of a quartz reflection at 26.7° (0.334 nm) and some weakening of the height reflection of the serpentine packet at 24.4° (0.365 nm) after 15-min chemisorption and subsequent vapor-phase hydrolysis can be explained by recrystallization of the silicon-oxygen network of the outer serpentine layer as a result of the interaction of titanium tetrachloride with its brucite network . As τ increases$_{xs}$the quartz reflection gradually disappears, lizardite reflections appear at 41.9° (0.216 nm) and 36–37° (0.243–0.249 nm), the reflection at 24.4° (0.365 nm) is partially restored, which indicates recrystallization of at least two adjacent layers in a , lizardite-like form. The quartz-like phase is obviously an intermediate product of this transformation and, after its completion, enters into the composition of the reduced—but already in a flat form—layer. The inevitable rupture of the layers during the transition from the bent to the flat modification apparently facilitates the diffusion of protons, oxygen, and chlorine between the surface and subsurface layers. The preservation of the nanotubular morphology of samples, established from micrographs, modified even under more severe conditions (T_{xs}= 300–400 °C), suggests that the final structure is composed of an unaltered chrysotile core and partially flattened modified outer layers and resembles a polygonal serpentine crystallite.

Thus, the diffraction study confirms that during the interaction of chrysotile with titanium tetrachloride at 200 °C, structural transformations occur, which cannot but be accompanied by displacement (diffusion) of atoms (including O_2–) located not only on the surface of the nanotube, but also in the depths of its walls. Apparently, it is due to the diffusion of oxygen atoms that the mass increase at the chemisorption stage continues even after saturation of the surface active centers. It can also be assumed that the resulting lattice defects contribute to the occurrence of vapor phase hydrolysis at a lower temperature, increasing the availability of chlorine atoms attached to the matrix for water molecules.

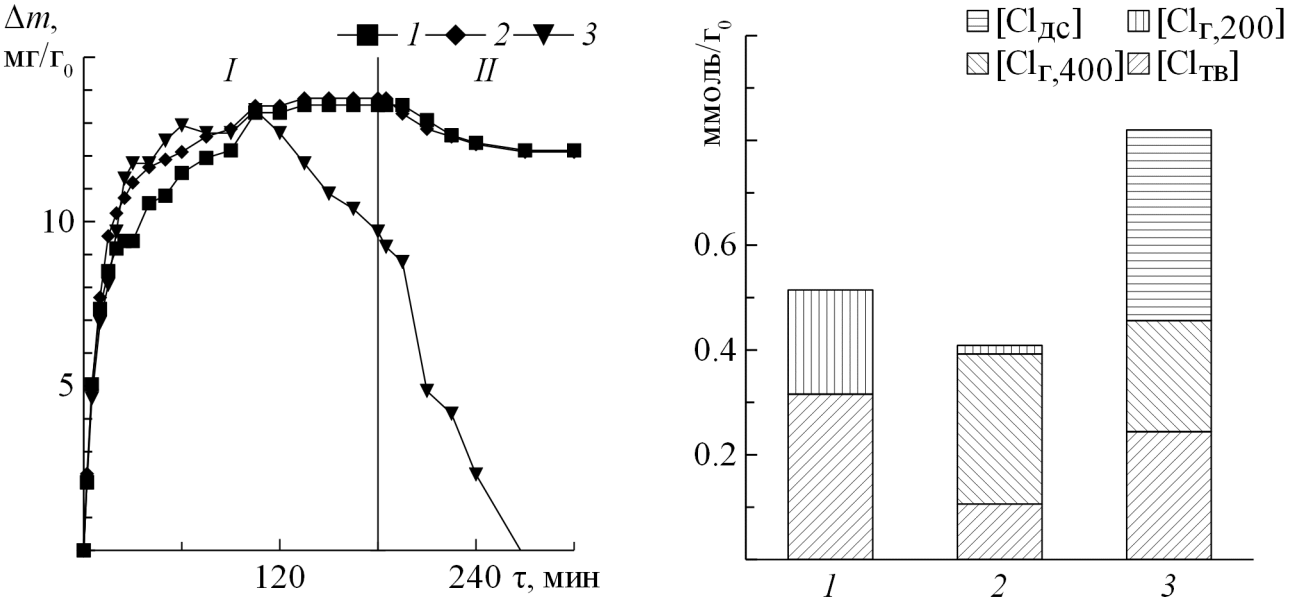
The second mechanism of delivery of hydroxyls from deep serpentine layers to the outer surface of nanotubes, which occurs during their treatment with titanium tetrachloride at 300–400°C, is associated with chlorination and amorphization of the matrix. Probably, this process involves hydrogen chloride, which is released during the chemisorption of titanium tetrachloride according to scheme (1) and can enter into secondary interaction with the matrix, the possible pathways of which were studied experimentally at different temperatures.

The reactions of hydrogen chloride with chrysotile nanotubes at 200°C after annealing at 200 and 400°C are described by almost identical gravimetric curves (*one*and*2*in fig.6*a*) reaching a plateau. The total chlorine content in the products is also about the same. The ratio of mass change to chlorine content is approximately equal to 27.5 g/mol, which corresponds to the substitution of the surface center ||$O_δ$-two chloride ions. Apparently, this reaction proceeds in two stages. On the first of them, the HCl molecule dissociates on the coordinatively unsaturated center according to scheme (6), and on the second, the formed hydroxyl is replaced by another chloride ion (7):

$$(||Mg^{\delta+}, ||O^{\delta-}) + HCl \rightarrow (||MgCl, ||OH), \quad (6)$$

$$||OH + HCl \rightarrow ||Cl + H_2Oh \quad (7)$$

At the same time, the pre-annealing temperature has a significant effect on the strength of chloride ion binding. At T_{about}= 200 °C, the degree of their substitution during hydrolysis at 200 °C is 39%, and at T_{about}= 400 °C - only 4% with an increase to 72% only after raising the temperature to 400 °C (see Fig. 6*b*). The stronger binding of hydrogen chloride after annealing at 400°C can be explained by the diffusion of chloride ions from the outer serpentine layer into the next layer along the anionic sublattice defects resulting from annealing.



T_{about}, °C: *one*—200, *2*,*3*—400; T_{xs}, °C: *one*, *2*—200, *3*—400

Synthesis steps: *I*- chemisorption, *II*- desorption

Curve *3*(*a*) is not fully represented

Figure 6 - Change in the mass of nanotubular hydrous magnesium silicate during treatment with hydrogen chloride (*a*) and the amount of hydrogen chloride (*b*) released at the stages of desorption ([Cl_{ds}]) and hydrolysis ([$Cl_{g,200}$] — at 200 °C, [$Cl_{g,400}$] - at 400 °C), as well as the residual chlorine content in the modified sample ([Cl_{tv}])

During the final heat treatment at 400 °C from a sample treated with hydrogen chloride and water at T_{about}= 400 °C and T_{xs}= 200 °C, 7.0 mg/g is released$_0$water, which is comparable to its mass in one serpentine layer (no more than 12.1 mg/g$_0$). This phenomenon, which is not characteristic of the initial matrix, is apparently caused by the action of hydrogen chloride on it. The replacement of hydroxyls with larger chloride ions increases the disproportion between the brucite and silicon-oxygen networks of the serpentine layer, lowering the temperature of removal of the remaining hydroxyls in it, and the resulting defects facilitate the diffusion of constitutional water from the deeper layer. This process can be called chemical dehydroxylation, since it is caused not only by thermal, but also by chemical factors.

At T_{xs}= 400 °C on the gravimetric curve of chemisorption, after reaching the maximum, a decreasing section is noted. The total mass change after the end of desorption is negative (−14.3 mg/g$_0$) at a non-zero chlorine content.

Comparison of the change in mass with the amount of added chlorine indicates the release of at least 23.6 mg/g$_0$of constitutional water, i.e., directly at the stages of chemisorption and desorption, chemical dehydroxylation of at least two serpentine layers occurs. Thus, under the action of hydrogen chloride at 400 °C, chrysotile nanotubes that have undergone preliminary annealing at the same temperature release constitutional water. If, in addition, TiCl molecules are present in the reaction space$_{four}$or titanium chloride groups, their hydrolysis with the formation of Ti–O–Ti bonds is inevitable. Hence, we can conclude that it is the release of hydrogen chloride that leads to the formation of a crystalline phase of titanium dioxide as a result of the treatment of nanotubes with titanium tetrachloride at 300 and 400°C.

Chemical dehydroxylation occurring under the action of hydrogen chloride should lead to a change in the structure of several serpentine layers while maintaining the structure of the rest, which is consistent with the observed slight changes in the infrared spectra and diffraction patterns of chlorinated samples. At the same time, the number of modified layers increases with increasing $T_{about}$and T_{xs}, i.e., symbatically with the expected degree of chemical dehydration. Similar structural and chemical transformations of the matrix during its treatment with titanium tetrachloride, obviously, are also caused by the action of released hydrogen chloride.

The totality of experimental results, the analysis of which is given in chapters 4–6 of the dissertation, makes it possible to form the following idea of the effect of temperature on the process of interaction of a magnesium hydrosilicate nanotube with titanium tetrachloride.

The matrix preannealing temperature determines the chemical nature of the centers of initial adsorption of titanium tetrachloride on the outer surface of the nanotube. After annealing at 200 °C, TiCl molecules$_{four}$interact both with the initial hydroxyls according to the proton substitution scheme and with centers (||Mg$^{\delta+}$, ||O$^{\delta-}$), on which they dissociate to form groups (||MgCl, ||OTiCl$_3$), while at higher preparation temperatures, adsorption occurs only on coordinatively unsaturated centers. The hydroxyls of the ends and channel of the nanotube can enter into a proton substitution reaction over the entire annealing temperature range of 200–500°C; however, the contribution of these surfaces to the total chemisorption is negligible due to the small area and low density of the hydroxyls.

The annealing temperature also determines the possibility of continuing the reaction due to hydroxyls located in the depths of the nanotube walls after saturation of the active centers of the surface. Such interaction is possible at annealing temperatures up to 400°C. If annealing is carried out at 500 °C, then the reaction (at least at 200 °C) is limited to monomolecular dissociative chemisorption of TiCl molecules$_{four}$on the outer surface of the nanotube.

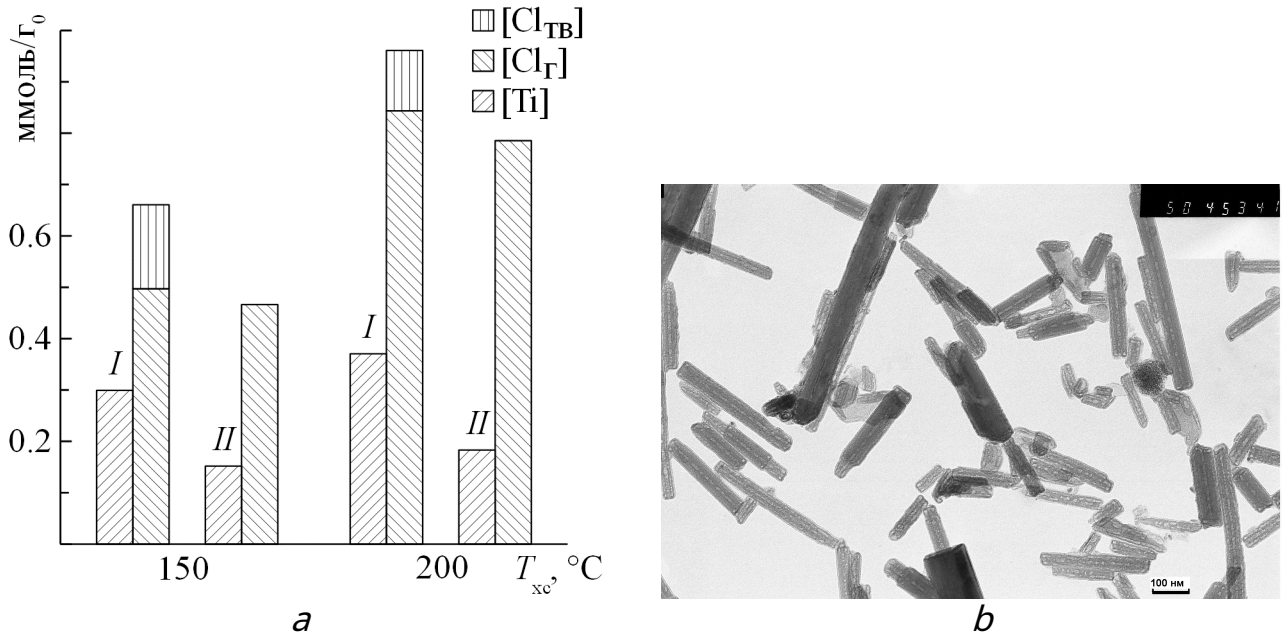
The chemisorption temperature determines the ability of hydroxyls from the deep layers of the nanotube wall to diffuse to the outer surface and, as a consequence, the specific scheme of their participation in the interaction with titanium tetrachloride.

