Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

На правах рукописи

A

Гулина Лариса Борисовна

# СИНТЕЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР-ГАЗ

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

> Научный консультант доктор химических наук, старший научный сотрудник Толстой Валерий Павлович

Санкт-Петербург – 2022

	Оглавление
Введ	ение7
Глав	а 1. Предпосылки для изучения реакций образования твердофазных
соеди	нений в результате взаимодействия между компонентами водного раствора и
реаге	ентами в газообразном состоянии на границе раздела жидкость-газ
1.	1 Основные представления о строении границы раздела жидкость-газ и
oc	обенностях реакций вблизи поверхности раздела 20
1.2	2 Особенности кристаллизации в гомогенном растворе и на границе раздела фаз . 29
1.	3 Краткий обзор основных методов получения соединений и материалов с участием
pe	акций на границе раздела раствор-воздух 40
1.4	4 Получение микротрубок неорганических, полимерных и гибридных соединений в
pe	зультате «сворачивания» планарного слоя: экспериментальные примеры, проблемы
И	перспективы 59
Глав	а 2. Экспериментальная часть 69
2.	l Разработка методики синтеза твердофазных соединений с участием химических
pe	акций на границе раздела водный раствор соли-газообразный реагент 69
	2.1.1 Реактивы и материалы 69
	2.1.2 Синтез твердофазных соединений на поверхности водных растворов солей
	металлов в результате взаимодействия с газообразными реагентами 71
2.2	2 Методики синтеза тернарных соединений и композитов на границе раздела
pa	створ-газ71
	2.2.1 Синтез тернарных соединений на поверхности раствора смеси солей 71
	2.2.2 Получение композитных материалов на поверхности растворов солей
	лантана при взаимодействии со смесью газообразных реагентов 72
	2.2.3 Получение композитных материалов на поверхности растворов солей
	железа в результате взаимодействия с газообразным аммиаком и дальнейшей
	обработки по методу ионного наслаивания (ИН) 73
2	3 Методики исследования синтезированных твердофазных соединений и
М٤	атериалов
	2.3.1 Характеризация синтезированных соединений
	2.3.2 Измерение контактного угла смачивания плёнок

2.3.3 Исследование магнитных свойств Fe-содержащих материалов
2.3.4 Исследование электрокаталитических свойств электродов на основе
микроспиралей Fe2O3 в реакции выделения водорода
2.3.5 Исследование электрохимических свойств электродов на основе плёнок
<i>МпО</i> <sub>2</sub> в качестве сенсоров на <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>2</sub>
2.3.6 Исследование фотолюминесценции плёнок LaF3:Eu <sup>3+</sup> на поверхности
монокристаллического кремния 79
2.3.7 Исследование подвижности ионов фтора в материалах со структурой
тисонита методами ЯМР спектроскопии 79
2.3.8 Исследование эффекта усиления сигнала КРС плёнками Ag 80
Глава 3. Синтез твердофазных соединений на границе раздела водный раствор
соли-газообразный реагент
3.1 Синтез сульфидов металлов
3.2 Синтез оксидов и гидроксидов металлов
3.2.1 Синтез диоксида марганиа с кристаллической структурой бирнессита в
результате взаимодействия поверхности водных растворов солей марганиа (II) с
030ном
3.2.2 Синтез оксидов и гидроксидов железа на поверхности водных растворов
солей железа (II, III) при действии газообразного аммиака
3.2.3 Синтез диоксида титана в результате взаимодействия поверхности
водных растворов солей титана (III, IV) с газообразным аммиаком
3.2.4 Синтез гидратированных оксидов металлов с общей формулой M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ·nH <sub>2</sub> O
(M – Ті, Мп, Fe, Co, Ni, Sn, La, Ce) при обработке поверхности водных растворов
солей соответствующих металлов газообразными реагентами
3.3 Синтез фторидов металлов 128
3.3.1 Синтез фторида лантана с кристаллической структурой тисонита в
результате взаимодействия поверхности водных растворов солей лантана с
газообразным фтороводородом128
3.3.2 Синтез фторида скандия на поверхности водных растворов солей скандия
при действии газообразного фтороводорода139

<ul> <li>результате взаимодействия поверхности водных растворов солей соответствующих металлов с газообразным фтороводородом</li></ul>
<ul> <li>соответствующих металлов с газообразным фтороводородом</li></ul>
<ul> <li>3.4 Синтез галогенидов серебра</li></ul>
<ul> <li>3.4.1 Синтез хлорида серебра на поверхности растворов солей серебра при действии газообразного хлороводорода</li></ul>
<ul> <li>действии газообразного хлороводорода</li></ul>
<ul> <li>3.4.2 Синтез бромида серебра в результате взаимодействия поверхности раствора нитрата серебра с газообразным бромоводородом</li></ul>
раствора нитрата серебра с газообразным бромоводородом
3.5 Синтез наночастиц и микроструктур благородных металлов (M – Rh, Pd, Ag, Pt, Au) на поверхности растворов их солей в результате восстановления газообразным
Au) на поверхности растворов их солей в результате восстановления газообразным
гидразином
Глава 4. Химические реакции с участием соелинений, синтезированных в
результате взаимодействия поверхности водных растворов с газообразными
реагентами. Получение тернарных соединений и композитов 166
4.1 Термохимические превращения микротубулярных структур оксидов и
гидроксидов железа 166
4.2 Восстановление синтезированных галогенидов серебра 169
4.2.1 Восстановление электронным пучком
4.2.2 Восстановление газообразным гидразином 170
4.3 Синтез тернарных соединений в результате взаимодействия поверхности водных
растворов смеси солей с газообразными реагентами 184
4.3.1 Синтез бинарных оксидов металлов184
4.3.2 Синтез бинарных фторидов металлов196
4.4 Получение композитных материалов в результате взаимодействия поверхности
раствора соли лантана со смесью газообразных реагентов 202
4.5 Получение композитных материалов в результате последовательных обработок
поверхности многокомпонентных растворов различными газообразными реагентами
204
4.6 Получение композитных материалов в результате проведения реакций ИН на

Глава 5. Обсуждение структурно-химических особенностей формирования			
твердофазных соединений на планарной поверхности водных растворов в			
результате взаимодействия с газообразными реагентами 211			
5.1 Систематизация экспериментальных данных по синтезу соединений с участием			
химических реакций на границе раздела раствор-газ 211			
5.1.1 Классификация реакций образования твердофазных соединений при			
взаимодействии на границе раздела раствор-газ			
5.1.2 Классификация по типу кристаллического строения соединений,			
синтезированных на границе раздела раствор-газ			
5.1.3 Классификация по типу морфологии твердофазных соединений и			
материалов, полученных с участием химических реакций на границе раздела			
раствор-газ			
5.2 Влияние условий синтеза на морфологию, состав и кристаллохимические			
особенности твердофазных соединений, синтезированных при взаимодействии на			
границе раздела раствор-газ			
5.2.1 Влияние концентрации водного раствора реагента и длительности реакции			
на морфологию соединений, образующихся на границе раздела раствор-газ 219			
5.2.2 Влияние концентрации газообразного реагента на морфологию и состав			
соединений, образующихся в результате химических реакций на поверхности			
водного раствора			
5.2.3 Влияние рН водных растворов реагентов на морфологию соединений,			
синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ			
5.2.4 Влияние состава водного раствора на химический состав, морфологию и			
кристаллохимические особенности соединений, синтезированных с участием			
химических реакций на границе раздела раствор-газ 226			
5.3 Предпосылки для механической трансформации планарных структур в			
тубулярные			
Глава 6. Изучение практически важных свойств наноматериалов, полученных с			
участием химических реакций на границе раздела раствор-газ, для решения			

5

6.1 Изучение магнитной активности материалов на основе Fe и его оксидов 23	37
6.2 Исследование электрокаталитических свойств электродов на основе	
микроспиралей Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24	40
6.3 Изучение особенностей движения микротрубок FeOOH и Ag/FeOOH при	
каталитическом разложении перекиси водорода24	42
6.4 Определение аналитических характеристик плёнок Cu <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O в составе	
электродов электрохимических сенсоров 24	43
6.5 Исследование эффекта усиления сигнала КРС микроструктурами Ag с	
морфологией «цветов»24	49
6.6 Изучение фотолюминесценции плёнок LaF <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , образованных	
ориентированными нанокристаллами 24	50
6.7 Исследование подвижности ионов фтора в материалах на основе двумерных	
нанокристаллов LaF <sub>3</sub> со структурой тисонита24	52
6.8 Исследование КТР кристаллов ScF <sub>3</sub> гексагональной модификации 20	62
Заключение 20	68
Список сокращений и условных обозначений 27	71
Благодарности	74
Список литературы 2'	75
Приложение А 32	11

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность темы исследования

Химия нано- и микроструктурированных материалов является одним из наиболее актуальных направлений научных исследований по химии, материаловедению и нанотехнологии.

Существует несколько типов нано- и микроразмерных структур с заданной пространственной морфологией. Как правило, к структурированным материалам с низкой мерностью относят одномерные и двумерные (1D и 2D) нано- и микроструктуры. Хорошо известно, что из-за особенностей морфологии, а именно выраженной анизотропии упорядочения в различных направлениях пространства, такие материалы демонстрируют уникальные оптические, химические и физические свойства [1, 2]. Материалы на основе 3D нано- и микроструктур также могут обладать свойствами, обусловленными их морфологией. Так, полые сферические капсулы или трубки обладают свойствами композитных материалов типа «ядро-оболочка», могут служить в качестве контейнеров для защиты и хранения активных веществ и осуществления их транспортировки, выступать самостоятельными элементами электромеханических систем, являться основой для создания новых материалов с прогнозируемыми свойствами [3]. Другим примером среди перспективных материалов со сложной пространственной морфологией являются градиентные нано- и микроструктуры, которые могут обеспечить более широкий спектр функциональных свойств по сравнению с гомогенными материалами, поскольку анизотропия характеристик в различных направлениях способствует расширению диапазона их функционала. Так, в градиентных материалах могут быть реализованы различные типы магнетизма [4], проводимости [5], смачиваемости [6], оптических характеристик [7]. Важно, что анизотропные нано- и микроструктуры с градиентом состава и/или свойств, обладают не только многофункциональностью, но и уникальными способностями к самосборке или трансформации при создании сложных иерархических суперструктур [8]. Именно на основе веществ, обладающих градиентным строением и многофункциональностью, возможно создавать новые улучшенные материалы будущего, в том числе интеллектуальные, самособирающиеся И

самодвижущиеся нано- и микроструктуры [9]. В соответствии с представлениями чл.корр. РАН В.Б. Алесковского [10], такие вещества можно рассматривать в качестве носителей материализованной информации, а их синтез является необратимым многостадийным химико-информационным процессом.

В качестве одного из примеров таких запрограммированных к трансформации могут выступать двухкомпонентные (бислойные) плёнки, способные объектов образовывать тубулярные структуры с морфологией свитков. Природным аналогом искусственных микроструктур с морфологией свитков являются нанотубулярные алюмосиликаты, например галлуазит [11]. В лаборатории осуществить получение слоистых гидросиликатов с морфологией свитков удаётся в условиях гидротермального синтеза [12, 13]. Однако, с помощью такой технологии возможно получить микросвитки обладающих соответствующей только соединений. слоистой кристаллической структурой, круг которых ограничен. Преодолеть подобные ограничения возможно в результате синтеза планарных структур, запрограммированных к трансформации в тубулярные. История технологии сворачивания (rolled-up technology) бислойных плёнок ведёт начало с работ чл.-корр. РАН В.Я. Принца, проводимых в Институте физики полупроводников СО РАН [14, 15]. В этих работах впервые была продемонстрирована возможность получения нанотрубок полупроводников в результате скручивания напряжённой плёнки InGaAs/GaAs, синтезированной с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности «жертвенного» слоя AlAs. Впоследствии для получения микротрубок на основе бислойных гетероструктур использовались различные методы синтеза: электронно-лучевое испарение, магнетронное распыление, ионное осаждение, литография, и к настоящему моменту времени по технологии скручивания синтезированы микротрубки различных полупроводниковых, металлических, полимерных и гибридных соединений [16-18], которые имеют высокие перспективы применения в электронике и микроинженерии, оптике и фотонике, биологии и медицине, умных материалах [18-22].

В связи с востребованностью таких материалов проблема получения нано- и микроразмерных структур с заданной пространственной морфологией является одной из фундаментальных задач препаративной химии твердого тела. Особое значение, в связи с этим, имеет поиск новых методов синтеза, позволяющих получать нано- и микроструктурированные материалы в условиях «мягкой» химии, при простом аппаратурном оформлении.

8

Хорошо известно, что при проведении синтеза на границе раздела фаз реализуется определенный набор критических условий, способствующий формированию анизотропных нано- и микроструктур, а следовательно, открываются широкие возможности для управления процессами их получения. В первую очередь это обусловлено ограниченной зоной взаимодействия на границе, что определяет наноразмерность получаемых наноструктур [23]. С другой стороны, управление динамическим процессом роста наноструктур на границах раздела является фактором, определяющим морфологию образующихся соединений, и осуществляется легче, чем при получении объёмных материалов. Основным способом управления процессами на границе раздела является контроль диффузии реагентов в зону взаимодействия.

Так, многочисленные методы химического осаждения из газовой фазы используют особенности границы раздела твердое тело-газ для получения 1D и 2D структур на поверхности твердых подложек [24-27]. Граница раздела твердое тело-жидкость позволяет синтезировать неорганические наноструктуры с помощью многочисленных методов осаждения из растворов, в т.ч. на основе реакций диффузии, сорбции и взаимодействия на поверхности. Хорошо известны методики пропитки, иммобилизации, послойного синтеза [28] и др., которые используют свойства границы раздела твердое тело-жидкость для формирования наноматериалов на поверхности твёрдых подложек. Быстро развиваются методы получения соединений и материалов, основанные на использовании взаимодействия на границе двух несмешивающихся жидкостей, в т.ч. на границе жидкость-раствор. К таким методам можно отнести эмульсионные маршруты синтеза, а также интенсивно развивающиеся технологии, основанные на способе формирования плёнок Ленгмюра [29]. Важно подчеркнуть, что последний подход основан в первую очередь на явлении образования самособирающихся монослоёв амфифильных молекул на поверхности воды или водного раствора. Фактически, в результате образования таких плёнок формируются две границы раздела: вода-плёнка поверхностно-активного вещества (ПАВ) и ПАВ-воздух. Основными процессами при образовании плёнок Ленгмюра являются упорядочение и самосборка молекул на границе раздела жидкость-воздух. Однако, следует отметить, что в последнее время развиваются направления синтеза, основанные на проведении химических реакций в слое Ленгмюра, в том числе при участии как компонентов водного раствора, так и газообразных реагентов. При этом плёнки Ленгмюра играют роль «мягкой» темплатной матрицы для

9

получения неорганических или гибридных слоев. Так, в серии работ [30-32], выполненных в МГУ им. М.В. Ломоносова, сформулированы принципы организации на границе раздела жидкость-воздух планарных нанокомпозитных систем, включающих упорядоченные ансамбли кластеров, наночастиц и наноструктур в молекулярной матрице амфифильных молекул.

Очевидно, что изучение и расширение возможностей использования особенностей поверхности раздела фаз для синтеза неорганических соединений и получения новых наноматериалов является актуальным направлением современной химии и материаловедения.

#### Степень разработанности темы исследования

Согласно проведенному анализу литературы, синтез на границе раздела фаз с использованием растворов, обозначенный при поиске в базе данных Scopus сочетанием в запросе слов «Interface+Solution», привлекает внимание исследователей с постоянно возрастающей интенсивностью. Количество статей по данной тематике достигло в 2020 г. значения 7824, что продемонстрировано на Рисунке В1 А. Как показал поиск по 15% словам «Interface+Solution+Langmuir», около ЭТОГО ключевым количества составляют статьи, посвященные исследованиям в плёнках Ленгмюра. Более детальный анализ тематики почти 35 тыс. работ, опубликованных в течение 5 лет, с 2016 г. по 2020 г. включительно, приведен на круговой диаграмме, представленной на Рисунке В1 Б. Согласно этим данным, наибольшее число работ, более 40% от общего количества, описывают исследования, связанные с взаимодействием на границе раздела жидкостьтвёрдое тело. Почти 30% публикаций относятся к исследованиям процессов, происходящих на границе раздела двух жидкостей. И только 10% от общего числа работ используют терминологию, характеризующую процессы с участием границы раздела газжидкость. При этом 1/3 часть работ из категории «газ-раствор (жидкость)» и существенная часть работ из категории «раствор-жидкость» посвящены реакциям с участием плёнок Ленгмюра. Что касается самой малочисленной части работ, посвященных тематике исследований границы раздела жидкость-газ и представленных на диаграмме Рисунка В1 Б незаштрихованным сектором зеленого цвета, то большая часть из них изучает взаимодействия в растворе с участием пузырьков воздуха или

газообразных реагентов, образующихся в результате реакции в растворе или при барботировании газа в раствор.