At 150°C, predominantly protons diffuse, reacting with chloride ions attached to the matrix with the release of hydrogen chloride. In this regard, the number of attached titanium chloride groups and formed Mg–O–Ti bonds is limited by the initial content of centers ||O$^{\delta-}$on the surface of the nanotube, while the matrix structure changes only in the outer serpentine layer.

At 200 °C, diffusion is also activated for heavier elements: oxygen and chlorine. In this regard, after saturation of the initial centers ||Oδ- chemisorption of TiCl moleculesfourcontinues due to the diffusion of chloride ions deep into the nanotube wall, and oxygen atoms to the surface. The transition from proton diffusion to oxygen diffusion is accompanied by a slowdown in the reaction and causes a structural rearrangement of the reacted serpentine layers.

At 300 and 400°C, under the action of hydrogen chloride formed during the chemisorption of titanium tetrachloride, the matrix is dehydroxylated. The released water reacts with TiCl moleculesfourand titanium chloride groups attached to the matrix surface to form hydrogen chloride and titanium dioxide crystallites. At 300°C, only a limited part of the matrix (three outer layers) is dehydroxylated, after which the reaction continues according to the same scheme as at 200°C. At 400°C, dehydroxylation is not limited to the outer layers, so that water evolution and the formation of crystalline titanium dioxide continue up to the completion of chemisorption with a decrease in the rate as the dehydroxylation front moves towards the nanotube axis.

Chapter 7. The last chapter presents the results of experiments on the synthesis of titanium oxide nanostructures on the surface of chrysotile nanotubes by its multiple (up to four times) alternating treatment with titanium tetrachloride vapor and water using the molecular layering method at T_{about}= 400 °C and T_{xs}= 150 and 200 °C. Chemisorption of titanium tetrachloride during the first and subsequent layering cycles proceeds in different ways (see Fig. 7*a*): in the first cycle, twice as much titanium ([Ti]) is added to the matrix than in each of the subsequent ones, and part of the chlorine added in the first cycle ([Cltv]) remains in the sample after completion of modification (small reflections of halite on the diffraction patterns of modified samples (see, for example, Fig. 5*b*) indicate that for the chosen $T_{about}$and T_{xs}non-zero value [Cltv] is due to chlorination of the impurity



a *b*

Figure 7 - The amounts of titanium and chlorine added to the hydrosilicate matrix prepared at 400 °C at the stages of chemisorption of the first (*I*) and each of the following (*II*) cycles of molecular layering (*a*), and a micrograph of the sample after three cycles T_{xs}= 200 °C (*b*)

sodium hydroxide and is not related to the processes studied in the work). The stages of vapor-phase hydrolysis of all cycles, on the contrary, are identical in terms of the amount of released chlorine ([Cl_G]), and by the change in mass.

Mole ratio values [Cl_Σ] / [Ti] make it possible to estimate the stoichiometry of the occurring transformations. If in the first layering cycle of the TiCl molecule$_{four}$ react with matrix hydroxyls according to scheme (1) c $n \geq 1.4$, then in subsequent cycles, the interaction with the active centers of the attached titanium oxide groups, which are completely dehydroxylated during heat treatment at 400 °C, takes place. At T_{xs}= 150 °C, this interaction proceeds with the release of one HCl molecule for each attached titanium atom (n=one). At T_{xs}= 200 °C no hydrogen chloride is released (n=0, [Cl_Σ] / [Ti] = 4), and the change in the kinetic regime recorded by the gravimetric curves, as in the first cycle, does not lead to rapid stabilization of the mass. Apparently, at 150°C, diffusion of protons from the matrix takes place, and at 200°C, diffusion of O anions^{2-}and Cl^-in opposite directions, which is consistent with the results of experiments on a single treatment of the matrix with titanium tetrachloride vapor and water and the conclusions drawn on their basis.

The nature of the change in the intensity of reflections on the diffraction patterns of samples modified at T_{xs}= 150 °C, indicates that, during the 2nd–4th cycles of molecular layering (unlike the first cycle), the matrix structure is not disturbed. The decrease in the intensity of the absorption bands of chrysotile in the infrared spectrum allows us to conclude that the thickness and continuity of the titanium oxide layer increase. At T_{xs}= 200 °C, the shell of nanotubes, presumably titanium oxide, is distinguishable in micrographs (Fig. 7*b*), especially if the sample is significantly damaged by the electron beam. Thus, alternate treatment of nanotubes of hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_{four}$vapors of titanium tetrachloride and water using the method of molecular layering in selected modes allows growing a chemically fixed titanium oxide layer of controlled thickness on their surface without significant damage to the structure and morphology of the matrix.

Conclusion

In this work, structural and chemical transformations occurring during the synthesis of titanium oxide nanostructures on nanotubular magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_{four}$by alternating its treatment with titanium tetrachloride and water vapors according to the method of molecular layering under various temperature-time conditions of preliminary annealing and modification, including as a result of the interaction of the matrix with hydrogen chloride, a by-product of molecular layering.

Proposed model thermal dehydroxylation nanotubes magnesium hydrosilicate at temperatures up to 500 °C, according to which the release of constitutional water occurs with the formation of coordinatively unsaturated centers (||$Mg^{\delta+}$, ||$O^{\delta-}$) and the advancement of the reaction front from the outer surface to the axis of the nanotube as the temperature rises. During the subsequent treatment of nanotubes with titanium tetrachloride vapors, it interacts as with the initial hydroxyls of the matrix according to the proton substitution scheme with the formation of ||O_nTiCl_{4-n} and the release of hydrogen chloride into the gas phase, and with centers (||$Mg^{\delta+}$, ||$O^{\delta-}$), to

which are added without evolution of gaseous products of the group (||MgCl, ||OTiCl$_3$).

It has been shown that an increase in the chemisorption temperature from 150 to 200°C leads to an increase in the titanium content in the modified samples, which is due to the formation of new active centers on the surface as a result of the diffusion of protons and oxygen anions from the deep serpentine layers of the nanotube wall through defects in the crystal lattice. At 300 and 400 °C, along with isolated groups ||O$_n$TiCl$_{4-n}$ crystalline particles of titanium dioxide are formed. It has been demonstrated that their formation is caused by the reaction of TiCl molecules$_4$and titanium chloride groups with water molecules released from the matrix as a result of its chemical dehydroxylation under the action of hydrogen chloride, a by-product of titanium tetrachloride chemisorption.

It has been established that as a result of repeated (up to four times) alternating treatment of chrysotile with titanium tetrachloride and water vapors in selected temperature conditions (annealing at 400°C, chemisorption at 150 and 200°C, hydrolysis at 400°C) on the surface of nanotubes that retain their morphology (and at 150 °C also the crystal structure), a chemically fixed X-ray amorphous titanium oxide layer of adjustable thickness is formed.

In the course of further work, it is important to evaluate the chemical nature of the modifier and its concentration in hydrosilicate nanotubes for their properties in relation to the technology of sorbents, catalysts, sensors, composite materials, and other areas of modern solid-state materials science.

List of works published by the author on the topic of the dissertation

1. Bodalev, I. S. Effect of heat treatment on the interaction nanotubular hydrosilicate of magnesium Mg$_3$Si$_2$O$_5$(OH)$_4$with titanium tetrachloride vapor and water [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, E. N. Korytkova, A. A. Malygin // Journal of Applied Chemistry. - 2012. - T. 85, no. 9. - S. 1400-1407.

2. Bodalev, I. S. Temperature factor in the interaction of nanotubular magnesium hydrosilicate Mg$_3$Si$_2$O$_5$(OH)$_4$with titanium tetrachloride vapor and water [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, E. N. Korytkova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Journal of Applied Chemistry. - 2014. - T. 87, no. 2. - S. 168-176.

3. Bodalev, I. S. Effect of heat treatment of nanotubular chrysotile on its interaction with TiCl vapor$_4$and H$_2$O [Text] / I. S. Bodalev // Chemistry and chemical education of the XXI century. : collection of materials of the interuniversity student conference dedicated to the International Year of Chemistry, St. Petersburg, April 13–15. 2011 - St. Petersburg. : Polytechnic Publishing House. un-ta, 2011. - S. 72.

4. Bodalev, I. S. Influence of temperature regime on the process and products modification of chrysotile nanotubes with titanium-containing structures [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, E. N. Korytkova, A. A. Malygin // Proceedings of the 54th Scientific Conference of the Moscow Institute of Physics and Technology. Physics and Quantum Electronics, Moscow, 10–30 Nov. 2011 - M. : MIPT, 2011. - S. 110–111.

5. Bodalev, I. S. Influence of the temperature regime on the nature of the interaction nanotubular hydrosilicate of magnesium Mg$_3$Si$_2$O$_5$(OH)$_4$with titanium tetrachloride vapours.

SPbGTI(TU), St. Petersburg, March 28-29, 2012 - St. Petersburg. : SPbGTI (TU), 2012. - S. 19.

6. Bodalev, I. S. Effect of temperature on the interaction of nanotubular magnesium hydrosilicate Mg2Si2O5(OH)4 with titanium tetrachloride vapor and water [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, E. N. Korytkova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // V All-Russian conference (with international participation) "Surface Chemistry and Nanotechnology", St. Petersburg - Khilovo, 24–30 Sept. 2012 - St. Petersburg. : SPbGTI (TU), 2012. - S. 37–38.

7. Bodalev, I. S. Interaction of hydrogen chloride with a surface nanotubular hydrosilicate of magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Collection of abstracts of the III scientific and technical conference of young scientists "Science Week - 2013" SPbGTI (TU), St. Petersburg, April 2−4 2013 - St. Petersburg. : SPbGTI (TU), 2013. - P. 55.

8. Bodalev, I. S. Influence of the duration of treatment of nanotubular magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ $TiCl_4$ vapor on the composition of grafted groups and their interaction with water vapor [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Collection of abstracts of the IV scientific and technical conference of young scientists "Week Science - 2014", St. Petersburg, March 31 - April 1. 2014 - St. Petersburg. : SPbGTI(TU), 2014. - P. 30.

9. Bodalyov, IS Sequential treatment of magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ synthetic nanotubes with titanium tetrachloride and water vapors [Text] / IS Bodalyov, AA Malkov, EN Korytkova, TP Maslennikova, AA Malygin // Baltic ALD 2014 : 12th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, May 12–13, 2014, Helsinki, Finland. - Helsinki, Finland, 2014. - P. 85.

10. Bodalev, I. S. Formation of rutile and anatase in one cycle of sequential processing nanotubular hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ vapors of titanium tetrachloride and water [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Krasilin, A. A. Malygin // Proceedings of the scientific conference dedicated to the 186th anniversary of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, December 2–3. 2014 - St. Petersburg. : SPbGTI (TU), 2014. - S. 22.

11. Bodalev, I. S. Modification of nanotubes based on hydrosilicate magnesium $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ element oxide nanostructures by the method of molecular layering [Text] / I. S. Bodalev // XIX St. Petersburg Assembly of Young Scientists and Specialists: a collection of abstracts. - St. Petersburg. : Government of St. Petersburg, Committee for Science and Higher Education, 2014. - P. 80.

12. Bodalev, I. S. Structural and chemical transformations of nanotubular magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ during its successive treatment with $TiCl_4$ vapor and H_2O [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Collection of abstracts of the V scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists (with international participation) “Week Science - 2015", St. Petersburg, March 25–27, 2015 - St. Petersburg. : SPbGTI(TU), 2015. - P. 36.

13. Bodalyov, IS Rutile and anatase formation in the sequential treatment of $mg_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes with $TiCl_4$ and H_2O vapours [Text] / IS Bodalyov, AA Malkov, TP Maslennikova, AA Krasilin, AA Malygin // Baltic ALD 2015 : 13th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, September 28–29, 2015, Tartu, Estonia : program and abstracts. - Tartu, Estonia, 2015. - P. P10.

14. Bodalev, I. S. Non-destructive synthesis of titanium oxide nanostructures on surfaces of hydrosilicate nanotubes [Text] / I. S. Bodalev, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Proceedings of the scientific conference "Traditions and innovations" State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, December 3–4. 2015 - St. Petersburg. : SPbGTI (TU), 2015. - P. 64.

На правах рукописи

Бодалёв Иван Сергеевич

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «МАГНИЙГИДРОСИЛИКАТНЫЕ НАНОТРУБКИ — ПАРЫ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА, ВОДЫ И ХЛОРОВОДОРОД»

02.00.21 — химия твёрдого тела
02.00.04 — физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2016

Диссертация выполнена на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Научные руководители:

Малыгин Анатолий Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);

Малков Анатолий Алексеевич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Официальные оппоненты:

Лисичкин Георгий Васильевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии поверхности федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»;

Кононова Светлана Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза новых высокотермостойких полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук.

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук**, г. Санкт-Петербург.

Защита состоится 20 июня 2016 г. в 14:00 в аудитории кафедры ресурсосберегающих технологий на заседании совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Д 212.230.11 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по адресу: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 — и на сайте института: http://technolog.edu.ru/documents/file/2931-2016-04-08-10-05-24.html.

Замечания и отзывы просим направлять в двух экземплярах, заверенных печатью, на имя учёного секретаря по адресу: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Для справок: тел. (812) 494-93-75, факс (812) 712-77-91, dissowet@technolog.edu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
кандидат химически наук, доцент А. А. Малков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия появился ряд новых твердофазных материалов на основе наноразмерных частиц, трубок, волокон. К ним относится и нанотубулярный гидросиликат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ — искусственный аналог хризотил-асбеста, получаемый методом гидротермального синтеза. Нанотрубка хризотила состоит из нескольких свёрнутых в цилиндр серпентиновых слоёв, каждый из которых представляет собой сочленение двух двумерных сеток: кремнекислородной и магнийгидроксидной. Хризотил и другие слоистые силикаты представляют интерес для применения в качестве катализаторов, сорбентов, наполнителей композиционных материалов.

Химическое модифицирование поверхности слоистых силикатов соединениями различной природы даёт возможность расширить область их применения и регулировать функциональные свойства. Перспективным способом такого модифицирования, используемым в том числе и для обработки нанодисперсных веществ, является метод молекулярного наслаивания. В его основе лежат химические реакции функциональных групп поверхности твердофазной матрицы с низкомолекулярными реагентами, поочерёдно подводимыми извне в соответствии с заданной программой. Имеются обширные литературные данные по молекулярному наслаиванию с использованием элементарных и бинарных матриц, таких как дисперсные оксиды кремния, алюминия, магния, циркония, полупроводниковые и металлические подложки и др. В качестве модификатора в указанных работах большое распространение получил тетрахлорид титана, который в связи с этим может служить тестовым реагентом при постановке исследований, связанных с использованием новых матриц. Показано, что при соблюдении должного режима обработки (в первую очередь температурного) характер роста наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания, в значительной мере определяется химическим составом и строением исходной матрицы, расположением и поверхностной плотностью её функциональных групп — факторами, зависящими от условий подготовки матрицы.

Исходя из этого, при реализации молекулярного наслаивания на такой сложной матрице, как гидросиликатные нанотрубки, следует учесть особенности их состава и структуры. Так, известно, что механизмы реакции тетрахлорида титана с оксидами кремния и магния (аналоги кремнекислородной и магнийгидроксидной сеток хризотила) различны: в первом случае происходит замещение протонов в поверхностных гидроксилах титанхлоридными группами, тогда как во втором наряду с замещением протонов протекает топохимическая реакция с образованием объёмных фаз хлорида магния и диоксида титана. В связи с этим процесс синтеза может быть осложнён протеканием нескольких параллельных реакций. Кроме того, необходимо принять во внимание, что функциональные группы (гидроксилы) входят в состав не только наружного, но и внутренних серпентиновых слоёв нанотрубки. Поэтому при обработке хризотила низкомолекулярным реагентом химическая реакция может протекать как на поверхности нанотрубки, так и с участием групп, находящихся внутри её стенок.

С учётом вышеизложенного комплексное исследование структурно-химических превращений, протекающих при взаимодействии тетрахлорида титана с нанотубулярным гидросиликатом магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ представляется актуальной научной задачей.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки (государственное задание на НИР № 601), РФФИ (гранты 11-03-12040, 12-03-31271 и 13-03-00883) и Правительства Санкт-Петербурга (диплом ПСП № 14053).

Степень разработанности темы исследования. В работах предшественников изучение природного хризотил-асбеста и синтетических нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в процессах молекулярного наслаивания не проводилось. Модифицирование указанного соединения осуществляли традиционными методами пропитки солями, металлами, органическими веществами из жидкой фазы за счёт капиллярных сил либо путём однократной обработки тем или иным реагентом из жидкой или газовой фазы

Химические превращения в процессе молекулярного наслаивания достаточно подробно изучены при взаимодействии паров хлоридов элементов на элементарных и бинарных матрицах. Слоистые силикаты представляют собой принципиально новый тип матрицы, поскольку обладают сложной иерархической структурой с содержанием функциональных групп не только на поверхностях нескольких химически отличных типов, но и в объёме.

Таким образом, комплексное исследование физико-химических превращений, происходящих в нанотрубках гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в процессе молекулярного наслаивания на примере их модифицирования титаноксидными наноструктурами, представляет несомненный научный интерес.

Цели и задачи работы. Целью работы является модифицирование нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ путём обработки парами тетрахлорида титана и воды и выявление взаимосвязи между структурно-химическими превращениями, протекающими на разных стадиях синтеза, составом полученных продуктов и их строением.

Достижение поставленной цели требует решения следующих основных задач:

1. Исследовать состояние поверхности и структуры матрицы в области её термической стабильности с целью выбора режимов последующей обработки парами тетрахлорида титана и воды.
2. Выявить влияние температуры подготовки матрицы и её обработки парами тетрахлорида титана на состав и структуру модифицированных нанотрубок.
3. Изучить структурно-химические превращения матрицы под действием хлороводорода — побочного продукта хемосорбции тетрахлорида титана.
4. Охарактеризовать изменение состава и структуры нанотубулярного гидросиликата магния в результате физико-химических процессов, протекающих при многократной попеременной обработке парами тетрахлорида титана и воды.

Научная новизна работы. В работе впервые проведено систематическое исследование закономерностей молекулярного наслаивания титаноксидных структур на подготовленной путём предварительного отжига матрице со структурой слоистого силиката — нанотрубках гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Предложена модель дегидроксилирования нанотрубки гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышении температуры от комнатной до 500 °C, суть которой заключается в продвижении фронта реакции от наружной поверхности в направлении оси.

Показано, что дегидроксилирование поверхности матрицы в результате предварительного отжига при 200–400 °C не приводит к изменению количеств титана и хлора, присоединяющихся в ходе последующей хемосорбции тетрахлорида титана при 200 °C. В противоположность этому, дегидроксилирование глубинных

серпентиновых слоёв матрицы при 500 °C вызывает резкое (как минимум в четыре раза) уменьшение количества хемосорбируемого тетрахлорида титана, а также изменение стехиометрии взаимодействия. Обнаруженные закономерности обусловлены, по-видимому, тем, что в реакции с молекулами $TiCl_4$ участвуют протоны, диффундирующие к наружной поверхности из глубинных слоёв нанотрубки, что согласуется с литературными данными о мобильности гидроксилов в слоистых силикатах.

Выявлена взаимосвязь между температурой хемосорбции тетрахлорида титана и характером протекающих химических превращений:

— при 150 °C взаимодействие происходит на поверхности и прекращается после вступления в реакцию её доступных активных центров;

— при 200–300 °C активируется диффузия гидроксилов внутри стенки нанотрубки по дефектам кристаллической решётки, за счёт чего в реакцию вступают гидроксилы глубинных слоёв, однако внутридиффузионное торможение вызывает существенное (на несколько порядков) уменьшение скорости процесса;

— при 300–400 °C внутренняя диффузия гидроксилов дополняется химическим дегидроксилированием матрицы под действием выделяющегося хлороводорода с образованием молекул воды, способных вступать в реакцию с тетрахлоридом титана.

Установлено определяющее влияние температуры проведения хемосорбции на состав и строение конечного продукта модифицирования:

— при температуре хемосорбции 150–200 °C к поверхности матрицы присоединяются изолированные титаноксидные группы, не образующие кристаллической структуры;

— при повышении температуры хемосорбции до 300 °C наряду с присоединением отдельных групп происходит рост наночастиц с рутилоподобной структурой за счёт реакции тетрахлорида титана и титанхлоридных групп с молекулами воды, выделяющимися в результате химического дегидроксилирования;

— при 400 °C доля кристаллитов рутила и их древовидных поликристаллических агломератов достигает 50 % от общего количества синтезированных титаноксидных наноструктур.

Установлены закономерности модифицирования нанотрубок хризотила методом молекулярного наслаивания при многократной (до четырёх раз) попеременной обработке парами тетрахлорида титана и волы в выбранных температурных режимах: подготовка матрицы при 400 °C, хемосорбция тетрахлорида титана при 150 °C и при 200 °C, парофазный гидролиз при нагревании от температуры хемосорбции до 400 °C, подготока к следующему циклу при 400 °C. Показано, что при 150 °C начиная со второго цикла наслаивания в процессе хемосорбции, протекающей с выделением хлороводорода, формируются преимущественно группы $||OTiCl_3$. При температуре хемосорбции 200 °C отношение количеств хлора и титана в образующихся поверхностных титансодержащих группах равно четырём, что свидетельствует о присоединении молекул модификатора по координационно-ненасыщенным центрам без выделения хлороводорода. Выявленные особенности обусловлены, очевидно, тем, что при 150 °C из объёма нанотрубки к её поверхности диффундируют только протоны, тогда как при 200 °C активируется также диффузия атомов кислорода.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость проведённых исследований заключается в раскрытии закономерностей молекулярного наслаивания в приложении к новому классу твердотельных матриц — слоистым силикатам. Установлено влияние температурного режима на характер

структурно-химических превращений, протекающих при обработке матрицы парами тетрахлорида титана и воды, на состав и строение продуктов модифицирования.

Выявленные закономерности модифицирования нанотубулярной гидросиликатной матрицы титаноксидными наноструктурами позволяют осуществлять на её поверхности направленный синтез рентгеноаморфных монослоёв и кристаллических частиц с заданной структурой и морфологией. Полученные результаты могут быть распространены на другие силикатные матрицы, в первую очередь, на лизардит и антигорит, имеющие тот же состав, что и хризотил. Модифицированные нанотубулярные и пластинчатые силикаты могут быть использованы как носители гетерогенных катализаторов, наполнители композиционных материалов, в производстве сенсоров, сорбентов, в мембранной технологии и т. д.

Результаты проведённых исследований использованы в лабораторном практикуме по дисциплине «Химические основы нанотехнологий» на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Методология и методы исследования. Взаимодействие гидросиликатных нанотрубок с тетрахлоридом титана и парами воды изучали экспериментально как in situ, с привлечением гравиметрии, так и посредством комплексного физико-химического анализа его продуктов. Интерпретируя результаты анализа, опирались, с одной стороны, на литературные данные о строении и структурно-химических превращениях исходной матрицы, с другой — на работы по синтезу наноструктур методом молекулярного наслаивания на поверхности других матриц. Протекающие гетерогенные химические реакции рассматривали с точки зрения остовной модели строения твёрдого вещества В. Б. Алесковского.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модель термического дегидроксилирования нанотрубки гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ от наружной поверхности к оси в результате отжига при температурах до 500 °C.
2. Влияние температуры на характер взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с парами тетрахлорида титана и воды, а также на элементный и фазовый состав, координационное состояние и морфологию привитых титаноксидных групп и структуру твердотельной матрицы.
3. Особенности взаимодействия между матрицей и хлороводородом — побочным продуктом хемосорбции тетрахлорида титана.
4. Закономерности молекулярного наслаивания титаноксидных структур на поверхности нанотрубок в выбранных режимах.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в работе результатов определяется использованием современных физико-химических методов исследования, сходимостью данных, полученных независимыми методами анализа (например, при исследовании химического состава методами химического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, при исследовании фазового состава методами рентгенофазового анализа и электронной спектроскопии диффузного отражения, при исследовании степени деградации матрицы методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения), статистической обработкой экспериментальных данных, согласием полученных результатов и их интерпретации с литературными данными.