Рисунок В1 – (А) – Количество публикаций, использующих терминологию межфазных взаимодействий с участием растворов (Interface+Solution), в том числе с образованием плёнок Ленгмюра (+Langmuir); (Б) – Распределение числа работ 2016-2020 гг., связанных с изучением межфазных взаимодействий с участием раствора, в зависимости от тематики исследований. Источник информации – база данных Scopus, дата доступа –

март 2021 г.

Приведенный анализ литературы свидетельствует, что процессы с участием границ раздела твёрдое тело-газ, твёрдое тело-жидкость, жидкость-жидкость и т.д. используются в достаточно большом количестве способов получения материалов. Однако, синтез с использованием границы раздела жидкость-газ рассматривается в сравнительно малом числе работ. Данный факт позволяет утверждать, что особенности межфазного взаимодействия на поверхности раздела между компонентами водного раствора и газообразными реагентами не изучены в достаточной степени и, вероятно, могут быть более широко использованы для синтеза неорганических соединений и получения новых нано- и микроструктурированных материалов на их основе.

## Цели и задачи

Целью настоящей работы является развитие методологии синтеза твердофазных неорганических соединений в результате проведения реакций на планарной границе раздела между компонентами водного раствора соли и молекулами реагента в газообразном состоянии и получение на их основе новых функциональных нано- и микроструктурированных материалов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Анализ возможных маршрутов синтеза твёрдых веществ, принадлежащих различным классам неорганических соединений, в результате химических реакций, протекающих без использования ПАВ на поверхности водных растворов при взаимодействии с газообразными реагентами.

2. Разработка новых маршрутов получения твердофазных материалов с различной морфологией, в т.ч. нанокристаллов и их массивов, фрактальных сетей и плёнок, обусловленной особенностями синтеза на границе раздела фаз.

3. Исследование и характеризация синтезированных соединений с помощью комплекса современных методов оптической и электронной микроскопии, химического анализа, спектроскопии, электронографии, рентгенофазового анализа и др.

4. Изучение влияния условий синтеза на морфологию, состав и кристаллохимические особенности синтезированных соединений, определение оптимальных условий получения неорганических наноматериалов различных морфологических типов и составов.

5. Систематизация экспериментальных данных и установление закономерностей «условия синтеза-состав-структура-свойство» формирования наноструктурированных неорганических материалов с использованием химических реакций на планарной границе раздела водный раствор соли металла-газообразный реагент.

6. Рассмотрение возможности использования различного типа градиентов по толщине синтезированных плёнок в качестве движущих сил их трансформации в микротубулярные структуры.

7. Разработка маршрутов получения композитных материалов с морфологией микросвитков.

8. Исследование ряда свойств синтезированных твердофазных соединений и оценка перспективности их применения для создания новых функциональных неорганических нано- и микроструктурированных материалов.

#### Научная новизна

Научная новизна работы заключается в разработке основ методологии синтеза твердофазных неорганических соединений и материалов в результате взаимодействия между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии на планарной границе раздела поверхность жидкости-газ. Существенные принципиальные

отличия разрабатываемого подхода от большинства работ с близкой тематикой исследований основаны на следующих аспектах. Во-первых, представленный экспериментальный материал направлен на изучение обменных и/или окислительновосстановительных реакций на границе раздела. Во-вторых, в экспериментах не использовались ПАВ, способствующие самоорганизации вещества на поверхности раздела раствор-газ.

В работе впервые выполнено следующее:

1. Проведен анализ особенностей образования труднорастворимых соединений в результате химических реакций на планарной границе раздела водный раствор-газ, и обосновано заключение, что в условиях взаимодействия между компонентами раствора и газообразными реагентами без участия ПАВ возможно получить твердофазные соединения, обладающие многоуровневой иерархической организацией, такие как плёнки, состоящие из 2D нанокристаллов с морфологией нанолистов, в том числе с преимущественной ориентацией, а также их упорядоченных массивов. Установлены условия синтеза массивов нанолистов с толщиной 3-30 нм ряда соединений  $H_xMnO_2$ , FeOOH, CeO<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>.

2. Определены условия образования микротрубок с морфологией свитков следующих неорганических соединений: сульфидов металлов с общей формулой M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> [M – Zn (II), Co (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), Sn (II), Bi (III)] в результате взаимодействия растворов солей соответствующих металлов с газообразным H<sub>2</sub>S и сульфида мышьяка As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – в результате разложения тиосоли под действием HCl; фторидов металлов с общей формулой MF<sub>3</sub> [M - La, Ce, Nd, Sm, Eu] - в результате взаимодействия растворов солей лантаноидов и газообразного HF; оксидов и гидроксидов металлов с общей формулой M<sub>x</sub>O<sub>v</sub>·nH<sub>2</sub>O [M – Ti (III, IV), Mn (II-IV), Fe (II, III), Ni (II, III), Ce (IV)] – при взаимодействии растворов солей переходных металлов с газообразными NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> и др. в атмосфере воздуха; металлов Rh, Pd, Ag – в результате взаимодействия растворов солей благородных металлов с газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Представленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что разработанный метод может быть использован для получения микроструктур с тубулярной морфологией для широкого ряда неорганических соединений, принадлежащих различным классам.

3. Обнаружено, что трансформация плёнок в микросвитки происходит в результате действия механических сил, обусловленных градиентами химического состава,

морфологии, плотности упаковки структурных единиц (наночастиц или нанокристаллов) и степени гидратации по толщине плёнок, синтезированных на границе раздела жидкость-газ.

4. Синтезированы стержнеобразные кристаллы и микротрубки ScF<sub>3</sub> с кристаллической структурой новой гексагональной полиморфной модификации (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc, a*=7,8163 Å и *c*=8,0229 Å), демонстрирующей отрицательное термическое расширение в диапазоне температур от 93К до 773К.

5. Обнаружены новые эффекты, характерные для синтезированных твердофазных соединений и наноматериалов на их основе, и предложены модели для их объяснения, в частности:

- Влияние морфологии, а именно толщины двумерных нанокристаллов фторида лантана на величину коэффициентов диффузии ионов фтора.
- Возможность изовалентного допирования нанокристаллов фторида лантана ионами Sc<sup>3+</sup>, позволяющая получить материал с улучшенными значениями подвижности ионов фтора по сравнению с известными твёрдыми электролитами со структурой тисонита.
- Образование микроспиралей гидроксида железа в результате деления микротрубок Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O диаметром 10-20 мкм на фрагменты длиной около 5 мкм.
- Сохранение тубулярной морфологии при изменении химического состава микротрубок и микроспиралей гидроксида железа в процессах высокотемпературных превращений на воздухе с образованием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или в восстановительной атмосфере при получении микротубулярных структур металлического железа.

6. Предложены новые маршруты получения тернарных соединений и композитных материалов с микротубулярной морфологией с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ и апробированы на примере получения микросвитков фторидов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0<x≤0,16), La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (0<x≤0,1) со структурой тисонита, оксида Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> со структурой гаусманнита и композитов LaF<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, LaF<sub>3</sub>-CdS, Ag/FeOOH и др.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

Тематика данной работы направлена на изучение условий образования твердофазных неорганических соединений и материалов с морфологией наночастиц и

нанокристаллов, их упорядоченных массивов, плёнок и микротрубок в условиях взаимодействия реагентов на планарной границе раздела раствор-газ. Данная работа имеет высокую научную значимость как для получения фундаментальных знаний о процессах образования твердофазных соединений в результате взаимодействия компонентов водного раствора и газообразного реагента на планарной границе раздела фаз, так и для разработки новых препаративных методов в химии твёрдого тела, позволяющих получать неорганические нано- и микроструктурированные материалы в условиях «мягкой» химии и при сравнительно простом аппаратурном оформлении. Практическая значимость работы обусловлена возможностью применения новых неорганических материалов, полученных с помощью развиваемой методологии, в качестве активных элементов высокочувствительных газовых и электрохимических сенсоров, катализаторов разложения перекиси водорода в растворе, электрокатализаторов разложения воды при электролизе, фторионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов для создания нового поколения полностью электрохимических устройств, твердотельных оптически активных, фотонных, люминесцентных, магнитных и др. материалов, а также для дизайна материалов с нулевым термическим расширением.

#### Методология и методы исследования

Разрабатываемый метод синтеза твердофазных неорганических соединений основан на проведении реакций взаимодействия между компонентами водного раствора и газообразными реагентами, находящимися в атмосфере воздуха. В англоязычной литературе оригинальный метод получил название Gas-Solution Interface Technique (GSIT) [33]. Граница раздела фаз является зоной взаимодействия, а поверхность раствора выступает в качестве своеобразной «подложки» для образующихся соединений. В работе изучаются особенности протекания межфазных реакций разложения, обмена, окисления-восстановления и др., приводящих к формированию на поверхности растворов труднорастворимых в воде неорганических соединений с морфологией, определённой заданными условиями синтеза. Проводится исследование влияния различных параметров синтеза, в частности, состава, концентрации и рН растворов, длительности и режима обработок на состав и морфологию продуктов реакций на границе раздела. Изучаются возможности образования тернарных соединений в результате проведения реакций на

15

поверхности растворов смесей солей. Предлагаются новые методические приёмы, позволяющие синтезировать градиентно-функциональные материалы, например, в результате сочетания принципов межфазного синтеза на поверхности раствора и последовательной обработки синтезированной плёнки по методике ионного наслаивания (ИН).

Характеризация синтезированных соединений осуществлена комплексом современных физико-химических методов исследования. Так, для исследования морфологии синтезированных соединений применялись методы оптической, ионной и электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей). Кристаллическое строение полученных материалов определено с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и электронографии. Химический состав веществ контролировался методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье спектроскопии. При изучении функциональных свойств наноматериалов на основе синтезированных соединений исследованы их оптические, магнитные, электрохимические и электрофизические характеристики. Для определения ряда параметров применялись методы спектроскопии пропускания и отражения в УФ и видимой областях спектра, Рамановской и люминесцентной спектроскопии, ЯМР и ЯГР спектроскопии. При изучении функциональных свойств наноматериалов на основе синтезированных соединений исследованы ряд их оптических, магнитных, диффузионных и других физикохимических характеристик.

Диссертация включает экспериментальные результаты, полученные в период с 2010 по 2020 гг. Автором лично разработаны маршруты синтеза и методы получения твёрдых веществ различных классов неорганических соединений в результате взаимодействия на границе раздела между водным раствором и газообразным реагентом. Лично или при участии студентов и сотрудников СПбГУ В.Е. Гуренко, Н.И. Владимировой, В.В. Стрыкановой, И. Скворцовой проведены эксперименты по синтезу оксидных и галогенидных соединений на границе раздела раствор-газ и их характеризации оптической микроскопии. Автором самостоятельно методами выполнены экспериментальные работы по синтезу фторидных и сульфидных соединений, для всех полученных материалов проанализированы первичные данные, полученные с использованием физико-химических методов исследования. Часть

результатов получена совместно с исследователями из СПбГУ, а также из Технического Университета г. Дармштадта (ФРГ). Участие коллег отражено в форме их соавторства в опубликованных работах. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, были получены автором диссертации лично.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Классификации реакций образования труднорастворимых неорганических соединений на границе раздела жидкость-газ в результате взаимодействия между компонентами водных растворов солей металлов и газообразными реагентами; влияние "управляющих" параметров синтеза, в т.ч. состава, концентрации, рН растворов, продолжительности взаимодействия и др. на состав, кристаллохимические особенности, морфологию и иерархическое строение продуктов реакции.

2. Оптимальные условия синтеза на границе раздела раствор-газ для получения новых твердофазных материалов на основе массивов с преимущественной ориентацией двумерных нанокристаллов с морфологией нанолистов оксида марганца со структурой бирнессита, гидроксида железа со структурой лепидокрокита, диоксида церия со структурой флюорита, фторидов лантана и ряда лантаноидов со структурой тисонита.

3. Условия синтеза одномерных кристаллов и микротрубок фторида скандия с гексагональной кристаллической структурой, обладающей отрицательным КТР.

4. Разработка и апробация способа получения широкого круга неорганических материалов с тубулярной морфологией посредством самопроизвольного сворачивания градиентных плёнок, синтезированных на поверхности водных растворов в результате взаимодействия с газообразными реагентами. Гипотетические представления о действии движущих сил, способствующих трансформации градиентных плёнок в микросвитки.

5. Способ синтеза на границе раздела жидкость-газ изо- и гетеровалентно допированных твердофазных соединений с использованием водного раствора, содержащего смесь прекурсоров в установленном соотношении.

6. Способ синтеза композитных плёнок с градиентом состава по толщине, основанный на различии в растворимости соединений, образующихся в результате взаимодействия поверхности раствора смеси солей с газообразными реагентами.

7. Способ получения градиентно-функциональных материалов в результате последовательности циклических обработок плёнки труднорастворимого соединения,

сформированной в результате взаимодействия на границе раздела и свободно лежащей на поверхности раствора.

## Степень достоверности и апробация результатов

В диссертационной работе использован комплекс современных физикохимических методов исследования, дополняющих друг друга. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью, корреляцией и сопоставлением с данными, полученными другими методами и описанными в литературе. В основе диссертационной работы лежат результаты, представленные в 31 статье, опубликованные в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science Core Collection и/или Scopus [34-64]. Среди этих работ 14, в том числе обзор [64], опубликованы в журналах, относящихся к первому квартилю (Q1), в соответствии с данными 2020 г. базы https://www.scimagojr.com.

Основные результаты работы докладывались и получили одобрение на следующих научных конференциях: II Международной конференции «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения / State-of-the-art trends of scientific researches of artificial and natural nanoobjects» (STRANN-2011), Санкт-Петербург, Май 2011; 2<sup>nd</sup> International Conference «Nanomaterials: Applications and properties», Alushta, Crimea, 2012; Ш-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия-Украина-Беларусь, Санкт-Петербург, 2012; V-й Всероссийской конференции «Химия поверхности И нанотехнология», Хилово, 2012; VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, Июнь 2014; 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-18), Saint-Petersburg, June 2014; V International Scientific Conference «State-of-the-art trends of scientific researches of artificial and natural nanoobjects» (STRANN-2016), Saint-Petersburg, April 2016; IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, Сентябрь, 2016; Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2016), San Sebastian, Spain, 2016; 1-м Российском Кристаллографическом Конгрессе «От конвергенции наук к природоподобным технологиям», Москва, Ноябрь 2016; Научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», Москва, Ноябрь 2016; Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель», Москва, Февраль

2018; Х Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Суздаль, Июль 2018; 5-ой СНГ Международной конференции стран «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Золь-гель-2018), Санкт-Петербург, Август 2018; 14-м Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, Сентябрь 2018; VI International Scientific Conference «State-of-the-art trends of scientific researches of artificial and natural nanoobjects» (STRANN-2018), Moscow, October 2018; 16th International School-Conference «Magnetic Resonance and its Applications» (Spinus-2019), Saint-Petersburg, April 2019; EMN Meeting on Droplets – 2019, Chengdu, December 2019; VII Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2020), Москва, Май 2020; в том числе в пленарном докладе на Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт-Петербург, Май 2018.

Значительная часть работы была выполнена при поддержке грантов СПбГУ №12.38.259.2014; Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ №№ 09-03-00892, 12-03-00805-а и 15-03-08045-а); Российского Научного Фонда (РНФ №№ 16-13-10223 и 16-13-10223-П).

## Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 313 странице машинописного текста, состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложения. В работе приведено 164 рисунка и 14 таблиц. Список литературы содержит 440 наименований.

# ГЛАВА 1. ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ВОДНОГО РАСТВОРА И РЕАГЕНТАМИ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

# 1.1 Основные представления о строении границы раздела жидкость-газ и особенностях реакций вблизи поверхности раздела

Особенности состояния границы раздела вода-воздух издавна интересовали естествоиспытателей. Ещё в 1774 г. Б. Франклин описывал свои опыты «по усмирению волн маслом» [65]. Почти век назад были проведены масштабные исследования И. Ленгмюра, посвященные поверхностным явлениям и адсорбции. С тех пор, в частности, введены понятия двумерных жидкостей, газов и твёрдых тел [66], установлены основные законы адсорбции, описано состояние системы «плёнка жидкости на поверхности воды» [67]. При этом, состояние поверхности простого водного раствора электролита до настоящего времени изучено недостаточно.

Загадка границы раздела раствор электролита-воздух появилась, когда А. Heydweiller измерил поверхностное натяжение различных растворов электролитов [68] и заметил, что оно превышает поверхностное натяжение чистой воды. Хотя зависимость от типа катиона была слабой, было обнаружено сильное изменение избыточного поверхностного натяжения в зависимости от типа аниона. Объяснение этого поведения выдвинули С. Wagner и, позднее, L. Onsager и N. Samaras (Вагнер-Онзагер-Самарас, теория ВОС), которые утверждали, что заряженные ионы отталкиваются от границы раздела воды с воздухом, который является диэлектриком [69]. Этот эффект создает зону истощения от ионов вблизи поверхности раздела, что может объяснять избыточное поверхностное натяжение. Теория, сильные отклонения однако показала ОТ экспериментальных измерений при концентрациях выше 100 мМ. Тот факт, что подход ВОС не отражает реальной ситуации, стал очевиден, когда А.Н. Фрумкиным были выполнены измерения разности потенциалов на границе раздела воздух-вода и показано [70], что для всех солей галогенов, за исключением фторидов, значение разности электростатического потенциала воздух-вода более отрицательно для раствора, чем для чистой воды. Таким образом установлено, что анионы могут приближаться к границе раздела ближе, чем катионы, и даже способны адсорбироваться на ней. Это противоречило положениям теории ВОС. Только в начале 21 века современные эксперименты показали, что представления А.Н. Фрумкина были верными, и присутствие ионов на границе раздела установлено достоверно. В последние два десятилетия был опубликован цикл работ, посвященный состоянию ионов на границе раздела водный раствор-воздух. В 2002 г с помощью методов молекулярной динамики подтверждено, что галогенид-ионы имеют тенденцию накапливаться у поверхности водного раствора галида щелочного металла [71], причем в большей степени это характерно для более тяжелых ионов, в отличие от фторид-ионов. В 2004 г. В. Garett установил, что вблизи поверхности раздела с воздухом многие солевые растворы содержат ионы, которые могут участвовать в химических процессах [72]. В обзоре [73] показано, что на границе раздела более вероятно встретить ионы гидроксония  $H_3O^+$ , чем гидроксид-ионы  $OH^-$ , которые чаще содержатся в объеме водного раствора. В 2009 г. была представлена теория [74], в которой на примере ряда солей Na<sup>+</sup> на основе значения гидратированного радиуса катиона, значений поверхностного натяжения и разности электростатического потенциала были рассчитаны профили ионных плотностей. Оказалось, что катионы щелочных металлов и фторид-анионы сильно гидратированы и отталкиваются от границы раздела. С другой стороны, ионы  $Br^-$  и  $I^-$ , и однозарядные  $NO_3^-$ ,  $IO_3^-$  и  $ClO_4^-$ , являются негидратированными, и способны адсорбироваться на поверхности. Тем не менее, их абсолютная концентрация вблизи границы раздела остается все же несколько ниже, чем в объеме раствора. В недавней работе [75] изучалось влияние различных концентраций NaCl на равновесие и динамическое поверхностное натяжение растворов ПАВ различной природы, ионных и неионных. Отмечено значительное влияние присутствия и концентрации соли на динамику адсорбции и кинетику установления равновесия в растворе бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), имеющего ионную природу, прежде всего за счет образования ионных пар на поверхности с частичной нейтрализацией заряда головной группы ЦТАБ и наблюдающемся уменьшении концентрации мономера вблизи

поверхности. Таким образом нельзя согласиться с традиционными представлениями, что поверхность водного раствора электролита является неактивной и практически свободной от ионов. Более того, в тонких слоях у поверхности воды меняются плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и pH воды достигает 4,8 [76]. Эти явления обусловлены действием нескомпенсированных сил межмолекулярного и электростатического взаимодействия.

До настоящего времени особенности строения границы раздела жидкость-газ не установлены окончательно и достоверно. Особенно сложно прогнозировать протекание неравновесных химических процессов вблизи поверхности раздела, изучение которых, вероятно, ещё продемонстрирует много неисследованных до сих пор эффектов.

Чтобы понять направление и механизм реакции на границе раздела раствор-газ, следует рассмотреть модели массопереноса в двух соседних фазах вблизи их границы. Для полного описания процессов адсорбции, растворения газов и последующей химической реакции необходимо вместе решить уравнения диффузии и массопереноса, которые могут быть очень сложными, особенно с учетом тех неопределенностей, о которых упомянуто выше. Поэтому на практике используются упрощенные модели, которые, тем не менее, достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными.

Задача о растворении и поглощении газа в жидкости в условиях протекания межфазной реакции, когда лимитирующей стадией процесса является диффузия в жидкости, рассматривается, например, в [77]. Такая ситуация наблюдается при невысокой растворимости газа, например О<sub>3</sub> или CO<sub>2</sub> в воде. Принимая во внимание формирование диффузионного пограничного слоя  $\Delta$  и начальное условие  $\Delta$  (*t*=0) = 0 можно получить уравнение:

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{D}{\Delta} - kR\Delta \quad , \tag{1.1}$$

где D – коэффициент диффузии, k – константа скорости химической реакции молекул газа с реагентом, содержащимся в растворе, R – концентрация реагента в жидкой фазе. Анализ данного уравнения позволяет выделить четыре этапа: 1) при малом времени (t→0) наблюдается быстрое поглощение газа, которое не зависит от параметров химической реакции; 2) на втором этапе устанавливается квазистационарный режим, при котором

толщина приграничного слоя определяется уменьшающейся концентрацией *R* реагента из раствора; 3) на третьем этапе концентрация реагента в пограничном слое принимает стационарное значение; на 4) этапе наблюдается медленное уменьшение скорости поглощения газа за счет постепенного расширения пограничного слоя вплоть до объема всего реактора.

Модель диффузии в многокомпонентной системе и массопереноса через планарную границу раздела газ-жидкость рассматривается в [78] на основе численного моделирования однофазных течений.

Согласно двухплёночной теории, предложенной В. Льюисом и В. Уитменом, на границе раздела фаз устанавливается подвижное равновесие [79]. В соответствии с моделью, граница раздела жидкость-газ представляется в виде прилегающих друг к другу тонких пленок, толщина которых составляет величину порядка радиуса молекулярного взаимодействия. Согласно представлениям [80], соответствующим двухплёночной модели, газ переносится через границу раздела посредством стационарной молекулярной диффузии в гипотетической двухплёночной неподвижной системе: в приграничной зоне можно выделить две, газовую и жидкую, плёнки с толщинами  $\delta_c$  и  $\delta_{\infty}$  соответственно. Все сопротивление переносу массы находится в двухплёночной системе (при условии, что газ и жидкость находятся в равновесии на границе раздела), поэтому градиенты концентрации наблюдаются только в плёнках. Концентрации диффундирующего агента в объемах газа и жидкости постоянны, поскольку они хорошо перемешиваются (**Рисунок 1.1**). Для начала следует отметить, что объемная концентрация ( $C_{A,c}$ ) и концентрация в приграничной пленке ( $C_{A,c}$ ) могут быть определены из закона Генри и значений парциального давления:

$$C_{A,\Gamma} = p_{A,\Gamma}/const$$
 и  $C_{A,\Gamma}^i = p_{A,\Gamma}^i/const$  (1.2)

Коэффициент  $k_{\mathcal{H}}$  массообмена на стороне жидкости представляет собой количество растворенного вещества А, перенесенного через плёнку жидкости, за единицу времени, единицу площади и единицу движущей силы с точки зрения концентрации жидкости. Аналогично, коэффициент массообмена на стороне газа  $k_2$  представляет собой количество растворенного вещества, переносимого через газовую плёнку, за единицу времени, единицу площади и единицу движущей силы в единицах давления. Вследствие одномерной природы модели пленки, количество растворенного вещества, переносимого из объема газовой фазы на поверхность раздела, должно равняться количеству, переносимому с границы раздела в объем жидкости, и, следовательно, выполняется следующее соотношение:



Рисунок 1.1 – Схематичное представление диффузии компонента А из газовой фазы в жидкость в предположении двухплёночной модели и профиль концентрации компонента А (пунктирная линия обозначает линейное падение концентрации в плёнке жидкости, когда не происходит никакой реакции между компонентами газа и жидкости)

$$R_{\rm A} = k_{\rm r} (C_{{\rm A},{\rm r}} - C^{i}_{{\rm A},{\rm r}}) = k_{\rm m} (C^{i}_{{\rm A},{\rm m}} - C_{{\rm A},{\rm m}}) , \qquad (1.3)$$

где R – скорость поглощения компонента A,  $k_{\epsilon}$ ,  $k_{\kappa}$  – коэффициенты массопереноса в газе и в жидкости,  $C_{A,\kappa}$ ,  $C^{i}_{A,\kappa}$  – концентрации компонента A в объеме и плёнке жидкой фазы соответственно. Учитывая необратимую химическую реакцию (с константой скорости  $k_2$ ) между растворённым газом A и компонентом B жидкости, которая может быть смоделирована с помощью следующей стехиометрии: реакция по отношению к A имеет порядок *m*, тогда как относительно компонента B – порядок *n*, можно записать:

$$A + zB \xrightarrow{k_2}$$
 продукты реакции . (1.4)

Влияние реакции (1.4) должно быть учтено в уравнении (1.3) с помощью коэффициента усиления  $E_a$ . Данный коэффициент показывает, насколько физическое поглощение усиливается химической реакцией при том же градиенте концентрации. Чтобы получить точное значение  $E_a$ , необходимо решить ряд дифференциальных уравнений, которые описывают диффузию и химическую реакцию. Аналитические выражения можно найти только для некоторых граничных случаев поглощения, описанных ниже. Более того, предполагается, что концентрация газа в объеме раствора равна нулю (= 0), поэтому общее уравнение потока превращается в:

$$N_{\mathrm{A},\mathrm{m}} = E_{\mathrm{a}} k_{\mathrm{m}} \left( C_{\mathrm{A},\mathrm{m}}^{i} \right) \quad . \tag{1.5}$$

В случае очень медленных реакций между растворенным газом и реагентом в жидкой фазе растворенные молекулы компонента А транспортируются глубоко в объем жидкости, прежде чем реакция может начаться. Следовательно, общая скорость поглощения не увеличивается значительно из-за химической реакции. Скорость массопереноса определяется разностью концентраций между поверхностью раздела и объемной жидкостью. В случае очень быстрых реакций молекулы растворенного вещества лишь незначительно проникают в жидкую фазу до начала реакции. Путь диффузии растворенного вещества чрезвычайно мал по сравнению с расстоянием, которое оно проходит при простом физическом поглощении. Скорости реакции могут широко варьироваться от очень низких (очень медленных реакций) до бесконечно высоких (мгновенные реакции). Можно различить очень медленные, медленные, быстрые и мгновенные реакции в отношении физического переноса массы в зависимости от значения числа Хатта. Последнее представляет собой соотношение максимально возможных скоростей реакции и массообмена. Для реакции (1.4), фактор усиления Е<sub>a</sub> является функцией двух параметров: фактора усиления моментальной (мгновенной) реакции ( $E_{M}$ ) и числа Хатта ( $H_{a}$ ), которое представляет соотношение между количеством компонента А, потребляемого в плёнке жидкости в результате химической реакции и количеством А, которое переносится при отсутствии химической реакции. Для необратимой реакции порядка *m* в отношении растворенного вещества А и порядка *n* в отношении реагента В в жидкой фазе число *H<sub>a</sub>* и фактор усиления мгновенной реакции *Е*<sub>м</sub> выражаются формулами:

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1}} D_{a} k_{z} (C_{A,\mathfrak{K}}^{i})^{m-1} (C_{B,\mathfrak{K}})^{n}}{k_{\mathfrak{K}}} , \qquad (1.6)$$

$$E_{\rm M} = 1 + \left(\frac{c_{\rm B, \#} D_{\rm B, \#}}{z c_{\rm A, \#}^{i} D_{\rm A, \#}}\right) ,$$
 (1.7)

где  $D_{A, \mathcal{M}}$ ,  $D_{B, \mathcal{M}}$  – коэффициенты диффузии компонентов А и В в жидкости, z – стехиометрический коэффициент химической реакции, m, n – порядки реакции по компонентам А и В соответственно,  $C_{B, \mathcal{M}}$  – концентрация компонента В в объёме жидкости [81].

При увеличении значений числа Хатта (компонент А потребляется на мгновенную реакцию с компонентами жидкости) реакция приближается к границе раздела газраствор, а  $E_a$  ограничивается величиной  $E_m$ . Следовательно, могут наблюдаться три режима поглощения в зависимости от значения  $H_a$  и отношения  $H_a / E_m$ :

1) Быстрый режим псевдо-первого порядка (Рисунок 1.2 А).

В этом случае компонент раствора В находится в избытке по сравнению с газообразным А, поэтому концентрация В постоянна в жидкой пленке и практически такая же, как в объемном растворе. Следующий интервал удовлетворяет этому режиму:

$$2 \ll Ha \ll E_{\rm M} . \tag{1.8}$$

Фактор усиления равен числу Хатта, когда *H<sub>a</sub>* > 3. Поглощение компонента А плёнкой жидкости через границу раздела может быть записано как:

$$N_{\rm A\,\#} = \sqrt{k_{\rm p} D_{\rm A}} C^i_{\rm A\,\#} \quad , \tag{1.9}$$

где  $k_p$  – полная константа скорости реакции, определенная как  $k_p = k_z C_B _{\mathscr{H}}$ . Экспериментальные данные о скорости поглощения могут непосредственно указывать на кинетическую константу скорости, если известны константа Генри и коэффициент диффузии. Различные газожидкостные системы, например CO<sub>2</sub> / амины, подчиняются этому соображению. 2) Промежуточный режим (Рисунок 1.2 Б).

Когда концентрация газа на границе увеличивается, начинает происходить истощение компонента В. Это приводит к бесконечному уменьшению коэффициента усиления и становится невозможным получить кинетическую скорость непосредственно из (1.9). Но есть несколько числовых приближений, которые содержат как бесконечный коэффициент усиления, так и число Хатта и дают информацию о кинетике реакции.

3) Мгновенная реакция (Рисунок 1.2 В).

Этот режим не позволяет определять скорость массопереноса, а также кинетику из экспериментальных данных. Скорость химической реакции бесконечно высока по сравнению со скоростью поглощения и массопереноса, следовательно, плоскость реакции образуется вблизи границы раздела в жидкой пленке. Коэффициент усиления максимален, а скорость поглощения газа выражается как:



Рисунок 1.2 – Три случая поглощения газообразного компонента A с химической реакцией: (A) – быстрый режим псевдо-первого порядка; (Б) – промежуточный режим; (B) – мгновенная реакция плёнке жидкости

Эти соображения очень полезны для разработки кинетических экспериментов при исследовании и моделировании неизвестных систем. Нужно принимать во внимание, что для поддержания числа Хатта постоянным, требуется фиксировать температуру, концентрацию компонента В и гидродинамическое состояние жидкой фазы. Модель плёнки математически проще, чем следующая модель проникновения, она включает в себя некоторые существенные особенности реальных систем, и, тем не менее, параметры

 $\delta_{\ell}$  и  $\delta_{\mathcal{K}}$  трудно предсказать, поскольку они имеют сложную зависимость от физикохимических свойств и геометрии рассматриваемой системы.