Результаты работы прошли апробацию на двух международных, одной всероссийской с международным участием и восьми российских конференциях.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ: 2 статьи в журнале, входящем в перечень рецензируемых научных изданий Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России, 4 публикации в сборниках материалов конференций и 8 публикаций в сборниках тезисов докладов, представленных на конференциях.

Личный вклад соискателя. Автор лично выполнил анализ отечественной и зарубежной литературы, провёл синтез всех модифицированных образцов, осуществил их элементный химический и рентгенофазовый (для части образцов) анализ и кинетическое исследование, обработал дынные физико-химического анализа (электронной и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной спектроскопии, адсорбционного исследования), участвовал в обсуждении полученных данных, а также подготовил тексты публикаций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы, включающего 250 наименований. Работа изложена на 172 страницах, содержит 25 таблиц и 38 рисунков.

Основное содержание работы

Глава 1. В первой главе дан обзор литературы по строению, свойствам и применению природного хризотил-асбеста и синтетического нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Отдельное внимание уделено гетерогенности строения нанотрубок и структурно-химическим превращениям, протекающим при их нагревании. Сделан вывод, что химическое модифицирование может существенно расширить возможности их применения с точки зрения функциональных свойств и безопасности. В то же время химическая природа взаимодействия реагентов-модификаторов с различными составляющими хризотиловой матрицы: наружной поверхностью, каналом и торцами, бруситовой и кремнекислородной сетками, наружным и глубинными серпентиновыми слоями — исследована недостаточно.

Глава 2. Приведено краткое описание метода молекулярного наслаивания, проанализированы работы по химической сборке титаноксидных наноструктур из тетрахлорида титана и воды на поверхности кремнезёма, а также по взаимодействию тетрахлорида титана с оксидом магния. Показано, что преимущественно ковалентная кремнекислородная и типично ионная магнийоксидная матрицы — аналоги кремнекислородной и бруситовой сеток серпентинового слоя — существенно различаются по характеру взаимодействия с тетрахлоридом титана.

Глава 3. Описаны использованные в работе твердофазные матрицы, низкомолекулярные модификаторы и вспомогательные реагенты, методики синтеза и методы физико-химического анализа. Представлены данные по воспроизводимости экспериментальных результатов.

В качестве матриц использовали нанотубулярный гидросиликат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, синтезированный гидротермальным методом в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, и порошок талька. Модифицирование проводили согласно методике молекулярного наслаивания путём последовательной обработки парами тетрахлорида титана либо хлороводородом, получаемым из

соляной кислоты, и парами дистиллированной воды с продувкой между стадиями сухим азотом или гелием в проточных реакторах двух типов: с весами Мак-Бэна, которые использовали для гравиметрического контроля in situ, и с пористой перегородкой. Температуру предварительного отжига нанотрубок ($T_о$) и температуру хемосорбции ($T_{хс}$) тетрахлорида титана варьировали в диапазонах 200–500 и 150–400 °C соответственно. Обработку нанотрубок хлороводородом вели при 200 и 400 °C. Тальк подготавливали при 400 °C и обрабатывали тетрахлоридом титана при 200 и 300 °C. Гидролиз проводили в два этапа: первый — при $T_{хс}$, второй — с нагреванием до $T_о$ и выдержкой при этой температуре.

Количества титана и хлора, присоединяющиеся к образцам и выделяющиеся из них в ходе модифицирования, определяли фотометрическим методом и меркуриметрическим титрованием соответственно, а локальный состав образцов — методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Величины изменения массы образцов и содержание в них титана и хлора пересчитывали на грамм безводного остова $Mg_3Si_2O_7$ (1 $г_0$) в их составе. Структуру исходных и модифицированных образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Координационное состояние титана определяли по электронным спектрам диффузного отражения. Изменение конфигурации химиических связей между атомами исследовали методом инфракрасной спектроскопии пропускания и диффузного отражения. Адсорбционный анализ проводили с привлечением методов Брунауэра — Эммета — Теллера и Баррета — Джойнера — Халенды. Микроснимки образцов получали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Глава 4. Рассмотрено влияние предварительного отжига нанотубулярного гидросиликата магния на его состав и структуру и на последующее взаимодействие с парами тетрахлорида титана и воды. Исходя из сопоставления литературных и экспериментальных данных об изменении массы хризотила при нагревании и из анализа дифрактограмм высказано предположение, что дегидроксилирование нанотрубки происходит в направлении от наружной поверхности к оси. Согласно предложенной схеме, при повышении температуры от комнатной до 400 °C два серпентиновых слоя наибольшего диаметра постепенно теряют конституционную воду, тогда как при 500 °C происходит объёмное дегидроксилирование: нанотрубка отдаёт около 80 % конституционной воды. При этом в неизменённом состоянии сохраняется лишь стабильное ядро диаметром около 17 нм, включающее в себя несколько ближайших к оси слоёв.

Изменение температуры отжига в диапазоне 200–400 °C оказывает лишь незначительное влияние на состав продуктов взаимодействия нанотрубок с парами тетрахлорида титана при $T_{хс}$ = 200 °C (см. рис. 1): гравиметрические кривые и содержания титана [Ti] = 0.35–0.39 ммоль/$г_0$ совпадают в пределах экспериментальной ошибки, а мольное отношение $[Cl_\Sigma] / [Ti]$ = 2.2–2.6 в продуктах хемосорбции соответствует реакции молекулы $TiCl_4$ с одним или двумя гидроксилами матрицы ||OH по схеме

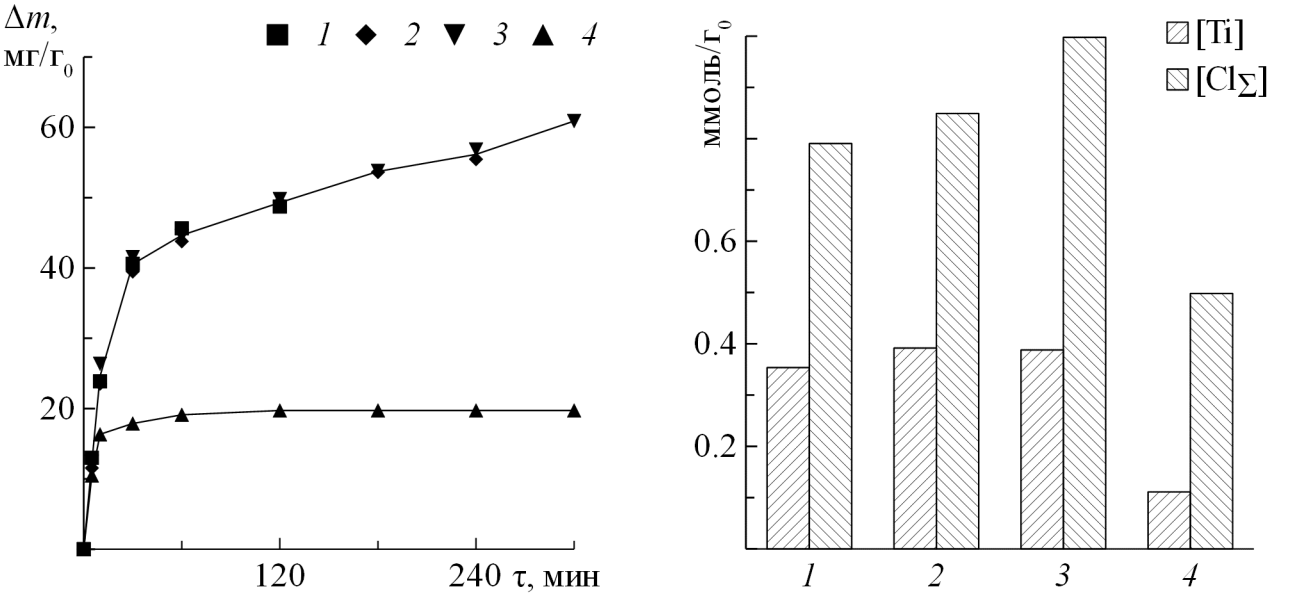
$$n\|\mathrm{OH} + \mathrm{TiCl_4} \rightarrow \|\mathrm{O}_n\mathrm{TiCl}_{4-n} + n\mathrm{HCl}. \qquad (1)$$

В то же время при повышении $T_о$ до 500 °C количество присоединившегося титана уменьшается в 3.4 раза, до 0.11 ммоль/$г_0$, а отношение $[Cl_\Sigma] / [Ti]$ возрастает до

значения около 4, соответствующего диссоциации молекул $TiCl_4$ на координационно-ненасыщенных центрах ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$):

$$m(||Mg^{\delta+}, ||O^{\delta-}) + TiCl_4 \rightarrow (m||MgCl, ||O_mTiCl_{4-m}). \quad (2)$$

Такое изменение стехиометрии взаимодействия после объёмного дегидроксилирования матрицы при 500 °C в совокупности с отсутствием сопоставимых изменений после дегидроксилирования наружного серпентинового слоя при 400 °C позволяет предположить, что в реакцию (1) вступают также ОН-группы следующих за ним слоёв. Последнее возможно либо после разрушения наружного слоя, либо за счёт диффузии ионов H^+ или OH^- из глубинных слоёв к центрам $||O^{\delta-}$ или $||Mg^{\delta+}$ на поверхности.



а *б*

T_o, °C: *1* — 200, *2* — 300, *3* — 400, *4* — 500; $T_{хс}$ = 200 °C

Рисунок 1 — Изменение массы нанотубулярного гидросиликата магния в ходе обработки парами тетрахлорида титана после отжига при различных температурах (*а*) и содержание титана [Ti] и хлора [Cl_Σ] в полученных образцах (*б*)

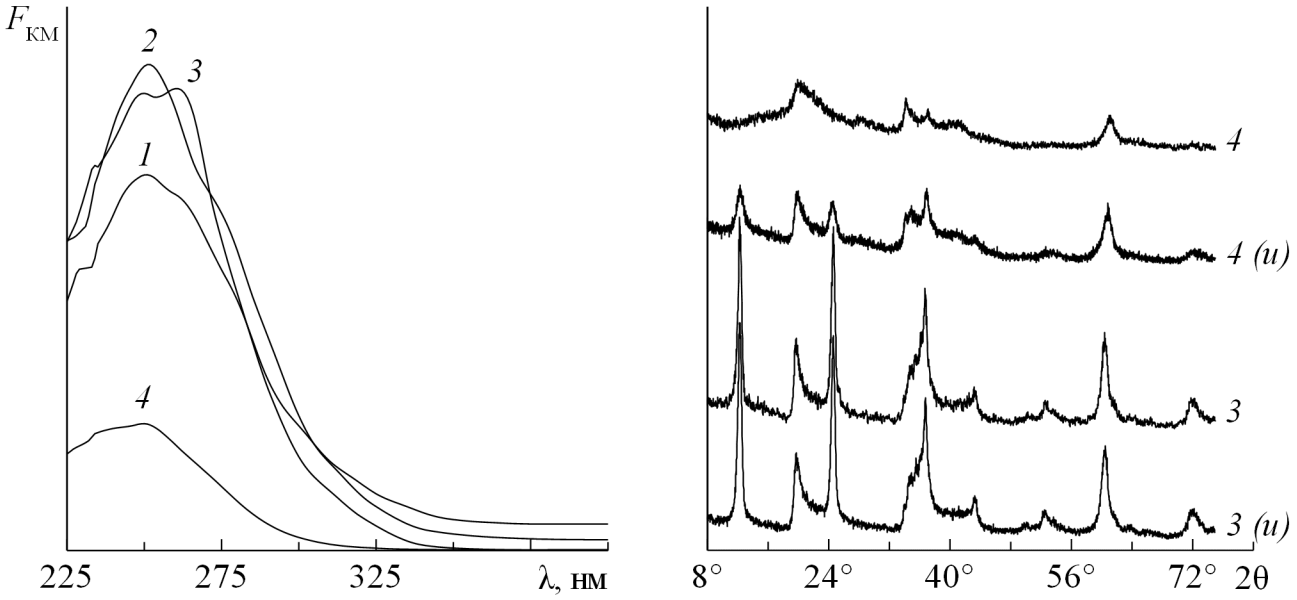
Максимум поглощения при 250 нм в электронных спектрах диффузного отражения всех модифицированных образцов (рис. 2*а*, где $F_{КМ}$ — функция Кубелки — Мунка) соответствует изолированным титанкислородным октаэдрам. В то же время сопоставление изменения массы на стадиях гидролиза и последующей термообработки с количеством выделившегося хлороводорода свидетельствует о дегидроксилировании (полном или частичном) образовавшихся титангидроксидных групп:

$$||O_nTiCl_{4-n} + (4-n)H_2O \rightarrow ||O_nTi(OH)_{4-n} + (4-n)HCl, \quad (3)$$

$$||O_nTi(OH)_{4-n} \rightarrow ||O_nTi^{\delta+}O^{\delta-}{}_p(OH)_{4-n-2p} + pH_2O, \quad (4)$$

— что соответствует координационнму числу титана не выше четырёх. Повышение координационного числа до шести, зафиксированное по спектрам диффузного отражения, может быть вызвано адсорбцией молекул воды из атмосферы и в таком

случае является признаком расположения синтезированных групп на поверхности нанотрубки. Дифрактограммы (рис. 2*б*) позволяют констатировать сохранение структуры хризотила после модифицирования при $T_o \le 400$ °C и нарушение упорядоченной упаковки слоёв при $T_o = 500$ °C. Однако даже в последнем случае рефлексы каких-либо новых кристаллических фаз отсутствуют, а микроснимки подтверждают сохранение морфологии нанотрубок.