Модель проникновения [82] лежит в основе более сложной теории, которая подчеркивает зависящий от времени характер концентрации в жидкости. Временной фактор основан на том допущении, что через определенные равные интервалы времени (*tav*) поверхность жидкости обновляется путем замены так называемых «элементов жидкости» из объема, состав которых аналогичен составу объема. Пока этот элемент жидкости находится на поверхности и находится в контакте с газом, газ поглощается жидкостью в таких условиях, как если бы этот элемент был неподвижным и имел бесконечную глубину. Скорость поглощения является функцией времени выдерживания «элемента жидкости» на границе раздела. Время, которое «элемент жидкости» проводит у границы раздела, зависит от скорости диффузии и химической реакции, которая может наблюдаться при поглощении газообразного компонента.

Математически уравнения усложняются появлением временной составляющей в дифференциальных уравнениях, аналитическое решение которых можно найти только для предельных условий. Как и в рассмотренной выше модели, граничными условиями существования границы раздела в условиях химической реакции будут уравнения для реакций псевдо-первого порядка (1.11) и мгновенных реакций (1.12) [83]:

$$\overline{N}_{A}(t_{av}) = C^{i}_{A \times} \sqrt{k' D_{A}} \left[ \left( 1 + \frac{1}{2k' t_{av}} \right) erf \sqrt{k' t_{av}} + \sqrt{\frac{1}{\pi k' t_{av}}} e^{-k' t_{av}} \right]$$
(1.11)  
$$\overline{N}_{A}(t_{av}) = \frac{2C^{i}_{A \times}}{erf \left(\beta/\sqrt{D_{A}}\right)} \sqrt{\frac{D_{A}}{\pi t_{av}}} ,$$
(1.12)

где  $\beta$  – константа, и не зависит от гидродинамических условий,  $C^{i}_{A,\infty}$  – концентрация компонента А в жидкой фазе вблизи поверхности раздела, k' – коэффициент скорости реакции псевдо-первого порядка, определяемый как  $k' = kC^{n}_{B,\infty}$ , n – порядок реакции,  $D_A$  – коэффициент диффузии компонента А. Число Хатта и коэффициент массопереноса жидкости легко вычисляются в режиме псевдо-первого порядка [84].

Следует отметить большое число работ, посвященных описанию диффузии в жидкость газообразных компонентов, например H<sub>2</sub> [85], C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub> [86], CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и CO<sub>2</sub> в воде [87], CO<sub>2</sub> [86, 88], O<sub>2</sub> [89].

#### 1.2 Особенности кристаллизации в гомогенном растворе и на границе раздела фаз

Для формирования твёрдого соединения система должна пройти стадию образования зародышей твёрдого вещества, сформировать поверхность твёрдого тела. Это означает, что при объединении минимального количества молекул, или ионов, или иных структурных единиц в контакте с раствором должна появиться новая стабильная фаза. Исторически Д. Гиббс показал, что зародыши формируются из окружающей фазы, и обязательно необходимо иметь кластер «строительных блоков», который может возникать из пересыщенного раствора. Пересыщение достигается различными методами, которые включают испарение растворителя, охлаждение или нагревание раствора, изменение рН и т.д.

Когда пересыщение раствора наблюдается в результате поглощения газа и обусловленного этим смещения pH раствора, зародыши твердого вещества начинают формироваться. Игнорируя анизотропию и допуская, что твёрдые сферические зародыши содержат *i* атомы и имеют радиус *r*, изменение свободной энергии Гиббса в результате формирования такого зародыша может быть записано как:

$$\Delta G = -i\Delta\mu + S\gamma, \qquad (1.13)$$

где  $\Delta \mu$  – изменение химического потенциала частицы для перехода из жидкого в твердое состояние, которое может быть вычислено с использованием уравнений, содержащих значение пересыщения, *S* – площадь зародыша,  $\gamma$  – его свободная энергия на границе раздела. Число атомов находится из соотношения полных объёмов зародышей (4 $\pi$ r<sup>3</sup>/3) и объёма, приходящийся на одну молекулу в жидкой фазе ( $\Omega$ ), S определяется как 4 $\pi$ r<sup>2</sup>, следовательно:

$$\Delta G = -\left(\frac{4\pi r^3}{3\Omega}\right) \Delta \mu + 4\pi r^2 \gamma \quad . \tag{1.14}$$

Критический размер зародыша может быть вычислен из графика на Рисунке 1.3, когда  $d\Delta G/dr=0$ :

$$r^* = \frac{2\Omega\gamma}{\Delta\mu} \tag{1.15}$$



Рисунок 1.3 – Образование критического зародыша в соответствии с теорией Гиббса-Фольмера. Баланс между объемной (синяя линия) и поверхностной (красная линия) энергиями зародыша

При малых значениях радиуса основной вклад в изменение свободной энергии дает квадратичный член. Следовательно, образование центров конденсации малого радиуса является термодинамически невыгодным процессом, так как выигрыш в химическом потенциале компенсируется положительным членом поверхностной энергии. При  $\Delta \mu > 0$ зависимость свободной энергии от радиуса имеет максимум при некотором критическом значении радиуса  $r^*$ , поскольку при увеличении r кубический член должен превышать квадратичный, имеющий противоположный знак. Иными словами, когда размер кластера меньше, чем его критическое значение,  $r < r^*$ , то зародыши самопроизвольно растворяются. Противоположной является ситуация, когда при *г*>*r*\* зародыш увеличивается в размерах, и процесс роста становится термодинамически выгодным. При значении *r*\* зародыши остаются стабильными, в состоянии неустойчивого равновесия. Чем выше значение  $\Delta \mu$ , тем ниже энергетический барьер зародышеобразования [90]. Теория Гиббса предсказывает теоретическую возможность образования зародыша, однако не способна объяснить механизм его формирования, распределения зародышей по размеру и скоростям роста и т.д., что с точки зрения достижения практических целей являлось бы исключительно важной информацией.

При описании кинетики процесса формирования твердого тела для расчета доли превращенного вещества часто используется статистическая теория кристаллизации, предложенная А.Н. Колмогоровым [91] и, независимо, Р.Ф. Мелом и У. Джонсоном [92], обобщенная в дальнейшем М. Аврами [93, 94]. В англоязычной литературе уравнение, описывающее процесс фазового перехода при постоянной температуре, носит название

уравнения JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov). В теории А.Н. Колмогорова рассматривается на примере протяженной одномерной системы случайное в пространстве и времени образование зародышей новой фазы с последующим распространением их границ и слиянием соседних зародышей. Основными постулатами теории можно считать следующие утверждения:

• Система, в которой происходит фазовый переход, имеет неограниченный объём (не сравнимо больше объёма образующихся зародышей новой фазы).

• Центры новой фазы возникают в среде случайно и равномерно с частотой *J(t)*, являющейся функцией времени, на единицу объема несконденсировавшейся фазы.

• Все зародыши подобны, их форма и ориентация не зависит от места и времени зарождения.

Скорости роста одинаковы для всех имеющихся в этот момент зародышей в каждый момент времени. На основании данного постулата можно утверждать, что радиус зародыша R не зависит от выбранного зародыша, а является функцией только времени t, то есть R = v(t).

Формула Колмогорова доли несконденсировавшегося объёма q(t) по отношению к общему объему  $V_0$  в момент времени t имеет вид:

$$q(t) = exp\left[-\int_{0}^{t} J(t')V(R(t',t))dt'\right], \qquad (1.16)$$

где V(R(t',t)) – объем изолированного зародыша с радиусом R в момент времени t, появившегося в момент времени t', а J(t) – частота возникновения зародышей в момент времени t'. Зная q(t), легко определить долю кристаллической фазы Q(t):

$$Q(t) = 1 - q(t)$$
. (1.17)

В реальных системах на движение границ новой фазы существенное влияние могут оказывать дефекты, преодоление которых требует дополнительное время и создает задержки передвижения. В работе [95] теория Колмогорова была соответствующим образом развита и оценено влияние хаотически расположенных дефектов, тормозящих движение фазовых границ. Модель спонтанной двумерной кристаллизации рассматривается в [96] на примере тонкого слоя расплава, приведенного в контакт с массивной подложкой. Специфика такого случая состоит в том, что в различных сечениях по толщине слоя кристаллизация идет при различных переохлаждениях. Если скорость охлаждения велика, и реализуется высокая частота нуклеации, то зародыши, образующиеся в начальный момент, быстро повышают температуру. Вследствие этого резко снижается частота нуклеации, и число зародышей остается практически постоянным до момента полного затвердевания слоя. Зная число центров кристаллизации  $N_i(t_{cr})$ , образовавшихся в *i*-м подслое к моменту ( $t_{cr}$ ) полного затвердевания всего слоя расплава, можно определить средний радиус кристаллитов  $r_i$  в *i*-м подслое по формуле

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_i(t_{cr})}} , \qquad (1.18)$$

и тем самым найти функцию распределения кристаллитов по толщине слоя. Анализ динамики кристаллизации в каждом подслое позволяет сделать следующие выводы. В начале процесса масса твёрдой фазы очень мала и медленно увеличивается, число растущих кристаллитов незначительно и их площадь поверхности мала. Этот интервал времени  $t_i$  называется инкубационным периодом. Затем скорость кристаллизации резко увеличивается и остаётся постоянной до момента, когда объем незакристаллизованного вещества составит 10-20 % от первоначального. При этом быстро уменьшается значение переохлаждения и соответственно уменьшается частота гомогенной нуклеации. Таким образом, на заключительном этапе скорость роста кристаллической массы уменьшается. Модель распределения кристаллитов по размерам по толщине затвердевшего слоя расплава металла приведена на **Рисунке 1.4**.



**Рисунок 1.4** – Модель распределения кристаллитов по размерам по толщине затвердевшего слоя расплава металла. Адаптировано по материалам [96]

Наибольший разброс значений радиуса кристаллитов наблюдается вблизи подложки, где реализуется максимальное переохлаждение и, в связи с этим, наибольшая частота зародышеобразования. Так как числовая плотность зародышей в данной области велика, то дальнейший их рост ограничивается соседними кристаллитами. По мере увеличения массы кристаллов за счет выделения скрытой теплоты фазового перехода переохлаждение уменьшается, и уменьшается частота образования зародышей. При этом увеличивается предельный размер кристаллита. Таким образом, чем меньшей теплопроводностью обладает материал подложки, тем более однородным будет распределение размеров кристаллитов, при использовании подложек с высокой теплопроводностью наблюдается резкая неоднородность в микрокристаллической структуре поперечного сечения затвердевшего слоя.

Проблема кристаллизации тонких квази-бесконечных полимерных пленок с помощью подхода ЈМАК в изотермических условиях рассмотрена в [97]. Предложенная модель позволяет рассчитать эволюцию преобразованной объемной доли в любом месте пленки, независимо от условий охлаждения. Модель подкреплена компьютерным моделированием, а в заключении отмечено, что как изотермические, так И определения неизотермические кинетических параметров кристаллизации В значительной степени зависят от толщины кристаллизующейся пленки. Попытка описать особенности двумерной кристаллизации на границе раздела жидкость-воздух была предпринята в работе [98]. Внимание авторов было ограничено исключительно стадией зародышеобразования, без учета стадии роста кристаллов. Было показано, что двумерная кристаллизация на границе раздела жидкость-воздух начинается в области, образованной пересечением двух поверхностей: стенки сосуда и верхней поверхности жидкости, т.е. в области тройного контакта всех фаз системы: жидкость, газ и твердый материал (стенка тигля или сосуда). В работе разрабатывается модель поверхностной кристаллизации с точки зрения описания фазового превращения тонкой пленки, зародышеобразование которой начинается по периметру этой плёнки (Рисунок 1.5). В качестве допущения принято, скорость кристаллизации является постоянной. Поскольку что зародышеобразование по своей природе является случайным процессом, можно установить только среднее число зародышей на границе. Следовательно, вероятность появления зародыша на единице площади P<sub>i</sub> используется вместо числа зародышей, считая данную величину более физически реалистичным параметром, чем число

33

зародышей. Рассматривая различные вероятностные характеристики процесса зародышеобразования, авторы отметили нелинейность скорости распространения зародышеобразования к центру округлой поверхности. При достаточно высоких вероятностях процесса зародышеобразования сначала наблюдается трансформация фазы по периметру ёмкости и затем только наступает стадия распространения зоны кристаллизации, причем, чем выше вероятность зародышеобразования, тем меньшее время необходимо для перехода ко второй стадии процесса.



Рисунок 1.5 – Модели зародышеобразования на границе раздела поверхности жидкости круглой (А) и прямоугольной (Б) формы с воздухом. Закрашенная область на рисунке (А) указывает область, трансформировавшуюся к моменту времени *t*; *g* – скорость зародышеобразования. В области Δ2 не может наблюдаться преобразование фазы в момент времени *t*. Прямоугольная область на рисунке (Б) имеет размеры *L* на *L'*. В областях 1, 2 и 3 преобразование может происходить за время *t*. Перепечатано из [98] с разрешения. Соругight (1991) Elsevier

Авторами [98] также предложена модель двумерной кристаллизации в случае, когда поверхность раздела жидкость-газ ограничена не круглой, а прямоугольной формой (Рисунок 1.5 Б). Важным выводом является следующее заключение: для образцов с одинаковой площадью поверхности, но разной геометрией, скорости преобразования поверхности жидкости в твердое состояние будут практически равными, если периметры поверхностей будут одинаковыми.

Модели гетерогенной нуклеации на межфазной границе с применением термодинамического подхода рассматриваются во многих монографиях и учебных пособиях, например [99-101].

После стадии образования новой фазы, зародыши должны трансформироваться в кристаллы, и этот процесс может быть реализован по многочисленных механизмам роста, среди которых возможны островковый рост двумерного зародыша, спиральный рост по

механизму винтовых дислокаций, послойный рост в виде террас, двойникование и ренуклеация. Механизмам роста кристаллов в растворе посвящены многочисленные работы, например [102].

Рассмотрим некоторые модели роста кристаллов на границе раздела фаз. Широко известен т.н. «пар-жидкость-кристалл» или ПЖК (в англоязычной литературе – Vapor-Liquid-Solid, VLS) механизм роста кристаллов, в первую очередь одномерных [103]. Этот механизм реализуется на границе раздела, при осаждении на поверхности твёрдой подложки из газовой фазы. Как правило, процесс протекает при высоких температурах от 400°С до 1000°С при выращивании полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>, 900-1000°С на поверхности кремния. Рост кристалла при осаждении из газовой фазы обычно протекает очень медленно. Однако возможно введение на поверхность подложки капель катализатора, способного адсорбировать вещество из газа до состояния пересыщенного расплава, из которого и будет происходить его кристаллизация на подложку. Согласно [104] формирование одноразмерных структур – волокон по механизму «пар-жидкость-твердое тело» можно описать следующим образом, проиллюстрированном на Рисунке 1.6. В капле вещества В с радиусом *R*, расположенной на подложке, создается пересыщенный раствор вещества А, причем вещество А поступает в каплю в основном из газовой фазы. На границе капли с подложкой происходит зародышеобразование трехмерных критических кластеров вещества А. В процессе последующего роста кластеров внутри капли происходит их слияние и начинается рост волокна с диаметром *R* уже вне капли. Наличие кристаллической подложки из того же материала А, как правило, понижает термодинамический барьер активации образования кластеров. Существование двух механизмов роста кристаллов с различным расположением капли катализатора – сверху, на вершине волокна, либо внизу, у его основания – хорошо установленный экспериментальный факт. Скорость роста нитевидного кристалла определяется диффузионными потоками внутри капли, степенью пересыщения раствора, плотностью и структурой растущего кристалла. Пересыщение в капле зависит от механизма поддержания неравновесного состояния. Для большинства экспериментов осаждения вещества из газовой фазы при малых парциальных давлениях газа, переносящего компонент, важное значение имеет поверхностная диффузия молекул (атомов) вещества А. По мере увеличения длины кристалла более существенную роль начинают играть тепловые процессы, которые обусловлены фазовым переходом на границе жидкостьтвердое тело, физико-химическими процессами, сопровождающими диффузию и осаждение паров вещества, переносом тепла по кристаллу к более холодной подложке. Следует отметить, что данный процесс реализуется с участием по крайней мере двух границ раздела: газ-жидкость и жидкость-твердое тело.



Рисунок 1.6 – Схема роста одномерных кристаллов по механизму ПЖК в результате реакции осаждения из газа на поверхности твёрдого тела: (А) – зародышеобразование в капле катализатора; (Б) – рост нитевидного кристалла

Процессы, аналогичные росту ПЖК, могут происходить и при пониженных температурах. Так, в [105] описан механизм получения поликристаллических волокон А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> или одноразмерных нанокристаллов А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>, имеющих диаметр от 10 до 150 нм и длину до нескольких микрометров, с использованием простых низкотемпературных (до 200°С) реакций на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Механизм «Раствор-жидкость-твердое тело», РЖТ (или в английской терминологии Solution-Liquid-Solid, SLS) был продемонстрирован на примере синтеза соединений полупроводников InP, InAs, GaAs с использованием простых легкоплавких элементов (In, Ga) и растворов органометаллических прекурсоров В органических растворителях. Схема ИХ предложенного механизма роста представлена на Рисунке 1.7. Раствор в органическом растворителе вместе с частицами металла подогревался до температуры плавления простых компонентов. В результате реакции обмена между органическим раствором – источником реагентов и каплей расплавленного металла – катализатором процесса происходило пересыщение капли и образование зародышей, рост кубических кристаллов InP, InAs, GaAs обычно наблюдался вдоль (111) кристаллографического направления. Как и в методе ПЖК, капля в данном случае выступает катализатором, посредником между раствором и образующимся твёрдым веществом. Граница раздела жидкость-раствор служит для обмена компонентами, диффузии реагентов, в то время как граница раздела жидкость-твёрдое тело – это зона зародышеобразования и роста кристалла.


Рисунок 1.7 – Схема роста одномерных полупроводниковых кристаллов по механизму РЖТ: М, Е – элементы полупроводника, поступающие в каплю из раствора

По данному механизму можно осуществить в гидротермальных условиях рост монокристаллических нитевидных кристаллов La(OH)<sub>3</sub> с гексагональной кристаллической решеткой [106] и наностержней гидроксиапатита [107]. Интересная работа проведена с использованием Bi в качестве затравочного катализатора. На зародышах висмута были выращены разветвленные нитевидные кристаллы CdSe, CdS и ZnSe [108]. Оптимизация затравочных катализаторов, ПАВ и химического состава прекурсоров являются ключевыми параметрами для контроля морфологии, состава и кристаллического строения продуктов реакции.

В работах последних лет [109, 110] отмечается, что в значительной степени морфология твердофазных соединений, которые могут быть синтезированы с использованием границы раствор-жидкость зависит от ПАВ, которое применяется при синтезе. Используемая в последние годы аббревиатура этого метода – «Жидкость-твердое тело-раствор» (Liquid-Solid-Solution, LSS, ЖТР) отражает именно промежуточное положение твёрдого вещества на границе раздела между жидкостью и водным раствором (**Рисунок 1.8**).

Рассмотрим процесс, который происходит в трехфазной системе при восстановлении благородных металлов этанолом. На границе жидкости (этанол и линолевая кислота) с водным раствором (водный раствор, содержащий ионы металлов и этанол) формируется промежуточное твёрдое вещество (линолеат натрия). Все составляющие добавляются в ёмкость в соответствующем порядке. Процесс межфазного переноса ионов благородных металлов происходит самопроизвольно на границе раздела линолеата натрия в твёрдом состоянии и водно-этанольного раствора, содержащего катионы благородных металлов, в результате ионного обмена, что приводит к образованию линолеата благородного металла и выходу ионов натрия в водную фазу. Затем при заданной температуре этанол в жидкой и растворной фазах восстанавливает ионы благородных металлов на границах раздела жидкость-твёрдое вещество или раствор-твёрдое вещество. Наряду с процессом восстановления полученная in situ линолевая кислота абсорбируется на поверхности нанокристаллов благородного металла алкильными цепями наружу, благодаря чему поверхность частиц металла приобретает гидрофобные свойства. В результате накопления твердофазных продуктов реакции на границе раздела между жидкостью и водным раствором, при увеличении веса частиц металла и несовместимости между гидрофобными поверхностями частиц и их гидрофильным окружением, наблюдается процесс самопроизвольного разделения фаз, и нанокристаллы благородного металла оседают на дно химического сосуда.



**Рисунок 1.8** – Схема обменных реакций на границах раздела при ЖТР стратегии синтеза. Адаптировано по материалам [109]

В таких условиях удается синтезировать не только одномерные, но и двумерные кристаллы или плёнки, а также композитные материалы. С помощью ЖТР (LSS) технологии можно осуществить, например, синтез Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанолистов с толщиной около 100 нм, закрепленных на листах графена [111, 112], кристаллов CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с толщиной 50-100 нм, причем толщина нанолистов может быть настроена длиной молекулы ПАВ [113].

На Рисунке 1.9 приведена схема получения нанолистов оксида меди [114] на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. В раствор Cu(cup)<sub>2</sub> (купферонат, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) в толуоле медленно вводится водный раствор NaOH. Затем ёмкость с двумя несмешивающимися жидкостями помещается в конвекционную печь и

выдерживается при температуре 70°С. В течение первых 30 минут наблюдается изменение цвета жидкостей: водный раствор приобретает голубую окраску, вероятно за счет образования  $Cu(OH)_4^{2-}$  комплексов. На следующей стадии, в течение 2 часов, на границе раздела наблюдается образование голубоватой пленки, которая в дальнейшем, в течение 10 часов, трансформируется в тонкую плёнку черного цвета. Как показали исследования, такие плёнки представляют собой монокристаллы СиО толщиной до 40 нм с моноклинной кристаллической решеткой. Можно получить кристаллический продукт и без нагревания реакционной смеси, но в этом случае требуется несколько дней на проведение реакции и необходимо использовать более концентрированные растворы. Плёнки CuO при ультразвуковом воздействии распадаются на отдельные фрагменты – ленты длиной до 2 мкм и шириной около 30-50 нм.



**Рисунок 1.9** – Схема формирования плёнки твердого оксидного соединения в результате реакций на границе раздела жидкость-водный раствор

Аналогичным способом, на границе раздела раствора  $Zn(cup)_2$  в толуоле и водного раствора NaOH были синтезированы монокристаллические ZnO плёнки с гексагональной кристаллической решеткой Р6<sub>3</sub>mc [115]. Поскольку вода – это идеальный растворитель для многих неорганических солей, которые могут выступать в качестве прекурсоров при получении оксидов, а этанол хорошо растворяет многие ПАВ, в т.ч. жирные кислоты, их соли и амины, то такие системы позволяют получать на границе раздела несмешивающихся жидкостей гидрофобные нанокристаллы, покрытые длинными алкильными цепями, и удерживающиеся, вследствие этого, на границе раздела. Синтез может проводиться как в стационарных условиях без перемешивания двухфазной системы, так и в эмульсии. Подобный подход, основанный на использовании эмульсии двух несмешивающихся жидкостей, применяется и в гидротермальных условиях синтеза для получения нанолистов TiO<sub>2</sub> [116], SnO<sub>2</sub> [117], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [118] и других.

Согласно классическим представлениям, основанным на теории Гиббса, увеличение размеров кристаллов происходит в результате последовательной диффузии реагента из объёма раствора к кристаллу, адсорбции на его поверхности (при этом допускается возможность миграции вещества по поверхности растущего кристалла), достраивании кристаллической решетки. При синтезе твёрдых соединений в результате химических реакций на границе раздела фаз могут быть реализованы неклассические механизмы роста кристаллов. Согласно теории ориентированного присоединения, наночастицами, возможно осуществление массопереноса выполняющими роль «кирпичиков» при формировании более крупных кристаллов. Следует отметить, что в бывает неклассической молели иногла невозможно разделить стадии зародышеобразования и роста частиц [119]. Заметно усилившийся в последние годы интерес к неклассическим моделям кристаллизации обусловлен развитием современных направлений материаловедения, нацеленных на получение наноструктурированных, гибридных и композитных материалов, в т.ч. в условиях «мягкой» химии. Подробные описания неклассических механизмов кристаллизации можно найти в недавних работах и обзорах [120-122].

## **1.3 Краткий обзор основных методов получения соединений и материалов с** участием реакций на границе раздела раствор-воздух

Получение плёнок Ленгмюра является, вероятно, наиболее известным из процессов, протекающих на границе раздела жидкость-воздух. Метод формирования плёнок на поверхности раствора был предложен И. Ленгмюром и его ученицей К. Блоджетт на примере моно- и мультислоёв, сформированных молекулами стеариновых солей [123], белков [124], других амфифильных соединений. Вместе с В. Шеффером И. Ленгмюром была разработана методика определения толщины плёнки, адсорбированной на поверхности раствора [125]. Несмотря на столь длительную историю, метод не потерял свой актуальности и активно развивается по настоящее время [29, 126].

Основная идея метода заключена в формировании на поверхности воды мономолекулярного слоя амфифильного вещества с последующим переносом его на твёрдую подложку. Амфифильные молекулы, например соли стеариновых кислот, обладающие длинным гидрофобным «хвостом», способны занимать упорядоченное

40

положение на границе раздела вода-воздух. Обычно раствор таких молекул в бензоле или хлороформе помещают на поверхность воды, ожидают, пока испарятся молекулы растворителя и останется плёнка молекул амфифильного соединения. При маленькой концентрации таких молекул их состояние на поверхности сравнивают с состоянием двумерного газа: молекулы на большом расстоянии друг от друга и практически не взаимодействуют. При большей концентрации поведение молекул подобно двумерной жидкости: наблюдается взаимодействие между отдельными молекулами, поскольку уменьшается площадь поверхности, которую может занимать одна молекула. Механически сжимая такой мономолекулярный слой на поверхности воды с помощью специального барьера и контролируя поверхностное давление, удаётся получить плотную упаковку ориентированных амфифильных молекул на поверхности воды. Такое состояние вещества имеет аналогию с двумерным твёрдым телом. Промежуточное между твёрдым и жидким состоянием плёнки иногда сравнивают с жидкокристаллическим двумерным состоянием вещества. Плёнку, близкую к жидкокристаллическому состоянию, можно перенести на поверхность твёрдого тела по методике Ленгмюра-Блоджетт: способ вертикального лифта заключается в однократном или многократном (для получения мультислоя) пропускании подложки через слой. Монослой, который находится в состоянии «жесткого» двумерного тела, можно перенести на поверхность положки с помощью методики горизонтального лифта, предложенного И. Ленгмюром и В. Шеффером. При реализации данного способа, подложка горизонтально касается монослоя сверху.

К настоящему времени на основе плёнок Ленгмюра синтезировано большое число различных органических соединений, а также гибридных и композитных материалов. Следует отметить следующие работы, посвящённые получению на границе раздела жидкость-воздух плёнок, содержащих в своем составе неорганические наночастицы CdS [127], MoS<sub>2</sub> [128], SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [129], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [130], Au [131] и другие [132-135]. Важно подчеркнуть, что технология получения плёнок Ленгмюра базируется в первую очередь на эффекте образования самособирающихся монослоёв с возможностью изготовления многослойного массива методом послойной сборки с использованием многократных последовательных обработок подложки. На **Рисунке 1.10** представлены простая модель строения мономолекулярной плёнки на поверхности воды (Рисунок 1.10

41

 A) и схема вертикального переноса слоя, сформированного из нанолистов неорганических оксидных соединений (Рисунок 1.10 Б).



**Рисунок 1.10** – (А) – Идеализированная схема строения мономолекулярной плёнки амфифильного соединения на границе раздела вода-воздух; (Б) – схема сборки на подложке по методике вертикального лифта двумерных наночастиц из суспензии

Следует отметить, что плёнки Ленгмюра способны участвовать в различных реакциях. Простой пример такого процесса – полимеризация монослоя, состоящего из бифункциональных соединений в жидкокристаллическом состоянии, например, под воздействием УФ облучения. В работе [136] наблюдали процесс отверждения на границе раздела in-situ с помощью поляризационных оптических микроскопов. В исходном состоянии до облучения монослои жидкокристаллических молекул, образованные на границе раздела воздух-жидкость или жидкость-вода, демонстрировали текучесть подобно жидкости и оптическую анизотропию в плоскости из-за когерентного наклона молекул от нормали к поверхности. При облучении УФ-светом плоскостная анизотропия, а также текучесть постепенно исчезали со временем, свидетельствуя об образовании полимеризованных монослоёв. Поскольку составляющие слой молекулы обладают способными к полимеризации акрилоильными группами, в УФ-свете они объединяются цепями акрилового полимера, растущими на границе раздела. При этом уменьшается межмолекулярное расстояние и изменяется угол наклона молекул, что приводит к исчезновению оптической анизотропии в плоскости и текучести. Процесс схематично изображен на Рисунке 1.11. В отличие от классической модели радикальной полимеризации, время, необходимое для фотополимеризации монослоёв, обратно пропорционально интенсивности УФ облучения, что характерно ДЛЯ модели полимеризации в идеальном двумерном реакционном поле. Поскольку степень полимеризации количественно оценивается по плоской оптической анизотропии жидкокристаллических монослоёв, процесс удачно контролируется с помощью микроскопии in situ.



Рисунок 1.11 – Схема выравнивания жидкокристаллических молекул в плёнке Ленгмюра до (слева) и после (справа) полимеризации. Перепечатано из [136] с разрешения. Copyright (2020) American Chemical Society

Слои Ленгмюра находят не только широкое самостоятельное применение, например в качестве тонкослойных покрытий в микроэлектронике, но и активно участвуют в качестве «мягкой» темплатной матрицы при формировании слоёв неорганических соединений. Некоторые примеры методик такого синтеза приведены ниже.

В научной группе К. Edler изучают формирование поверхностных плёнок на основе SiO<sub>2</sub> уже в течение двух десятилетий [137-141]. В качестве жидкой фазы в работе [142] использовали смесь H<sub>2</sub>O/HCI/тетраметоксисилан (TMOC)/ЦТАБ. Последний компонент, способный к самосборке на границе раздела жидкость-воздух, выполнял роль «мягкого» темплата на поверхности, к которому присоединялись посредством образования силикатной связи анионы кремниевой кислоты, образованные в растворе в результате гидролиза ТМОС. Толщина плёнок SiO<sub>2</sub>, сформированных на границе раздела жидкостьвоздух, достигала 100 микрометров. Показано, что в условиях ПАВ-темплатного синтеза возможно получить на поверхности пористые мембранные структуры силикатных материалов [143]. В работе [144] предложен механизм формирования пористых структур диоксида кремния из раствора в присутствии ПАВ за счет реакций полимеризации и/или поликонденсации, схематично представленный на **Рисунке 1.12**. К настоящему времени накоплен большой объем знаний о влиянии ПАВ различной природы (ионные, неионные, полиэлектролиты и др.), их соотношений и концентраций на морфологию выращенных на границе раздела жидкость-воздух плёнок кремнезема [145-148].



Рисунок 1.12 – Механизмы формирования тонких пленок SiO<sub>2</sub> с участием ПАВ на поверхности разбавленных кислых растворов. Маршрут (а) реализуется при более высоких соотношениях SiO<sub>2</sub>/ПАВ в растворе: образуются покрытые диоксидом кремния удлиненные мицеллы, которые медленно агрегируют на границе раздела, образуя плёнку. Маршрут (b) наблюдается при промежуточных отношениях кремнезема к ПАВ: мезоструктурированные частицы образуются в результате разделения фаз в субфазе и поднимаются к границе раздела, где они упаковываются, формируя плёнку.