а *б*

T_o, °C: *1* — 200, *2* — 300, *3* — 400, *4* — 500; $T_{хс}$ = 200 °C; *и* — исходные образцы

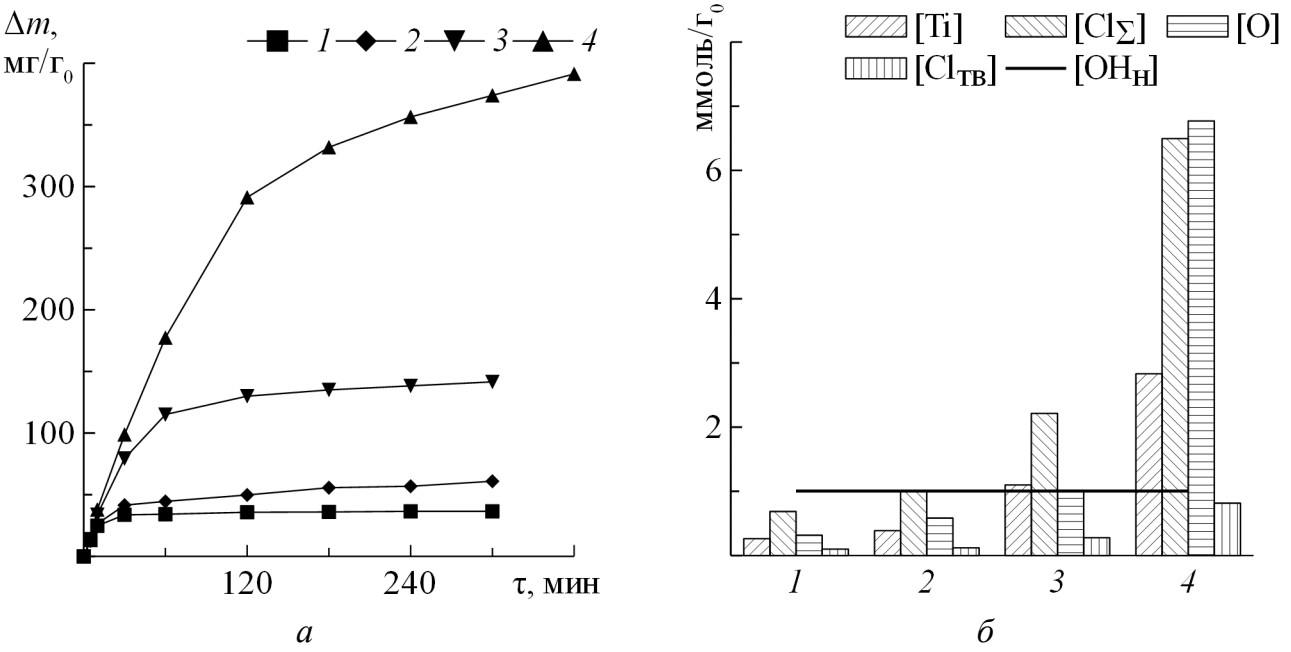
Рисунок 2 — Электронные спектры диффузного отражения (*а*) и дифрактограммы (*б*) нанотубулярного гидросиликата магния после отжига при различных температурах и модифицирования титаноксидными наноструктурами

Расположение титансодержащих групп на поверхности нанотрубки при неизменности структуры матрицы свидетельствует о том, что при $T_o = 200$–400 °C гидроксилы глубинных серпентиновых слоёв участвуют в реакции (1) за счёт активационной диффузии ионов H^+ к поверхности по дефектам, образовавшимся в результате отжига. Видимо, при этом имеет место первичная хемосорбция по схеме (2) и последующая реакция протона с присоединившимся к матрице хлорид-ионом:

$$||MgCl + H^+ \rightarrow ||Mg^+ + HCl. \qquad (5)$$

Глава 5. Рассмотрено влияние температуры хемосорбции на процесс и продукты модифицирования. Гравиметрические кривые (рис. 3*а*) демонстрируют при каждой $T_{хс}$ достаточно резкое замедление взаимодействия по достижении некоторого критического значения прироста массы. Формальный кинетический анализ подтверждает, что кривые состоят из двух участков, отличающихся по кинетическому режиму. При этом на начальном участке реализуется тот из двух режимов, который обеспечивает более высокую скорость реакции при одинаковой степени превращения. При $T_{хс} = 150$ и 200 °C первый этап можно соотнести с реакцией по схеме (1) за счёт диффузии протонов из приповерхностных слоёв, а второй — с продвижением фронта реакции к оси нанотрубки за счёт диффузии кислорода и хлора (при 150 °C — весьма ограниченной, возможно пределами одного слоя).

При $T_{хс}$ = 300 и 400 °С содержание титана в продуктах хемосорбции превышает расчётное количество ОН-групп [$OH_н$] на наружной поверхности даже полностью гидроксилированной нанотрубки (см. рис. 3*б*). Однако отношение [$Cl_Σ$] / [Ti] по-прежнему меньше трёх, т. е. реакция протекает с активным выделением хлороводорода и расходованием гидроксилов. Следовательно, при этих температурах имеет место топохимическая реакция с участием атомов водорода и кислорода из нескольких серпентиновых слоёв, приводящая к образованию титансодержащих групп в количестве более одного монослоя. Изменение кинетического режима может объясняться тем, что на разных этапах диффундируют молекулярные частицы различной химической природы: H^+, OH^-, O^{2-}, H_2O.



$T_о$ = 400 °С; $T_{хс}$, °С: *1* — 150, *2* — 200, *3* — 300, *4* — 400

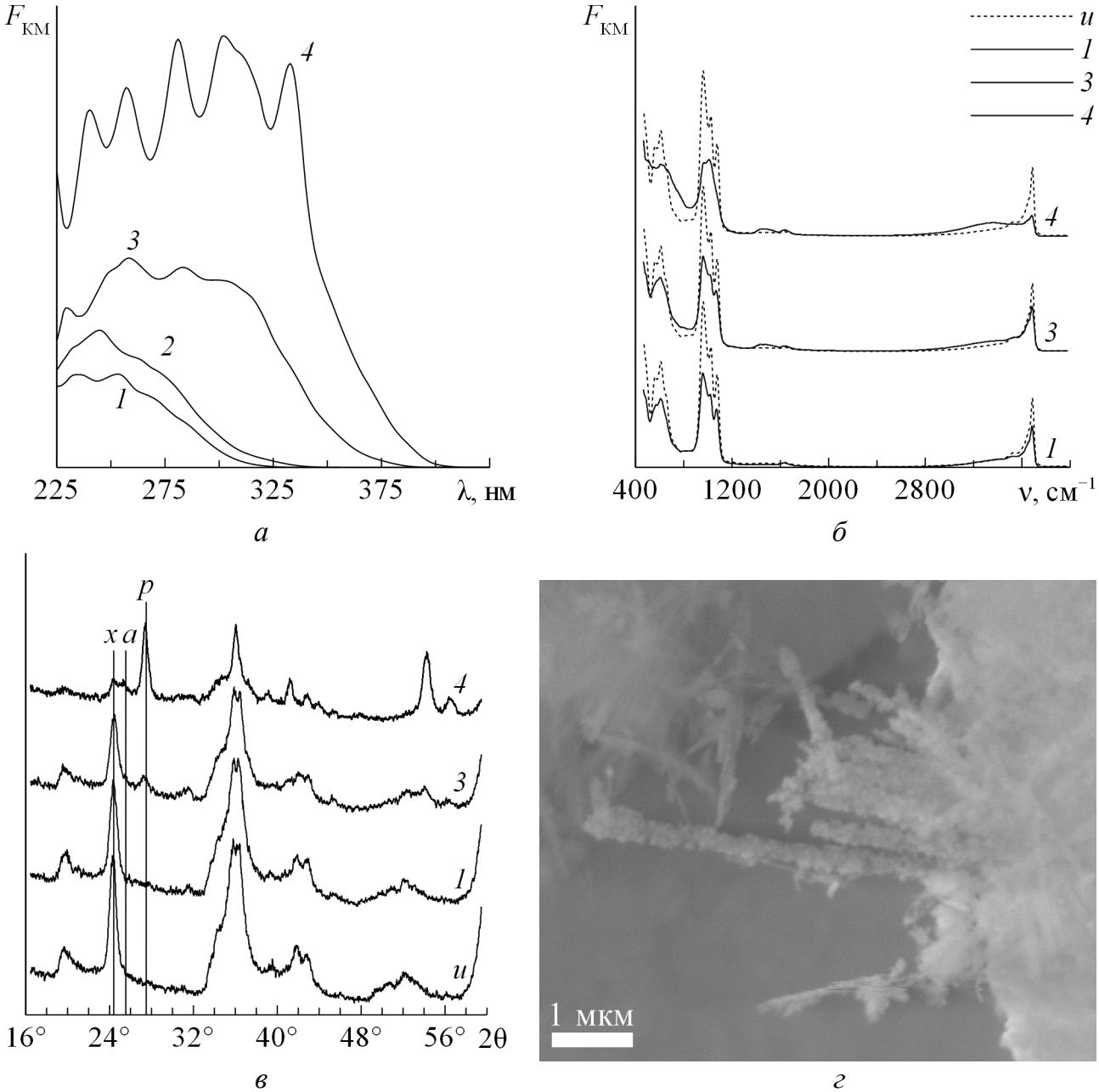
Рисунок 3 — Изменение массы нанотубулярного гидросиликата магния в ходе обработки парами тетрахлорида титана при различных температурах (*а*) и содержание элементов в привитых группах до ([$Cl_Σ$]) и после ([Ti], [$Cl_{тв}$], [O]) парофазного гидролиза (*б*)

Специально проведенные эксперименты по изучению взаимодействия тетрахлорида титана с тальком показали, что в исследуемом диапазоне температур силоксановая поверхность и краевые силанолы гидросиликатного слоя присоединяют не более монослоя титанхлоридных групп. Отсюда можно сделать вывод, что фронт топохимической реакции тетрахлорида титана с нанотрубкой хризотила продвигается от наружной поверхности к оси, тогда как реакции на поверхностях канала и торцов не оказывают значительного влияния на ход модифицирования.

Спектры диффузного отражения образцов, модифицированных при $T_{хс}$ = 150 и 200 °С (*1* и *2* на рис. 4*а*), имеют максимум поглощения в области 230–250 нм при отсутствии рефлексов кристаллических диоксидов титана на дифрактограммах (см. *1* на рис. 4*в*), что соответствует изолированным титаноксидным группам, не связанным в общую кристаллическую структуру. Одинаковое уменьшение интенсивности всех полос поглощения хризотила в инфракрасном спектре диффузного отражения (рис. 4*б*, спектры *и* и *1*) при неизменности их формы и сохранении всех рефлексов на

дифрактограмме может быть следствием экранирования матрицы присоединёнными к её поверхности титаноксидными группами, отражающими инфракрасное излучение.