Перепечатано из [144] с разрешения. Copyright (2005) CSIRO Publishing

В методе, развивающемся в последние 5 лет и получившем название Ionic Layer Epitaxy (ILE, ионно-слоевая эпитаксия) [149] или Adaptive Ionic Layer Epitaxy (AILE, адаптированная ионно-слоевая эпитаксия) [150], также используется «мягкая» темплатная матрица в виде мономолекулярного слоя Ленгмюра. Рассмотрим типичную процедуру ILE синтеза на примере получения нанолистов ZnO, представленную на Рисунке 1.13. В работе [151] в качестве реагентов использовали водный раствор Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и гексаметилентетрамина (ГМТА). На поверхность водного раствора для формирования плёнки Ленгмюра разбрызгивали раствор ПАВ, в качестве которого использовали олеилсульфат натрия в хлороформе. В течение 12 минут устанавливалось равновесие на поверхности раствора, а молекулы хлороформа испарялись. Анионы ПАВ формировали на поверхности воды монослой, несущий отрицательный заряд, и катионы цинка связывались с ним с образованием двойного электрического слоя. Для формирования нанолистов такой раствор помещали в конвекционную печь с температурой 60°C и при этой температуре вследствие разложения ГМТА и образования аммиака рН раствора повышался, что приводило к образованию нанолистов Zn(OH)<sub>2</sub> с кристаллической структурой вюрцита толщиной до 3 нм и площадью до нескольких микрон. Таким

образом, плёнка ПАВ на поверхности жидкости выступала в качестве мягкого темплата для образующегося у её нижней поверхности слоя оксида (в рассматриваемом случае – вюрцита ZnO). При этом плотность молекул ПАВ на поверхности водного раствора определяла толщину нанолистов, а рост 2D кристаллов на границе раздела происходил в результате электростатических и ковалентных взаимодействий между ионами из раствора и функциональными группами ПАВ.



Рисунок 1.13 – Схема формирования нанолистов неорганических оксидов с использованием слоя ПАВ в качестве мягкой темплатной матрицы (метод ионнослоевой эпитаксии, ILE)

Для оксида кобальта, синтезированного по той же методике, были получены нанолисты CoO с толщиной до 3 нм и площадью до 1 см [152]. Толщина нанолистов β-Ni(OH)<sub>2</sub> с тригональной кристаллической решеткой составила 14 нм [153]. Условия образования таких нанолистов неорганических оксидных соединений подробно описаны в работе [154].

По способу ILE удалось синтезировать нанолисты благородного металла [155]. Для синтеза на поверхность раствора, содержащего  $H_2PdCl_4$  в качестве прекурсора металла и HCHO, выполняющего функцию восстановителя, добавляли раствор олеиламина в хлороформе, играюший роль мягкого темплата. Двухслойную систему выдерживали 10 минут на воздухе для испарения хороформа, а затем помещали в конвекционную печь и выдерживали при температуре 60°C в течение 130 минут. При этом отрицательно заряженные анионы  $PdCl_4^{2-}$  взаимодействовали с молекулами олеиламина, собранными на поверхности раствора и имеющими частично положительный заряд. При тепловой обработке формировались листы Pd размером до 4 микрометров и толщиной около 2,5 нм.

В дополнение к основным принципам самосборки и слой-за-слоем трансфера собранных плёнок, в последние годы появляются статьи, в которых на основе методологии Ленгмюра развиваются и другие подходы, например, связанные с проведением реакций между сформированным на поверхности жилкости мономолекулярным слоем и реагентами из газовой среды. Так, авторы [156] сформировали слой на основе арахиновой кислоты (С19Н39СООН) в хлороформе на поверхности водного раствора PbCl<sub>2</sub>. После испарения хлороформа над поверхностью раствора пропускали газообразный H<sub>2</sub>S в течение 1 часа при комнатной температуре. Для стадии дальнейшего созревания кристаллов PbS раствор со слоем на поверхности выдерживали при температурах 20 или 40°С в течение 2-8 часов. После стадии кристаллизации плёнку переносили по методике Ленгмюра-Шеффера на поверхность кварца и подвергали дальнейшим исследованиям. В результате такой последовательности действий авторам удалось получить сначала нанопирамиды PbS, причем монослой Ленгмюра выступал в качестве темплатной матрицы для формирования особенной морфологии частиц сульфида свинца. При дальнейшем созревании по Оствальду и контролируемом вытравливании вершин пирамид на поверхности раздела раствор-воздух удалось получить монокристаллы с морфологией колец.

Таким же способом наноцепи ZnS и Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S и пластины CdS с кристаллическими структурами цинковой обманки и вюрцита соответственно были синтезированы под монослоем Ленгмюра из тетрастеариновой кислоты фенилпорфирина (ТСФП) при комнатной температуре [157]. Образование наноцепей авторы объяснили самосборкой и агрегацией кубических наночастиц цинка ZnS или Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S под массивом линейных надмолекулярных порфиринов; в то время как образование нанопластин CdS вероятно, происходит в результате ориентированного присоединения наночастиц CdS вюрцита к органическим молекулам на границе раздела раствор-монослой. Если тот же монослой сформировать на поверхности водного раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>, то под ним можно получить наночастицы серебра размером 3-5 нм, связанные в цепи, воздействуя УФ облучением в течение нескольких дней или парами формальдегида CH<sub>2</sub>O в течение нескольких часов [158]. На **Рисунке 1.14** приведена схема формирования наночастиц серебра под слоем Ленгмюра на границе раздела водный раствор-супрамолекулярный монослой. При использовании полимеров для формирования темплатной плёнки на границе раздела возможно получить различные супрамолекулярные наноструктуры:

параллельные цепи, кольца, круги и дендриты [159, 160]. При восстановлении частиц серебра и золота парами CH<sub>2</sub>O под такой темплатной плёнкой поливинилкарбазола (ПВК) могут быть сформированы нанокольца благородных металлов [161].



Рисунок 1.14 – Схематическое представление слоя Ленгмюра супрамолекул ТСФП, сформированного на границе раздела воздух-водный раствор AgNO<sub>3</sub>, и процесса образования наночастиц. Перепечатано из [158] с разрешения. Copyright (2008) IOP Publishing

Аналогичный синтетический подход был предложен в 2002 г. группой авторов под руководством Н. Cölfen [162] на примере получения CaCO<sub>3</sub>: к водному раствору CaCl<sub>2</sub> добавлялся блок-сополимер, который выполнял роль «мягкого» темплата. Ёмкость с раствором закрывалась плёнкой, в которой делали несколько отверстий для обеспечения медленной диффузии газообразного реагента, и помещалась в эксикатор вблизи ёмкости с водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, также покрытой плёнкой с тремя отверстиями. В результате медленной диффузии газов CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> и их взаимодействия с компонентами раствора, на поверхности формировались характерные поликристаллические сферолиты на основе CaCO<sub>3</sub> и органического полимера. В работе проведено исследование влияния состава блок-сополимеров, содержащих, в частности поли(этилендиаминтетраацетат) (ЭДТА)-карбоксифункциональный блок, поли(этиленгликоль) (ПЭГ), поли(этиленимин) (ПЭИ), поли(уксусная кислота) (ПМАК) и блок сополимеры на их основе: ПЭГ-ПЭИ, ФГЭЭ-ПЭГ, ПЭГ-ПЭИ-ПУК, ПЭГ-ПМАК. Поскольку реакция образования

карбоната кальция подобна процессам, которые происходят в живой природе, авторы определяют свой метод синтеза как биомиметическая кристаллизация [163]. Другое название данного подхода, отражающее сущность процесса синтеза – газ-жидкость диффузионный метод (gas-liquid diffusion method) [164]. По мнению авторов, в условиях медленной диффузии и соосаждения наблюдается формирование кристаллитов необычной формы, в первую очередь за счет реализации неклассического механизма ориентированного присоединения кристаллов [165, 166]. В дальнейшем с помощью биомиметической кристаллизации был осуществлен синтез фосфата кальция в присутствии поли(бутилметакрилат)-блок-поли(диметиламиноэтилметакрилат) амфифильных блок-сополимеров [167], аморфного оксида железа в присутствии амфифильных лигандов пентакозадиеновой кислоты [168], α-FeOOH нанокристаллов при участии анионов ПУК и поли(диметилсилоксан)а (ПДМС) [169], Zn(II)MOF – комплексного соединения Zn(INA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (где INA – изоникотинат) [170] и другие [171, 172].

В 2014 г. W. Bai и соавторы провели синтез нанокомпозитов, содержащих оксид марганца, наночастицы серебра и окисленный графен в результате взаимодействия поверхности гетерогенного многокомпонентного раствора с парами формальдегида CH<sub>2</sub>O [173]. На первом этапе авторы приготовили раствор аммиаката серебра, добавили к нему окисленный графен и диспергировали 30 минут воздействием ультразвука. После этого суспензию помещали вблизи раствора формальдегида и оставляли на 24 часа с магнитным перемешиванием. Результатом такой модифицированной реакции серебряного зеркала являлся композитный материал состава Ag-GO. Для получения композита, содержащего MnOOH, к аммиакату серебра добавляли не только окисленный графен, но и синтезированные гидротермальным способом наночастицы MnOOH. Дальнейшая процедура взаимодействия на границе раздела жидкость-газ проводилась аналогичным образом. В заключение авторы предлагают развивать предложенный подход к синтезу на границе раздела газ-жидкость для получения других нанокомпозитных материалов. В последующие несколько лет этой научной группой была опубликована серия работ, посвященных данному подходу к синтезу и показана возможность получения с использованием газообразного CH<sub>2</sub>O, например, соединений MnO<sub>2</sub> с морфологией наностержней, поверхности звёзд, нанолистов, цветов на раствора  $MnCl_2/ЭДТА/NaOH/K_2S_2O_8$  [174], Pt-GO [175]. Pt/хитозан [176], Pt/MnO<sub>2</sub> И

Pt/MnO<sub>2</sub>/хитозан [177], Ag/MnO<sub>2</sub>/GO [178], Ag/поли(допамин)/GO [179]. По схожей методике Z. Yang синтезировал наночастицы серебра [180], используя раствор  $Ag(NH_3)^{2+}$ добавлением цитрата натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> И NaBH<sub>4</sub> (для инициирования с зародышеобразования) в качестве жидкой фазы и ацетальдегид CH<sub>3</sub>CHO в качестве восстановителя. Синтез проводился в течение газообразного 24 часов при перемешивании.

Высокое значение имеют свойства границы раздела воздух-раствор и для метода синтеза, развиваемом Y. Masuda с соавторами [181-184]. Так, в работе [182] были найдены условия формирования ориентированных массивов нанолистов ZnO на границе раздела раствора смеси Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и этилендиамина с воздухом. Для формирования слоя на поверхности раствор, содержащий все компоненты смеси, нагревали до 60°С и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов без перемешивания. В результате гидролиза комплексного соединения катионов цинка с этилендиамином последний частично разлагался и высвобождал свободные гидроксид-анионы, взаимодействующие с катионами Zn<sup>2+</sup> с образованием частиц гидроксида цинка. Дальнейшее нагревание приводило к дегидратации гидроксида и формированию частично гидрофобной плёнки оксида цинка на поверхности раствора. Затем раствор охлаждали и оставляли без перемешивания на 42 часа. В результате на границе раздела раствор-воздух формировалась плёнка толщиной около 5 микрометров, образованная преимущественно ориентированными перпендикулярно границе раздела нанолистами оксида цинка. Такая плёнка может быть перенесена на поверхность практически любых подложек, в том числе и гибких, например полиэтилентерефталат (ПЭТ).

Важно, что проводя на границе раздела раствор-воздух процессы селективного растворения, селективной диффузии или перекристаллизации, можно синтезировать 2D кристаллы оксида цинка с уникальной морфологией, например подобной «цветам» и «листьям» [183]. В этом случае, в состав раствора помимо соли цинка и ГМТА, который является источником аммиака в растворе в соответствии с реакцией

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6CH_2O + 4NH_3$$
, (1.19)

приводящей к смещению pH раствора и осаждению оксида цинка, добавляли ПЭИ в качестве ПАВ, способствующего повышению гидрофобности нанолистов и

49

формированию «цветов» из 2D нанокристаллов. С другой стороны, для многих соединений не удалось найти условия, при которых частицы обладали бы достаточной гидрофобностью, чтобы собираться на поверхности раствора. Так, «цветы»  $TiO_2$ , собранные из одномерных нанокристаллов с морфологией игл и кристаллической структурой анатаза [185] и нанолисты  $SnO_2$  [186], образующиеся в многокомпонентном водном растворе при его изотермическом выдерживании, оседают на дно сосуда. Поэтому, чтобы собрать продукт реакции на поверхности твердого тела, авторы помещали на дно стакана подложку под углом 10-15°.

Все приведенные выше работы, посвященные образованию плёнки или слоя твёрдого вещества с участием границы раздела жидкость-воздух, используют те или иные органические компоненты, чаще всего – в качестве «мягкой» темплатной матрицы. Однако, не всегда допустимо наличие органических примесей в конечном продукте синтеза. В литературе к настоящему моменту удалось обнаружить только несколько отдельных статей, в которых описаны методики синтеза соединений на границе раздела раствор-газ без использования органических компонентов.

Вероятно, первым, кто провел реакцию осаждения труднорастворимого неорганического соединения на границе раздела раствор-газ, был S.H. Pawar с сотрудниками, который в 1983 г осуществил синтез плёнок Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [187] и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [188] на поверхности водного раствора соли соответствующего катиона в результате взаимодействия с газообразным H<sub>2</sub>S. Позднее им была описана установка для осуществления сульфидирования поверхности раствора [33] и продемонстрирована возможность синтеза сложного соединения Bi<sub>2-x</sub>As<sub>x</sub>S<sub>3</sub> при использовании 0,1 М раствора смеси солей BiCl<sub>3</sub>/AsCl<sub>3</sub> в соотношениях 3/1, 1/1, 1/3 [189]. Однако дальнейшего развития эта методика не получила.

В 2006 г. D. Kisailus с сотрудниками методом кинетически контролируемого гидролиза осуществили синтез плёнки ZnO на поверхности раствора Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в результате воздействия паров NH<sub>3</sub> в течение 24 часов [190]. Синтезированная плёнка имела толщину около 3 мкм и демонстрировала значительные различия в морфологии поверхностей: верхняя сторона плёнки имела гладкую пластинчатую структуру, а на нижней стороне наблюдались анизотропные частицы. Кристаллическое строение плёнки соответствовало вюрциту ZnO с пространственной группой *P6<sub>3</sub>mc*. Авторы работы сравнили изменение pH в приповерхностных зонах раствора нитрата цинка и

деионизованной воды и сделали вывод о протекании реакции осаждения гидроксида цинка по механизму кинетически управляемого гидролиза.

В последнее десятилетие число работ, описывающих результаты синтеза на границе раздела жидкость-газ, значительно увеличилось. Большинство из них посвящено реакциям гидролиза при взаимодействии поверхности раствора с парами аммиака. Типичная процедура такого синтеза основана на медленной диффузии газа (как правило, NH<sub>3</sub>) в водный раствор соли металла через несколько отверстий в покрывающей ёмкость с раствором полимерной плёнке. Под действием поступающего через отверстия в пленке газообразного NH<sub>3</sub>, в растворе происходит гидролиз соли с образованием осадка труднорастворимого соединения. При этом сначала наблюдается помутнение раствора, а затем – осаждение образующегося твёрдого вещества на дно ёмкости. С помощью реакций такого контролируемого диффузией гидролиза были синтезированы различные оксидные и гидроксидные соединения:

• Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> частицы были получены с использованием раствора смеси солей FeCl<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> в специально разработанном реакторе (**Рисунок 1.15**), обеспечивающем поступление паров NH<sub>3</sub> к поверхности водного раствора смеси солей [191]. Образующуюся плёнку осаждали и отмывали от избытка раствора прекурсора с использованием магнитной сепарации, сушили полученные частицы в вакууме при 60°C и закрепляли на поверхности стеклоуглеродной пластины для создания электрохимического сенсора на N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



Рисунок 1.15 – Схема реактора для проведения реакции на границе раздела жидкостьгаз. Перепечатано из [191] с разрешения. Copyright (2012) Elsevier

• Mg(OH)<sub>2</sub> с морфологией нанолистов и подобные «цветам» структуры из них были синтезированы в результате диффузии NH<sub>3</sub> и контролируемого гидролиза в растворе MgCl<sub>2</sub> [192].

• По данным [193], при обработке 0,005 М раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> газообразным аммиаком в течение 3 ч формируются, согласно результатам РФА, кристаллы Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, а после обработки в течение 5-7 часов наблюдается смесь кристаллических продуктов реакции Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и Cu(OH)<sub>2</sub> в различных соотношениях. И только после 9 часов взаимодействия авторы устанавливали факт конвертации Cu(OH)<sub>2</sub> в коричневый осадок с кристаллической структурой CuO. Интересным наблюдением является факт, что при более высоких концентрациях исходного раствора нитрата меди, продукт реакции не превращается в оксид меди, а остаётся на стадии образования Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и Cu(OH)<sub>2</sub>. К сожалению, авторы [193] не обсуждают возможность формирования растворимого аммиаката меди Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в условиях проводимых реакций.

• Двумерные нанокристаллы Ni(OH)<sub>2</sub> были успешно синтезированы методом газ-жидкость диффузии NH<sub>3</sub> в раствор NiSO<sub>4</sub> при комнатной температуре [194]. В процессе реакции первоначально прозрачный раствор мутнел, затем осадок собирался на дне реакционного сосуда. РФА показал, что с увеличением концентрации прекурсора NiSO<sub>4</sub> с 0,02 M до 0,2 M кристаллическая структура β-Ni(OH)<sub>2</sub> эволюционирует до плохо окристаллизованной нанокристаллической или смешанной фазы. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, при этом изменяется и морфология Ni(OH)<sub>2</sub> от подобной «цветам» иерархической структуры до микросфер с площадью удельной поверхности до 277,4 м<sup>2</sup>/г. Электроды суперконденсатора на основе нанокристаллов Ni(OH)<sub>2</sub> с морфологией микросфер, приготовленных на поверхности 0,1 M раствора NiSO<sub>4</sub>, демонстрируют в диапазоне потенциалов 0,0-0,5 В при плотности тока 4 A/г наивысшую удельную емкость 1799 Φ/г.

• В работе [195] провели синтез пористых тонких плёнок нанокомпозита  $Bi_2O_3/Bi_2S_3$  с использованием раствора  $Bi(NO_3)_3$  с высоким содержанием 0,4-1,0 M HNO<sub>3</sub> для поддержания общей кислотности в результате взаимодействия с парами водного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, а также при последовательной обработке парами растворов (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O в течение различного времени в прямой и обратной последовательностях. Авторы делают вывод о протекающих реакциях гидролиза  $Bi^{3+}$  до  $Bi_2O_3$ , сульфидирования  $Bi^{3+}$  и  $Bi_2O_3$  в  $Bi_2S_3$  и самосборки полученных in situ нанокомпозитов на поверхности кислого раствора  $Bi(NO_3)_3$  при контакте с парами NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S. Полученные тонкие плёнки нанокомпозитов  $Bi_2O_3/Bi_2S_3$  имеют потенциальное применение в фотоэлектрохимических ячейках.

В Таблице 1.1 представлена краткая характеризация рассмотренных в п. 1.2.2 методов синтеза с использованием реакций на границе раздела жидкость-воздух.

Таблица 1.1 – Методы синтеза твердофазных соединений на границе раздела жидко	ость
(водный раствор) – воздух (газ)	

	Автор	Название	Год начала исследо- ваний	Сущность метода	Примеры	Ссылка
1.	И. Ленгмюр	Плёнки	1937	Самосборка	Анионы	[123]
	(c	Ленгмюра,		амфифильных	стеариновой	
	учениками)	метод		молекул на	кислоты;	
		Ленгмюра-		поверхности воды	к настоящему	
		Блоджетт			времени –	
					многочислен-	
					ные органичес-	
					кие и гибрид-	
					ные соедине-	
					ния	
2.	K. Edler	Surfactant-	2000	Плёнка ПАВ на	SiO <sub>2</sub>	[142]
		templated films		поверхности		
		(плёнки,		жидкость-воздух в		
		собранные на		качестве темплата для		
		ПАВ		сборки и		
		темплате)		полимеризации		
				компонентов раствора		

3.	F. Wang	Ionic layer	2016	Плёнка ПАВ на	Оксиды и	[149]
		epitaxy (ионно-		поверхности	гидроксиды	
		слоевая		жидкость-воздух в	переходных	
		эпитаксия)		качестве темплата,	металлов,	
				под ней – реакции в	благородные	
				растворе (гидролиз,	металлы	
				восстановление)		
4.	Различные	Gas-liquid	2007	Плёнка ПАВ на	Труднораство-	[156],
	авторы	diffusion		поверхности	римые	
		method (газ-		жидкость-воздух в	сульфиды,	
		жидкость		качестве темплата,		
		диффузион-		реакция между		
		ный метод)		компонентами	благородные	[161]
				раствора и газовой	металлы	
				фазы (H <sub>2</sub> S, CH <sub>2</sub> O в		
				качестве		
				восстановителя)		
5.	H. Cölfen	Gas-liquid	2002	Полимеры в качестве	CaCO <sub>3</sub>	[162]
		diffusion		ПАВ, реакция между		
		method,		компонентами		
		биоминера-		раствора и газовой		
		лизация		фазы (CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> )		
6.	W. Bai	Модифициро-	2014	Многокомпонентный	Ag-MnOOH-	[173]
		ванная		гетерогенный	GO, другие	
		реакция		раствор,	композитные	
		«серебряного		газообразный	материалы,	
		зеркала»		восстановитель	содержащие	
				(CH <sub>2</sub> O),	наночастицы	
				перемешивание	благородных	
				раствора при синтезе	металлов	

7.	Y. Masuda		2003	Самосборка на	ZnO	[181]
				поверхности		
				жидкость-воздух		
				наночастиц оксида,		
				образующихся при		
				термообработке		
				раствора в результате		
				разложения его		
				компонентов.		
8.	S. Pawar	Solution-gas	1983	Взаимодействие без	$Sb_2S_3$ , $Bi_2S_3$	[188]
		interface		участия ПАВ и		
		technique		темплатных матриц		
		(раствор – газ		между компонентами		
		межфазный		раствора и газовой		
		способ)		фазы (H <sub>2</sub> S)		
9.	D. Kisailus	Кинетически	2006	Взаимодействие без	Оксиды и	[190]
		контролиру-		участия ПАВ и	гидроксиды	
		емый гидролиз		темплатных матриц	переходных	
				между компонентами	металлов	
				раствора и газовой		
				фазы (NH <sub>3</sub> )		

В заключение данного параграфа следует отметить несколько работ, в которых был продемонстрирован эффект частичного сворачивания при высушивании плёнки, синтезированной на границе раздела жидкость-газ. Хронологически, первой работой в которой описано явление сворачивания плёнки, является, вероятно, [196]. При изучении полимеризации на темплатной пленке ПАВ на поверхности водного раствора, содержащего тетраэтилортосилан (ТЭОС), НСІ и цетилтриметиламмония хлорид (ЦТАХ), авторы отметили, что формирующаяся плёнка с толщиной 5-10 микрометров, имеет более гладкую поверхность со стороны воздуха, чем со стороны воды. При высушивании такая плёнка изгибается с образованием частично сформированного микросвитка (**Рисунок 1.16**). В 2010 г Х.Н. Guo с соавторами продемонстрировал возможность синтеза частично скрученных плёнок карбоната никеля простым высушиванием плёнок, сформированных методом минерализации на границе раздела раствор-газ [197]. Для проведения кристаллизации в 0,5 мл 0,1 М раствора соли никеля (были апробированы NiCl<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) добавляли 5 мг полимера. Затем ёмкости закрывали парафиновыми плёнками, в которых протыкали по три отверстия и помещали в эксикатор вблизи ёмкостей с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, также покрытых плёнками с отверстиями. В качестве ПАВ использовали сополимеры ПЭГ-ПЭИ-(CH<sub>2</sub>-(CH-OH)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO-NHNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ПЭГ-ПЭИ-(CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>n</sub>, полистиренсульфонат (ПСС), ПЭГ-ПЭИ-(COC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, поливинилпирролидон (ПВП).



**Рисунок 1.16** – СЭМ изображения, демонстрирующие изгиб (А) и поперечное сечение (Б) плёнки мезопористого кремнезёма, синтезированной на границе раздела раствор-газ. Перепечатано из [196] с разрешения. Copyright (1998) Royal Society of Chemistry

Процесс кристаллизации продолжался до 2 суток, в течение которых на поверхности растворов солей никеля формировались плёнки, которые частично скручивались при высушивании (**Рисунок 1.17 A**). Сделаны выводы о влиянии функциональных групп полимеров, а также их концентрации на процесс скручивания плёнок. Предложена модель формирования толстой плёнки с градиентом концентрации поверхностно-активного полимера по толщине слоя (**Рисунок 1.17 Б**). По мнению авторов работы, использованные гидрофильные полимеры значительно набухают в растворе в процессе синтеза, а при высушивании наблюдается их усадка, в большей степени выраженная на стороне плёнки, контактировавшей с воздухом, из-за более высокой концентрации полимера в её составе. Другая важная роль полимера в формировании плёнки – связывание частиц гидратированного карбоната никеля.

Аналогичным способом, с использованием представлений о межфазной биоминерализации и продуктов разложения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве газообразных реагентов в 2017 г. А.S. Schenk и соавторы синтезировали Co(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> тубулярные структуры [198] в присутствии вируса табачной мозаики (BTM) в качестве универсального темплата (**Рисунок 1.18** А). ВТМ выбрали в качестве матрицы, поскольку он имеет стержнеобразную морфологию (Рисунок 1.18 Б), жесткую супрамолекулярную структуру и устойчив в широком диапазоне pH.



Рисунок 1.17 – (А) – СЭМ изображение частично скрученных фрагментов плёнки гидратированного карбоната никеля, содержащей ПЭГ-ПЭИ-(СН<sub>2</sub>-(СН-ОН)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO-NHNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. (Б) – Схематичное изображение формирования скручивающейся плёнки с участием полимерных ПАВ: 1) самосборка полимера на границе раздела воздух-раствор; 2) образование наночастиц на границе раздела воздух-раствор и их агрегация с появлением связанных участков; 3) агрегация нескольких участков пленки; 4)
скручивание отдельных участков после того, как первоначально сформированная плёнка раскололась в результате частичной сушки. Градиент от серого к черному в 3) и 4) отражает уменьшение концентрации полимера в пленке по направлению к фазе раствора. Перепечатано из [197] с разрешения. Соругight (2010) American Chemical

Society

Основной карбонат кобальта осаждали при воздействии на 0,1 М раствор CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O парами NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>, выделяющимися при медленном разложении твердого карбоната аммония. Как следует из Рисунка 1.18 А, в процессе взаимодействия наблюдалось не только образование плёнки на границе раздела раствор-газ, но и выпадение твердой фазы в виде бледно-розового осадка на дно сосуда. Объёмный осадок экстрагировали центрифугированием, промывали водой и этанолом. Методами оптической и СЭМ микроскопии было подтверждено (Рисунок 1.18 В, Г) наличие в осадке полых тубулярных структур, морфология которых, вероятно, определена морфологией

использованного темплата. В результате термообработки при 400°С такие тубулярные структуры основного карбоната кобальта могут быть конвертированы в Со<sub>3</sub>O<sub>4</sub> микротрубки с кристаллической структурой шпинели.



Рисунок 1.18 – Синтез микротрубок Co(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> по методу газ-жидкость диффузии: (A) – Изображение процесса синтеза; (Б) – Схематичное представление размерности вируса табачной мозаики; (В) – Изображение ассоциированных комплексов Co<sup>2+</sup>/BTM в растворе 0,1 M CoCl<sub>2</sub>, содержащем 0,1 г/л BTM, полученное методом оптической микроскопии; (Г) – СЭМ изображения микротубулярных структур Co(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>. Перепечатано из [198] с разрешения. Copyright (2017) Royal Society of Chemistry

На основании проведенного анализа литературы в области синтеза неорганических соединений с участием реакций на границе раздела раствор-газ можно констатировать, что подавляющее число работ по этой тематике основаны на формировании слоя Ленгмюра и его дальнейшем использовании в качестве «мягкой» темплатной матрицы для осаждения продуктов реакций, протекающих на границе раздела водный растворплёнка амфифильного соединения либо между компонентами раствора, либо между сформированной плёнкой и газообразными реагентами. Круг последних ограничен CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>2</sub>O. Работ, в которых описан синтез «чистых» неорганических соединений, крайне мало, и нельзя выделить отдельные научные группы, которые бы планомерно развивали данную тематику.

## 1.4 Получение микротрубок неорганических, полимерных и гибридных соединений в результате «сворачивания» планарного слоя: экспериментальные примеры, проблемы и перспективы

Материалы с тубулярной морфологией широко используются в современных электромеханических системах, В которых необходимо обеспечить наличие определенных функциональных свойств в сочетании с особенной геометрией, таких как реактивные микродвигатели, сверхкомпактные скручивающиеся микроэлементы, трубки для микрофлюидики, транспортировки топлива, теплообмена или генерации газа [199-201]. В биологии «сто миль» микротрубок (вены, артерии, капилляры) выполняют транспортировку питательных веществ и продуктов обмена, обеспечивая все жизненно необходимые функции человеческого организма. В последнее десятилетие большое внимание привлекли трубки с микро- и наноразмерными геометрическими параметрами [1, 202, 203], свойства которых не только могут быть изучены, но и находят применение [204-206]. Однако с помощью обычных механических методов микрообработки невозможно производить трубки с ультратонкими стенками и диаметром менее одного миллиметра. С другой стороны, технологии микроэлектроники, которые позволяют успешно выращивать планарные покрытия, не могут быть легко адаптированы для формирования более сложных трёхмерных микроструктур. Таким образом разработка новых способов изготовления трёхмерных микротубулярных структур с изменяемым диаметром, регулируемой толщиной стенки и отношением диаметр/длина является чрезвычайно востребованной задачей.

К настоящему времени предложено большое число методов для получения микротрубок, часть из которых проиллюстрирована изображениями на **Рисунке 1.19**. Так, в растворе в «мягких» условиях синтеза можно осуществить самосборку (Рисунок 1.19 А) амфифильных молекул [207], биоматериалов, таких как АДФ-рибоза, например, и получение белковых трубок [208], или сборку кристаллов полиоксометаллатов в растворе с формированием микротрубок [209] в присутствии органических катионов [210] или красителей [211]. Синтез тубулярных структур с использованием «мягкого» темплата в растворе (Рисунок 1.19 Б) может быть проведен при комнатной температуре (микротрубки полианилина на дендритных структурах метилоранжа [212], ZnO микротрубки на движущихся пузырьках газа [213]) или в гидротермальных условиях

(ZnO при участии ЦТАБ [214], CoS в присутствии ЦТАБ и ПЭИ [215], NaYF4 на коллоидных сферических частицах Y(OH)CO<sub>3</sub> [216]). Другая группа методов синтеза на поверхности жесткого темплата довольно многочисленна: во-первых, она включает в себя использование всевозможных одномерных материалов с последующим их растворением (Рисунок 1.19 В): полимерных [217, 218] и природных [219-221] волокон, а также стекловолокна [222].



Рисунок 1.19 – Основные методы получения микротрубок в условиях «мягкой» химии

Ко второй группе темплатных методов синтеза тубулярных структур можно отнести подходы, использующие свойства жёстких темплатных матриц, таких как стеклянный капилляр при получении микротрубок на основе хитозана [223] или полимеров [224]. Многочисленны варианты темплатного синтеза с использованием жестких пористых подложек (Рисунок 1.19 Г), таких как макропористый кремний [225] или анодированный алюминий [226]. При этом различные методики осаждения материалов внутри пор матрицы могут быть использованы, например, осаждение из растворов [227], пропитка и золь-гель трансформация [228], послойный синтез полиэлектролитов [229], пропитка из расплава [230], in situ полимеризация внутри пор [231, 232], электроосаждение [233, 234], химическое осаждение из газовой фазы [235], вакуумная инфильтрация и высокотемпературная кристаллизация [236].

С помощью методов химического многостадийного дизайна можно осуществить, например, прецизионное вытравливание каналов в одноразмерных структурах [237], использование эффекта Киркендаля (Рисунок 1.19 Д) при температурной обработке [238, 239], химическую трансформацию (Рисунок 1.19 Е), которая может наблюдаться при обычных или повышенных температурах воздействием газообразного реагента или обработкой в растворе [240, 241] и др. С использованием современного оборудования можно реализовать инженерный подход к задаче и осуществить 3D печать микроструктур металлов со 100-нм разрешением [242].