При повышении $T_{хс}$ до 300–400 °С в электронных спектрах (*3* и *4* на рис. 4*а*) появляются широкие плато с переходом от максимального поглощения к полному отражению в области 320–400 нм. В инфракрасных спектрах наблюдается усиление поглощения при волновых числах ниже 900 $см^{-1}$. Такие особенности спектров характерны для протяжённых титаноксидных структур. На дифрактограммах при $T_{хс} = 300$ °С появляются два наиболее интенсивных рефлекса рутила при 27.6° (0.323 нм) и 54.5° (0.168 нм), а при $T_{хс} = 400$ °С — все основные рефлексы рутила и



$T_о = 400$ °С; $T_{хс}$, °С: *1* — 150, *2* — 200, *3* — 300, *4* — 400; *и* — исходный образец

Рефлексы: *х* — хризотила, *а* — анатаза, *р* — рутила

Рисунок 4 — Электронные (*а*) и инфракрасные (*б*) спектры диффузного отражения, дифрактограммы (*в*) и микроснимок (*г*, $T_{хс} = 300$ °С) нанотубулярного гидросиликата магния, модифицированного титаноксидными наноструктурами при раздичных температурах хемосорбции

два наиболее интенсивных рефлекса анатаза при 25.5° (0.349 нм) и 48.2° (0.189 нм). Таким образом, наряду с поверхностными титаноксидными наноструктурами в ходе модифицирования образуются кристаллиты диоксида титана, содержание титана в которых составляет от 23 до 55 % его общего количества. Судя по характерному микроснимку (рис. 4*г*), при $T_{хс} = 300$ °C кристаллиты представляют собой сферические частицы диаметром 50–100 нм, покрывающие поверхность некоторых нанотрубок, в то время как при $T_{хс} = 400$ °C можно наблюдать также древовидные агломераты более крупных частиц, имеющих размер около 300 нм (при $T_{хс} = 150$ °C аналогичные частицы на снимках отсутствуют). Повышенное содержание титана в этих частицах подтверждается энергодисперсионными рентгеновскими спектрами, согласно которым мольное отношение [Ti] / [Si] в областях, содержащих частицы, в среднем в 1.5–2.0 раза выше, чем на удалении от них. Из сопоставления отношений [Cl] / [Si] и [Ti] / [Si] в отдельных частицах, покрывающих нанотрубки, и в агломератах, можно сделать вывод, что остающийся в модифицированных образцах хлор связан преимущественно с матрицей, а не с титандиоксидными частицами. Этот вывод согласуется с диффузией хлора в глубь стенки нанотрубки, а кислорода — к поверхности.

По высоте дифракционного пика (004) определена степень изменения структуры матрицы, возрастающая от менее чем 10 % при $T_{хс} = 150$ °C до 50–70 % при $T_{хс} = 400$ °C. Таким образом, при $T_{хс} = 150$ °C модифицирование вызывает структурное преобразование только наружного серпентинового слоя нанотрубки, функциональные группы которого непосредственно взаимодействуют с тетрахлоридом титана. При $T_{хс} = 200$–300 °C изменения затрагивают уже до четырёх слоёв наибольшего диаметра, но проявляются в основном лишь в нарушении дальнего порядка, о чём свидетельствует неизменность формы и относительных интенсивностей полос поглощения хризотила в инфракрасных спектрах. В противоположность этому, при $T_{хс} = 400$ °C интенсивность полосы при 3690 $см^{-1}$ уменьшается в 2–3 раза, подтверждая дегидроксилирование не только наружного, но и глубинных серпентиновых слоёв. Изменение относительных интенсивностей пиков кремнекислородного остова при 900–1100 $см^{-1}$ указывает на то, что дегидроксилирование и аморфизация затрагивают бруситовую составляющую и слои большего радиуса сильнее, чем кремнекислородную составляющую и слои меньшего радиуса. Эти наблюдения согласуются с продвижением фронта реакции от поверхности к оси и указывают на то, что кремнекислородные сетки выполняют барьерную функцию, препятствуя нарушению структуры матрицы.

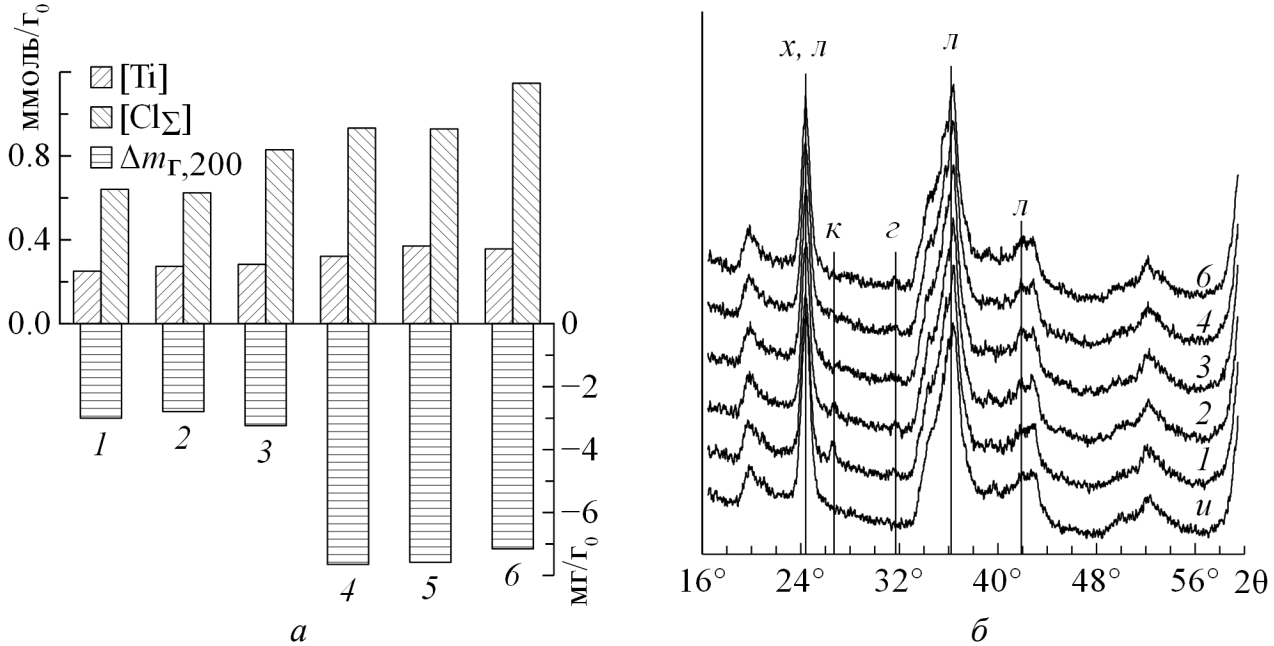
Неизменность пористой структуры исходных и модифицированных образцов, установленная путём адсорбционного исследования и подтверждённая микроснимками, свидетельствует о сохранении внутренних каналов нанотрубок и способа их упаковки в процессе модифицирования при рассмотренных условиях.

Глава 6. В шестой главе исследованы механизмы доставки атомов кислорода из глубинных серпентиновых слоёв к поверхности матрицы при её обработке тетрахлоридом титана.

Внутреннюю диффузию атомов кислорода, обеспечивающую образование связей Mg−O−Ti при 200 °C после насыщения активных центров ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$) наружной поверхности нанотрубки, исследовали путём анализа промежуточных продуктов хемосорбции. Эксперименты, проведённые при $T_{о} = 400$ °C, $T_{хс} = 200$ °C и различной длительности хемосорбции $\tau_{хс}$ из диапазона 15–300 мин, показали, что наблюдаемое на гравиметрических кривых сравнительно резкое замедление роста

массы при $\tau = 15–30$ мин сопровождается качественным изменением характера взаимодействия. Так, количество хлороводорода, выделившегося на стадии хемосорбции, практически одинаково при всех рассмотренных $\tau_{хс}$ и составляет 0.56 ммоль/$г_0$ при среднеквадратичном отклонении 0.06 ммоль/$г_0$. При этом количество координационно-ненасыщенных атомов кислорода $||O^{\delta-}$ на дегидроксилированной наружной поверхности нанотрубки, рассчитанное исходя из её удельной величины и параметров элементарной ячейки, составляет 0.50 ммоль/$г_0$. Таким образом, по истечении первых 15 мин выделение хлороводорода в результате реакций (2) и (5) практически прекращается в связи с насыщением всех доступных центров $||O^{\delta-}$. В дальнейшем на поверхности формируются группы с мольным отношением $[Cl_\Sigma] / [Ti] = 4$. Связи Mg−O−Ti на этом этапе могут образовываться за счёт диффузии кислорода (очевидно более медленной, чем диффузия протонов) из глубинных серпентиновых слоёв к центрам $||Mg^+$ поверхности по возникшим в результате отжига вакансиям кислородной подрешётки в виде молекул H_2O либо анионов OH^- или O^{2-} с последующей диффузией хлора в противоположном направлении в виде молекул HCl или ионов Cl^-. Можно предполагать, что в результате диффузионных процессов изменяются химический состав и структура не только формирующихся поверхностных групп, но и магнийгидросиликатного остова.

В свою очередь, состав и структура продукта хемосорбции оказывают влияние на характер протекания парофазного гидролиза. Так, с увеличением $\tau_{хс}$ от 15–60 мин до 120–240 мин значение $\Delta m_{г,200}$ (изменение массы в ходе обработки парами воды при 200 °C) возрастает в 2.5 раза (рис. 5*а*). По-видимому, значительную роль здесь играет структура продукта хемосорбции, а не только его состав ([Ti], $[Cl_\Sigma]$), который с увеличением $\tau_{хс}$ меняется не скачкообразно, а постепенно.



T_o = 400 °C; $T_{хс}$ = 200 °C; $\tau_{хс}$, мин: *и* — 0, *1* — 15, *2* — 30, *3* — 60, *4* — 120, *5* — 180, *6* — 240

Рефлексы: *х* — хризотила, *к* — кварца, *л* — лизардита, *г* — галита

Рисунок 5 — Содержание титана и хлора в продуктах обработки нанотубулярного гидросиликата магния парами тетрахлорида титана в течение различного времени (*а*, [Ti] и $[Cl_\Sigma]$), изменение массы в результате последующего парофазного гидролиза при 200 °C (*а*, $\Delta m_{г,200}$) и дифрактограммы модифицированных образцов (*б*)

Природа структурного превращения матрицы в ходе хемосорбции была определена исходя из анализа дифрактограмм (рис. 5*б*). Судя по неизменности положения, формы и интенсивности большинства рефлексов матрицы, большая часть её объёма сохраняет исходную структуру. Появление рефлекса кварца при 26.7° (0.334 нм) и некоторое ослабление рефлекса высоты серпентинового пакета при 24.4° (0.365 нм) после 15-минутной хемосорбции и последующего парофазного гидролиза можно объяснить рекристаллизацией кремнекислородной сетки наружного серпентинового слоя в результате взаимодействия тетрахлорида титана с его бруситовой сеткой. При увеличении $\tau_{хс}$ рефлекс кварца постепенно исчезает, появляются рефлексы лизардита при 41.9° (0.216 нм) и 36–37° (0.243–0.249 нм), рефлекс при 24.4° (0.365 нм) отчасти восстанавливается, что указывает на рекристаллизацию не менее чем двух соседних слоёв в плоской, лизардитоподобной форме. Кварцеподобная фаза, очевидно, является промежуточным продуктом этого превращения и после его завершения входит в состав восстановленного — но уже в плоской форме — слоя. Неизбежный разрыв слоёв при переходе из изогнутой модификации в плоскую, по-видимому, облегчает диффузию протонов, кислорода и хлора между поверхностью и субповерхностными слоями. Установленное по микроснимкам сохранение нанотрубчатой морфологии образцов, модифицированных даже в более жёстких условиях ($T_{хс}$ = 300–400 °C), позволяет предположить, что конечная структура составлена из неизменённого хризотилового ядра и частично перешедших в плоскую форму модифицированных наружных слоёв и имеет сходство с кристаллитом полигонального серпентина.

Таким образом, дифракционное исследование подтверждает, что в процессе взаимодействия хризотила с тетрахлоридом титана при 200 °C происходят структурные превращения, которые не могут не сопровождаться перемещением (диффузией) атомов (в том числе ионов O^{2-}), находящихся не только на поверхности нанотрубки, но и в глубине её стенок. Видимо, именно благодаря диффузии атомов кислорода увеличение массы на стадии хемосорбции продолжается даже после насыщения поверхностных активных центров. Также можно предположить, что образующиеся дефекты решётки способствуют протеканию парофазного гидролиза при более низкой температуре, увеличивая доступность присоединившихся к матрице атомов хлора для молекул воды.

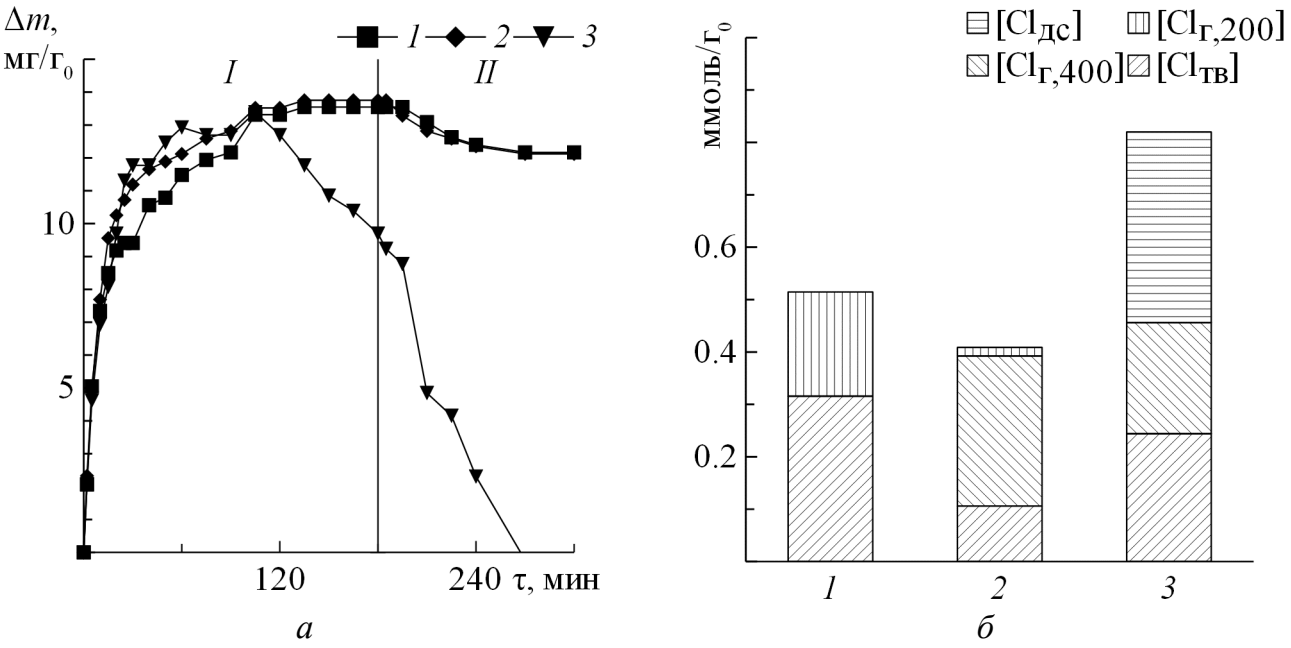
Второй механизм доставки гидроксилов из глубинных серпентиновых слоёв к наружной поверхности нанотрубок, реализующийся в ходе их обработки тетрахлоридом титана при 300–400 °C, сопряжён с хлорированием и аморфизацией матрицы. Вероятно, в этом процессе принимает участие хлороводород, который выделяется при хемосорбции тетрахлорида титана по схеме (1) и может вступать во вторичное взаимодействие с матрицей, возможные пути протекания которого исследовали экспериментально при различных температурах.

Реакции хлороводорода с нанотрубками хризотила при 200 °C после отжига при 200 и 400 °C описываются практически одинаковыми гравиметрическими кривыми (*1* и *2* на рис. 6*а*), выходящими на плато. Суммарное содержание хлора в продуктах также примерно одинаково. Отношению изменения массы к содержанию хлора приблизительно равно величине 27.5 г/моль, которая соответствует замещению поверхностного центра $||O^{\delta-}$ двумя хлорид-ионами. По-видимому, эта реакция протекает в два этапа. На первом из них молекула HCl диссоциирует на координационно-ненасыщенном центре по схеме (6), а на втором образовавшийся гидроксил замещается ещё одним хлорид-ионом (7):

$$(||Mg^{\delta+}, ||O^{\delta-}) + HCl \rightarrow (||MgCl, ||OH), \quad (6)$$

$$||OH + HCl \rightarrow ||Cl + H_2O. \quad (7)$$

В тоже время температура предварительного отжига оказывает существенное влияние на прочность связывания хлорид-ионов. При $T_о = 200$ °C степень их замещения в ходе гидролиза при 200 °C составляет 39 %, а при $T_о = 400$ °C — всего 4 % с увеличением до 72 % только после подъёма температуры до 400 °C (см. рис. 6*б*). Более прочное связывание хлороводорода после отжига при 400 °C можно объяснить диффузией хлорид-ионов из наружного серпентинового слоя в следующий за ним слой по дефектам анионной подрешётки, возникшим в результате отжига.



$T_о$, °C: *1* — 200, *2*, *3* — 400; $T_{хс}$, °C: *1*, *2* — 200, *3* — 400

Стадии синтеза: *I* — хемосорбция, *II* — десорбция

Кривая *3* (*а*) представлена не до конца

Рисунок 6 — Изменение массы нанотубулярного гидросиликата магния в ходе обработки хлороводородом (*а*) и количества хлороводорода (*б*), выделившиеся на стадиях десорбции ([$Cl_{дс}$]) и гидролиза ([$Cl_{г,200}$] — при 200 °C, [$Cl_{г,400}$] — при 400 °C), а также остаточное содержание хлора в модифицированном образце ([$Cl_{тв}$])

В ходе заключительной термообработки при 400 °C из образца, обработанного хлороводородом и водой при $T_о = 400$ °C и $T_{хс} = 200$ °C, выделяется 7.0 мг/$г_0$ воды, что сопоставимо с её массой в одном серпентиновом слое (не более 12.1 мг/$г_0$). Это явление, не характерное для исходной матрицы, вызвано, видимо, воздействием на неё хлороводорода. Замещение гидроксилов более крупными хлорид-ионами увеличивает несоразмерность бруситовой и кремнекислородной сеток серпентинового слоя, понижая температуру удаления оставшихся в нём гидроксилов, а возникающие дефекты облегчают диффузию конституционной воды из глубже лежащего слоя. Данный процесс можно назвать химическим дегидроксилированием, поскольку он обусловлен не только термическим, но и химическим фактором.

При $T_{хс} = 400$ °C на гравиметрической кривой хемосорбции после достижения максимума отмечается убывающий участок. Суммарное изменение массы по окончании десорбции отрицательно (−14.3 мг/$г_0$) при ненулевом содержании хлора.

Сопоставление изменения массы с количеством присоединённого хлора свидетельствует о выделении не менее чем 23.6 мг/г$_0$ конституционной воды, т. е. непосредственно на стадиях хемосорбции и десорбции происходит химическое дегидроксилирование по крайней мере двух серпентиновых слоёв. Таким образом, под действием хлороводорода при 400 °C нанотрубки хризотила, прошедшие предварительный отжиг при той же температуре, выделяют конституционную воду. Если при этом в реакционном пространстве присутствуют молекулы $TiCl_4$ или титанхлоридные группы, то неизбежен их гидролиз с образованием связей Ti−O−Ti. Отсюда можно заключить, что именно выделение хлороводорода приводит к образованию кристаллической фазы диоксида титана в результате обработки нанотрубок тетрахлоридом титана при 300 и 400 °C.

Химическое дегидроксилирование, протекающее под действием хлороводорода, должно приводить к изменению строения нескольких серпентиновых слоёв при сохранении структуры остальных, что согласуется с наблюдаемыми незначительными изменениями инфракрасных спектров и дифрактограмм хлорированных образцов. При этом количество изменённых слоёв увеличивается с ростом $T_о$ и $T_{хс}$, т. е. симбатно предполагаемой степени химического обезвоживания. Аналогичные структурно-химические превращения матрицы при её обработке тетрахлоридом титана, очевидно, тоже вызваны воздействием выделяющегося хлороводорода.

Совокупность экспериментальных результатов, анализ которых дан в 4–6-й главах диссертации, позволяет составить следующее представление о влиянии температуры на процесс взаимодействия нанотрубки гидросиликата магния с тетрахлоридом титана.

Температура предварительного отжига матрицы определяет химическую природу центров первоначальной адсорбции тетрахлорида титана на наружной поверхности нанотрубки. После отжига при 200 °C молекулы $TiCl_4$ взаимодействуют как с исходными гидроксилами по схеме замещения протона, так и с центрами ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$), на которых они диссоциируют с образованием групп ($||MgCl$, $||OTiCl_3$), тогда как при более высоких температурах подготовки адсорбция происходит только на координационно-ненасыщенных центрах. Гидроксилы торцов и канала нанотрубки могут вступать в реакцию замещения протона во всём диапазоне температур отжига 200–500 °C, однако вклад этих поверхностей в общую величину хемосорбции незначителен ввиду малой площади и низкой плотности гидроксилов.

От температуры отжига зависит также возможность продолжения реакции за счёт гидроксилов, находящихся в глубине стенок нанотрубки, после насыщения активных центров поверхности. Такое взаимодействие возможно при температуре отжига до 400 °C. Если же отжиг проводится при 500 °C, то реакция (по крайней мере, при 200 °C) ограничивается мономолекулярной диссоциативной хемосорбцией молекул $TiCl_4$ на наружной поверхности нанотрубки.

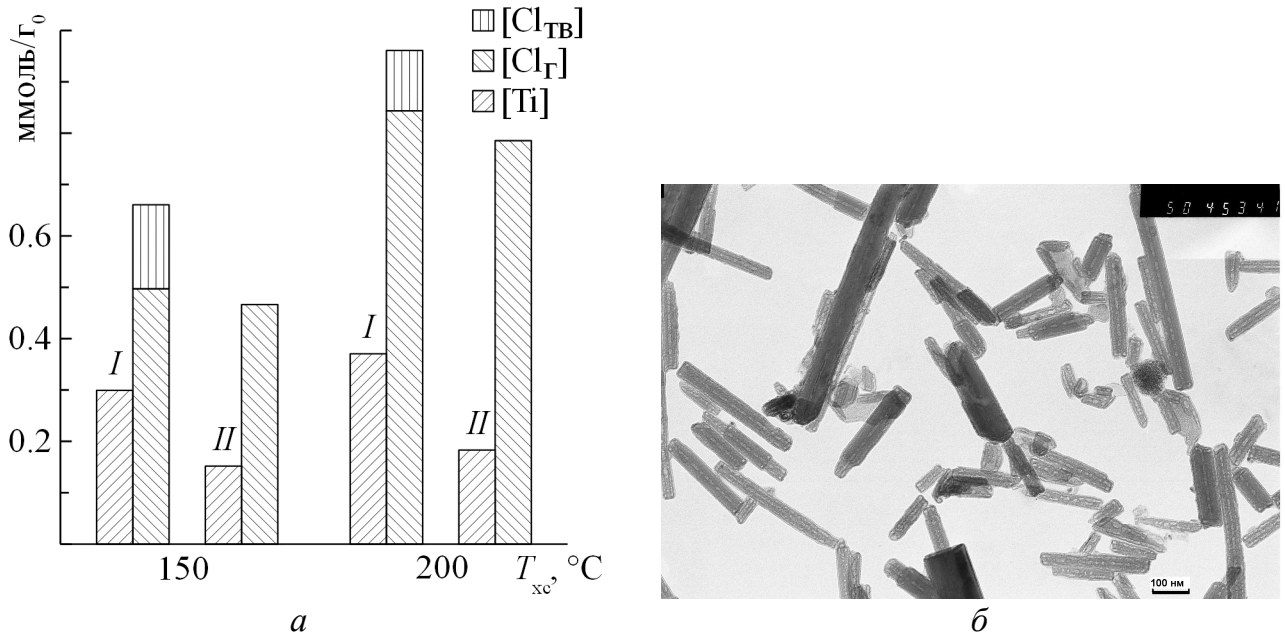
Температура хемосорбции определяет способность гидроксилов из глубинных слоёв стенки нанотрубки диффундировать к наружной поверхности и, как следствие, конкретную схему их участия во взаимодействии с тетрахлоридом титана.

При 150 °C диффундируют преимущественно протоны, реагирующие с присоединившимися к матрице хлорид-ионами с выделением хлороводорода. В связи с этим количество присоединённых титанхлоридных групп и образующихся связей Mg−O−Ti ограничивается исходным содержанием центров $||O^{\delta-}$ на поверхности нанотрубки, а изменение структуры матрицы имеет место только в наружном серпентиновом слое.

При 200 °C активируется диффузия также и более тяжёлых элементов: кислорода и хлора. В связи с этим после насыщения исходных центров $||O^{\delta-}$ хемосорбция молекул $TiCl_4$ продолжается за счёт диффузии хлорид-ионов в глубь стенки нанотрубки, а атомов кислорода — к поверхности. Переход от диффузии протонов к диффузии кислорода сопровождается замедлением реакции и вызывает структурную перестройку прореагировавших серпентиновых слоёв.

При 300 и 400 °C под действием хлороводорода, образующегося в ходе хемосорбции тетрахлорида титана, происходит дегидроксилирование матрицы. Выделяющаяся вода реагирует с молекулами $TiCl_4$ и присоединёнными к поверхности матрицы титанхлоридными группами с образованием хлороводорода и кристаллитов диоксида титана. При 300 °C дегидроксилируется лишь ограниченная часть матрицы (три внешних слоя), после чего реакция продолжается по той же схеме, что и при 200 °C. При 400 °C дегидроксилирование не ограничено наружными слоями, так что выделение воды и формирование кристаллического диоксида титана продолжаются вплоть до завершения хемосорбции с уменьшением скорости по мере продвижения фронта дегидроксилирования к оси нанотрубки.

Глава 7. В последней главе представлены результаты экспериментов по синтезу титаноксидных наноструктур на поверхности нанотрубок хризотила путём его многократной (до четырех раз) попеременной обработки парами тетрахлорида титана и воды по методу молекулярного наслаивания при $T_о = 400$ °C и $T_{хс} = 150$ и 200 °C. Хемосорбция тетрахлорида титана в ходе первого и последующих циклов наслаивания протекает различным образом (см. рис. 7*а*): на первом цикле к матрице присоединяется в два раза больше титана ([Ti]), чем на каждом из последующих, а часть присоединённого на первом цикле хлора ($[Cl_{тв}]$) остаётся в образце по окончании модифицирования (небольшие рефлексы галита на дифрактограммах модифицированных образцов (см., например, рис. 5*б*) свидетельствуют, что при выбранных $T_о$ и $T_{хс}$ ненулевое значение $[Cl_{тв}]$ обусловлено хлорированием примеси



а *б*

Рисунок 7 — Количества титана и хлора, присоединяющиеся к гидросиликатной матрице, подготовленной при 400 °C, на стадиях хемосорбции первого (*I*) и каждого из последующих (*II*) циклов молекулярного наслаивания (*а*), и микроснимок образца после трёх циклов при $T_{хс} = 200$ °C (*б*)

гидроксида натрия и не имеет отношения к исследуемым в работе процессам). Стадии парофазного гидролиза всех циклов, напротив, идентичны и по количеству выделяющегося хлора ($[Cl_г]$), и по изменению массы.

Значения мольного отношения $[Cl_\Sigma] / [Ti]$ позволяют оценить стехиометрию протекающих превращений. Если на первом цикле наслаивания молекулы $TiCl_4$ реагируют с гидроксилами матрицы по схеме (1) с $n \geq 1.4$, то на последующих циклах имеет место взаимодействие с активными центрами присоединённых титаноксидных групп, полностью дегидроксилированных в ходе термообработки при 400 °C. При $T_{хс} = 150$ °C это взаимодействие протекает с выделением одной молекулы HCl на каждый присоединённый атом титана ($n = 1$). При $T_{хс} = 200$ °C хлороводород не выделяется ($n = 0$, $[Cl_\Sigma] / [Ti] = 4$), а фиксируемое по гравиметрическим кривым изменение кинетического режима, как и на первом цикле, не приводит к быстрой стабилизации массы. По-видимому, при 150 °C имеет место диффузия протонов из матрицы, а при 200 °C — диффузия анионов O^{2-} и Cl^- в противоположных направлениях, что согласуется с результатами экспериментов по однократной обработке матрицы парами тетрахлорида титана и воды и сделанными на их основании выводами.

Характер изменения интенсивности рефлексов на дифрактограммах образцов, модифицированных при $T_{хс} = 150$ °C, свидетельствует о том, что, в ходе 2–4-го циклов молекулярного наслаивания (в отличие первого цикла) структура матрицы не нарушается. Уменьшение интенсивности полос поглощения хризотила в инфракрасном спектре позволяет сделать вывод об увеличении толщины и сплошности титаноксидного слоя. При $T_{хс} = 200$ °C оболочка нанотрубок, предположительно титаноксидная, различима на микроснимках (рис. 7*б*), особенно при значительном повреждении образца потоком электронов. Таким образом, попеременная обработка нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ парами тетрахлорида титана и воды по методу молекулярного наслаивания в выбранных режимах позволяет выращивать на их поверхности химически закреплённый титаноксидный слой регулируемой толщины без существенного нарушения структуры и морфологии матрицы.

Заключение

В работе исследованы структурно-химические превращения, протекающие в процессе синтеза титаноксидных наноструктур на нанотубулярном гидросиликате магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ путём его попеременной обработки парами тетрахлорида титана и воды по методу молекулярного наслаивания при различных температурно-временных режимах предварительного отжига и модифицирования, в том числе в результате взаимодействия матрицы с хлороводородом — побочным продуктом молекулярного наслаивания.

Предложена модель термического дегидроксилирования нанотрубки гидросиликата магния при температурах до 500 °C, согласно которой выделение конституционной воды происходит с образованием координационно-ненасыщенных центров ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$) и продвижением фронта реакции от наружной поверхности к оси нанотрубки по мере повышения температуры. При последующей обработке нанотрубок парами тетрахлорида титана он взаимодействует как с исходными гидроксилами матрицы по схеме замещения протона с образованием групп $||O_nTiCl_{4-n}$ и выделением хлороводорода в газовую фазу, так и с центрами ($||Mg^{\delta+}$, $||O^{\delta-}$), к

которым присоединяются без выделения газообразных продуктов группы (||MgCl, $||OTiCl_3$).

Показано, что повышение температуры хемосорбции от 150 до 200 °С приводит к росту содержания титана в модифицированных образцах, что обусловлено формированием на поверхности новых активных центров в результате диффузии протонов и анионов кислорода из глубинных серпентиновых слоёв стенки нанотрубки по дефектам кристаллической решётки. При 300 и 400 °С наряду с изолированными группами $||O_nTiCl_{4-n}$ образуются кристаллические частицы диоксида титана. Продемонстрировано, что их образование вызвано реакцией молекул $TiCl_4$ и титанхлоридных групп с молекулами воды, выделяющимися из матрицы в результате её химического дегидроксилирования под действием хлороводорода — побочного продукта хемосорбции тетрахлорида титана.

Установлено, что в результате многократной (до четырёх раз) попеременной обработки хризотила парами тетрахлорида титана и воды в выбранных температурных режимах (отжиг при 400 °С, хемосорбция при 150 и 200 °С, гидролиз при 400 °С) на поверхности нанотрубок, сохраняющих свою морфологию (а при 150 °С — также и кристаллическую структуру), формируется химически закреплённый рентгеноаморфный титаноксидный слой регулируемой толщины.

В ходе дальнейшей работы важно оценить химической природы модификатора и его концентрации в гидросиликатных нанотрубках на их свойства применительно к технологии сорбентов, катализаторов, сенсоров, композиционных материалов и другим областям современного твердотельного материаловедения.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Бодалёв, И. С. Влияние температурной обработки на взаимодействие нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с парами тетрахлорида титана и воды [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова, А. А. Малыгин // Журнал прикладной химии. — 2012. — Т. 85, вып. 9. — С. 1400–1407.

2. Бодалёв, И. С. Температурный фактор при взаимодействии нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с парами тетрахлорида титана и воды [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87, вып. 2. — С. 168–176.

3. Бодалёв, И. С. Влияние термообработки нанотубулярного хризотила на его взаимодействие с парами $TiCl_4$ и H_2O [Текст] / И. С. Бодалёв // Химия и химическое образование XXI в. : сборник материалов межвузовской студенческой конференции, посвящённой Международному году химии, Санкт-Петербург, 13–15 апр. 2011 г. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. — С. 72.

4. Бодалёв, И. С. Влияние температурного режима на процесс и продукты модифицирования нанотрубок хризотила титансодержащими структурами [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова, А. А. Малыгин // Труды 54-й научной конференции МФТИ. Физика и квантовая электроника, Москва, 10–30 нояб. 2011 г. — М. : МФТИ, 2011. — С. 110–111.

5. Бодалёв, И. С. Влияние температурного режима на характер взаимодействия нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с парами тетрахлорида титана [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова, А. А. Малыгин // Сборник тезисов II научно-технической конференции молодых учёных «Неделя науки — 2012»

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 28–29 марта 2012 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2012. — С. 19.

6. Бодалёв, И. С. Влияние температуры на взаимодействие нанотубулярного гидросиликата магния Mg2Si2O5(OH)4 с парами тетрахлорида титана и воды [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Э. Н. Корыткова, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // V Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология», Санкт-Петербург — Хилово, 24–30 сент. 2012 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2012. — С. 37–38.

7. Бодалёв, И. С. Взаимодействие хлороводорода с поверхностью нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // Сборник тезисов III научно-технической конференции молодых учёных «Неделя науки — 2013» СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 2−4 апр. 2013 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2013. — С. 55.

8. Бодалёв, И. С. Влияние длительности обработки нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ парами $TiCl_4$ на состав привитых групп и их взаимодействие с водяным паром [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // Сборник тезисов IV научно-технической конференции молодых учёных «Неделя науки — 2014», Санкт-Петербург, 31 марта — 1 апр. 2014 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2014. — С. 30.

9. Bodalyov, I. S. Sequential treatment of magnesium hydrosilicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ synthetic nanotubes with titanium tetrachloride and water vapours [Text] / I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, E. N. Korytkova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Baltic ALD 2014 : 12th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, May 12–13, 2014, Helsinki, Finland. — Helsinki, Finland, 2014. — P. 85.

10. Бодалёв, И. С. Образование рутила и анатаза за один цикл последовательной обработки нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ парами тетрахлорида титана и воды [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Т. П. Масленникова, А. А. Красилин, А. А. Малыгин // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, 2–3 дек. 2014 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2014. — С. 22.

11. Бодалёв, И. С. Модифицирование нанотрубок на основе гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ элементоксидными наноструктурами методом молекулярного наслаивания [Текст] / И. С. Бодалёв // XIX Санкт-Петербургская Ассамблея молодых учёных и специалистов : сборник тезисов. — СПб. : Правительство Санкт-Петербурга, Комитет по науке и высшей школе, 2014. — С. 80.

12. Бодалёв, И. С. Структурно-химические превращения нанотубулярного гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в ходе его последовательной обработки парами $TiCl_4$ и H_2O [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // Сборник тезисов V научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (с международным участием) «Неделя науки — 2015», Санкт-Петербург, 25–27 марта 2015 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2015. — С. 36.

13. Bodalyov, I. S. Rutile and anatase formation in the sequential treatment of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes with $TiCl_4$ and H_2O vapours [Text] / I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, A. A. Krasilin, A. A. Malygin // Baltic ALD 2015 : 13th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, September 28–29, 2015, Tartu, Estonia : program and abstracts. — Tartu, Estonia, 2015. — P. P10.

14. Бодалёв, И. С. Неразрушающий синтез титаноксидных наноструктур на поверхности гидросиликатных нанотрубок [Текст] / И. С. Бодалёв, А. А. Малков, Т. П. Масленникова, А. А. Малыгин // Материалы научной конференции «Традиции и иноновации», посвященной 187-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, 3–4 дек. 2015 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2015. — С. 64.