Методы получения многостенных микротрубок с морфологией свитков (Рисунок 1.19 Ж) по технологии сворачивания (скручивания) планарного слоя (Rolled-up technology) следует рассмотреть подробнее.

Природным аналогом материалов с морфологией свитков является галлуазит – алюмосиликат Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, химический состав которого может несколько варьироваться. Частицы галлуазита обладают различной морфологией, но самой распространенной является удлиненная трубочка-свиток с внешним диаметром около 50 нм, внутренним диаметром 15 нм и длиной до 2 мкм. Нанотрубки галлуазита обладают антимикробными свойствами, а морфология полой трубки позволяет рассматривать его как перспективный «умный» биосовместимый материал [243]: контейнер для иммобилизации различных веществ [244], адресной доставки лекарства [245] или обеспечения его пролонгированного действия [11]. Галлуазит – природный слоистый материал, который может сворачиваться в свиток в результате процессов в земной коре.

В лаборатории воспроизвести процесс сворачивания слоистых материалов возможно в гидротермальных условиях. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе научная группа под руководством чл.-корр. РАН В.В. Гусарова занимается исследованием процесса формирования микротрубок в гидротермальных условиях синтеза более 10 лет. Им удалось синтезировать нанотубулярные гидросиликаты магния Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [12], (Mg,Al)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [246], (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [247], изучить влияние составов гидросиликатов на процесс сворачивания слоя [248, 249], разработать модели формирования наносвитков из двумерных структур [13, 250, 251]. В работе [252] определены основные факторы, определяющие возможность сворачивания слоистого

материала: рассогласование кристаллических решеток в бислое, различие в поверхностной энергии двух поверхностей бислоя, взаимодействие между слоями или его компонентами. К сожалению, большинство известных материалов не обладают слоистой кристаллической структурой, на основе которой возможно создавать тубулярные микросвитки. Искусственная инженерия подобных материалов – архиважная задача, которую пытаются решить в самых современных лабораториях в течение последних 20 лет.

Эпоха изучения сворачивающихся напряженных плёнок началась с публикаций Принца, В.Я. чл.-корр. PAH впервые реализовавшего процесс синтеза гетероэпитаксиальных слоёв, самопроизвольно скручивающихся при снятии с подложки в полупроводниковые микротрубки [14]. Предложенный метод продемонстрирован на предварительном синтезе планарных гетероструктур InAs/GaAs на поверхности твердой подложки методом молекулярно-лучевой эпитаксии (Molecular Beam Expitaxy, MBE). После селективного травления «жертвенного» слоя AlAs в HF, межатомные силы в бислое действуют направленно, чтобы увеличить межатомную дистанцию в сжатом InAs слое и уменьшить поверхностное натяжение в напряжённом GaAs слое (Рисунок 1.20). Упругие силы  $F_1$  и  $F_2$  направлены противоположно, и их действие приводит к ненулевому моменту сил М, который стремится изогнуть бислой. Под действием этого момента изначально плоский бислой сворачивается в свиток. Свернутые слои слипаются, образуя идеально склеенную стенку трубки. Диаметр трубки D может быть рассчитан и точно установлен в диапазоне от 4 нм до 4 мкм, в зависимости от величины рассогласования параметров кристаллических решеток полупроводников, образующих бислой. Позднее данной методике были синтезированы гибридные микротрубки SiGe/Si/Cr, по SiGe/Si/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [253, 254] и показано, что диаметр микротрубок также зависит от толщины слоя и значения напряженности в начальной планарной структуре.

Перспективы использования предложенного В. Принцем подхода были высоко оценены в Институте Физики твердого тела им. М. Планка (Германия), где в 2001 г. в научной группе под руководством Oliver G. Schmidt получили сворачиванием микросвитки на основе SiGe [255], и работы по этой тематике активно ведутся по настоящее время. Подробнее о разработках в области микротубулярных структур, синтезированных по технологии сворачивания планарной плёнки (бислоя) можно

62

прочитать в последних обзорах [19, 256, 257] представителей данного научного коллектива авторов.



**Рисунок 1.20** – Схема сворачивания напряженного полупроводникового бислоя в результате травления «жертвенного» подслоя. Перепечатано из [14] с разрешения. Copyright (2000) Elsevier

В 2005 г. В. Лучников осуществил скручивание бислоя полимера [258]. Для этого из раствора в хлороформе на поверхности монокристаллического кремния с естественным слоем оксида кремния был осаждён поли(4-винилпиридин), осуществлена его сшивка парами дийодбутана и вторым слоем был осажден полистирол (ПС). Толщина слоёв контролировалась концентрациями полимеров в растворах. После этого, полимерный бислой был разрезан иглой или лезвием на равные полосы, и подложка со слоем полимера была помещена в 0,01 М раствор НF для снятия слоя полимера с поверхности кремния растворением «жертвенного» SiO<sub>2</sub> и формирования полимерных бислойных микротрубок по технологии сворачивания (**Рисунок 1.21**). Движущей силой 2D-3D трансформации бислойных полимеров является различие в набухании слоёв, а диаметр образующихся микротрубок определяется разницей данных характеристик полимеров.

К настоящему времени по технологии сворачивания планарного бислоя фактически создан новый класс материалов с уникальными квантовыми, химическими, электронными и оптическими свойствами [17, 259]. Многочисленные развивающиеся схемы литографии [260-262] и травления [263] способствуют избирательному удалению жертвенного слоя. Зная толщину бислоя, деформацию между слоями, коэффициенты Пуассона, можно хорошо аппроксимировать диаметр гетероэпитаксиальных трубок и при снятии напряжения сворачиванием бислоя формировать массивы нано- и микротрубок с четко определенными геометрическими параметрами [264].



Рисунок 1.21 – Изготовление полимерных микротрубок со структурированной внутренней поверхностью: (А) – Формирование отпечатка использованием ПДМС штампа. На вставке приведена схема строения синтезированной многослойной структуры: І) подложка монокристаллического кремния; II) жертвенный слой диоксида кремния; III, IV) полимерный или композитный бислой. (Б) – Литографическое разрезание бислоя, например, острой иглой. На вставке: фрагмент рисунка, полученного с помощью микропечати в верхней части бислоя. (В) – Формирование микротрубок путем самопроизвольного сворачивания из-за набухания нижнего компонента бислоя. Перепечатано из [258] с разрешения. Соругіght (2005) Wiley Materials

Среди полупроводниковых микротрубок, с которых началась эра 3D тубулярных материалов, наибольшее значение имеют микротрубки кремния и германия из-за большого потенциала их применения [265]. Трубки Si могут быть получены сворачиванием тонкопленочной однокомпонентной напряженной плёнки, если достигается рассогласование параметров кристаллических решеток плёнки с жертвенным слоем [266]. Диаметр микротрубок SiGe, может регулироваться в диапазоне от 1 мкм до 4 мкм содержанием Ge в составе SiGe слоя [267]. Остаток деформации растяжения в Ge/Cr трубках был установлен с помощью Рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [268]. Остаточное напряжение может также возникнуть во время осаждения материалов из-за температурных градиентов, рассогласования решетки, дислокаций и других дефектов кристаллической структуры.

Развитие технологии сворачивания с использованием полимерной плёнки существенно расширило круг соединений, которые можно синтезировать с помощью такого способа. В первую очередь это обусловлено большим количеством методов, которые могут быть использованы для осаждения материала и удаления жертвенного слоя. Например, в совместной работе группы авторов, в том числе В. Лучникова и О. Schmidt, предложено вместо кислотного травления осуществлять трансформацию плёнок в микросвитки воздействием сфокусированного ионного луча (FIB) [269]. Гибридные органо-полупроводниковые тубулярные микроструктуры InGaAs/GaAs/гексадекантиол были синтезированы [270] в 2006 г. Уже к 2008 г. поликристаллические слои металлов, оксидов и полупроводников были получены на полимерных подложках с помощью электронно-лучевого напыления, и стартовало масштабное исследование свойств нового поколения материалов с тубулярной морфологией [271]. На Рисунке 1.22 представлены оптические фотографии микротрубок состава Pt, Pd/Fe/Pd, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ag. Позднее были синтезированы металлические микросвитки Au, Ti, Au/Ti [272]. В 2015 D. Капд показал возможность сворачивания плёнки ПДМС после УФ облучения её поверхности [273]. Процесс получения гибридных микротрубок на основе пористого углерода и полимеров был описан в [274], С/Fe/ПВП – в работе [275], хитозанполимерных пленок – в [276]. К настоящему моменту развиваемая технология расширена до получения бислойных плёнок, трансформирующихся не только в микротубулярные материалы, но и во всевозможные, само-собираемые по аналогии с методом оригами, 3D микроструктуры [277-280].



Рисунок 1.22 – а) Схема, иллюстрирующая процесс получения микротрубки с морфологией свитка по технологии скручивания напряженного слоя, синтезированного на полимере. Оптические фотографии микротрубок b) Pt, c) Pd/Fe/Pd, d) TiO<sub>2</sub>, e) ZnO, f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, g) SixNy, h) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ag. Перепечатано из [271] с разрешения. Copyright (2008) Wiley Materials

На основании представленного анализа литературы можно сделать вывод, что основными движущими силами процесса сворачивания напряжённых бислойных плёнок чаще всего являются кристаллохимические особенности таких структур: рассогласования кристаллических решёток, дислокации на границе раздела, различия в размерах зёрен. С другой стороны, различие в химическом составе плёнок обеспечивает разницу значений их физико-химических характеристик, таких как, коэффициенты упругости и/или термического расширения, способности к набуханию. Последний фактор под воздействием соответствующего стимула вызывает ответную деформацию двумерного материала, выражающуюся в трансформации в тубулярную полую 3D микроструктуру.

Нано- и микротрубки с морфологией свитков имеют высокие перспективы использования как в качестве компонентов, закрепленных на чипе, так и как важным самостоятельных смарт-единиц. Например, элементом микроэлектромеханической системы (МЭМС) может выступать свиток, содержащий Au/поли(пиррол), который может скручиваться и раскручиваться в зависимости от приложенного напряжения [281]. Микротрубки с морфологией свитков могут выступать обладающих в качестве элементов сенсоров, высокой чувствительностью К определенным газам и жидкостям. Так, динамичные микросвитки были использованы для детектирования водорода [282] при их скручивании и раскручивании. У трубок Ti/Cr/Mg при уменьшении тонкого слоя Mg в воде наблюдается уменьшение диаметра, развёртывание сворачивание [283]. Механически И повторное обратимые термочувствительные микрозажимы были использованы для инкапсуляции живых клеток [284]. Повышенная фотокаталитическая генерация газообразного водорода была продемонстрирована с использованием g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> трубок, которые содержат различные активные центры восстановления протонов и переноса электронов [285]. Магнитные микротрубки и спирали могут найти применение в полевых датчиках на основе магнитного импеданса [286]. Кроме этого, микротрубки, интегрированные на чипе, играют роль новых электронных компонентов, таких как суперконденсаторы для накопления энергии [287], жидкостные транзисторы [288] и индукторы [289]. Более того, незакрепленные на чипе микротрубки могут действовать как микросистема, трансформирующая энергию химических превращений в механическую энергию. Так трубки, содержащие внутренний каталитический слой, например Pt или Ag, могут

66

высокоэффективные тубулярные нано- или микромоторы [290]. работать как Микромоторы приводятся в действие каталитическими реакциями, и тонкий внутренний слой катализатора не расходуется во время реакции и механического движения [291]. Оказалось [292], что для запуска микродвигателя необходима в три раза меньшая концентрация топлива, чем для автономного каталитического насоса с сантиметровой размерностью. В результате были продемонстрированы самоходные каталитические микромоторы, приводимые в действие индуцированием микропузырьков. Такие тубулярные микромоторы могут эффективно преодолевать высокую вязкость жидкостей и обеспечивать диффузию. В работе [293] была продемонстрирована способность микросвитков самоходно двигаться по поверхности раствора H2O2 при участии пузырьков кислорода. Большое число работ посвящено изучению распространения электромагнитных волн в тубулярных полых структурах и использованию этого явления для создания на основе микротрубок оптических микрорезонаторов, которые будут использоваться при производстве высокочувствительных химических датчиков [294-297]. Самоскручивающиеся свитки находят применение как функциональные элементы в микрофлюидике, микробиологии и системах адресной доставки [298, 299], очистки воды [300], транспортировки микрообъектов, в том числе под управлением магнитным полем [301] или светом [302].

На основании обзора литературы, приведенного в параграфе 1.3, можно сделать вывод, что микротрубки с морфологией свитков являются весьма востребованными для применения в качестве компонентов современных электронных и механических устройств, в медицине и биотехнологиях, для создания интеллектуальных материалов, выполняющих запрограммированную работу при определенном условии или в заданном месте пространства. Возможность получения микротрубок с помощью доступных методик, позволяющих масштабное производство, ограничена узким кругом составов материалов, имеющих слоистую кристаллическую структуру. Остальные известные получения микротубулярных материалов В результате метолы сворачивания синтезированных напряжённых плёнок являются многостадийными, высокотехнологичными и недешёвыми. Главная проблема подобного синтеза – ограничения в его масштабировании, возможность получения сравнительно малого количества микротрубок.

На основе приведенного в Главе 1 анализа литературы можно сделать следующий основной вывод: изучение реакций вблизи планарной границы раздела фаз между реагентами в различных агрегатных состояниях является актуальным как для получения новых фундаментальных знаний об особенностях химического взаимодействия и кристаллизации на границе раздела раствор-газ, так и для разработки относительно простых методов препаративной химии твёрдого тела, востребованных для создания нового поколения перспективных твердофазных наноматериалов, в том числе с тубулярной морфологией микросвитков.

### ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# 2.1 Разработка методики синтеза твердофазных соединений с участием химических реакций на границе раздела водный раствор соли-газообразный реагент

#### 2.1.1 Реактивы и материалы

Для осуществления синтеза на поверхности жидкости в результате реакции с газообразным реагентом использовались водные растворы следующих реактивов: 15 масс.% водные растворы TiOSO4 («х.ч.», Вектон), TiCl<sub>3</sub> («х.ч.», Ленреактив); Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> («ч.», Ленреактив) и солей Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O («х.ч.», Вектон), MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O («х.ч.», Bektoh), MnSO<sub>4</sub> («x.ч.», Bektoh), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O («x.ч.», Bektoh), FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O («х.ч.», Peaxим), FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O («х.ч.», Beктон), Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> («ч.», Ленреактив), CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), Со(СН<sub>3</sub>СОО)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(«х.ч.», Вектон),  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ («ч.», Ленреактив), Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O («ч.», Ленреактив), RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O («ч.», Аурат), PdCl<sub>2</sub> («ч.», Аурат), AgNO<sub>3</sub> («х.ч.», Бергуз), AgCH<sub>3</sub>COO («х.ч.», Динц), Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O («х.ч.», Вектон), SnF<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), SnCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O («х.ч.», Реактив); Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O («ч.», Вектон), H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O («ч.», Аурат), HAuCl<sub>4</sub> («х.ч.», Аурат), Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O («х.ч.», Вектон) без дополнительной очистки; растворы Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и ScCl<sub>3</sub> приготовлены растворением навески Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («ос.ч.») в стехиометрическом количестве соответствующей концентрированной кислоты и разбавлением до необходимой концентрации раствора деионизованной водой; BiOClO<sub>4</sub> синтезирован растворением навески Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («ч.», Beктон) в стехиометрическом количестве конц. HClO<sub>4</sub> («имп.», Ленреактив) и последующей перекристаллизацией из раствора HClO<sub>4</sub>. В качестве комплексообразователей и добавок, стабилизирующих состояние ионов в водном растворе или смещающих его pH, в некоторых растворах (такие отдельные случаи использования добавок обязательно поясняются в тексте) использовали аскорбиновую кислоту (АК, «ч.», ООО Тульская фармацевтическая фабрика), лимонную кислоту C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (ЛК, «ч.», Ленреактив), NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O («х.ч.», Вектон). Водные растворы готовили с использованием деионизованной воды с сопротивлением не ниже 18 МΩ/см растворением расчётной навески соли и дальнейшим выдерживанием раствора в течение 30-60 минут для установления равновесия. Для приготовления аммиаката серебра в раствор нитрата серебра добавляли 1 каплю 1М раствора КОН («ч.д.а.», Ленреактив) и далее по каплям прибавляли раствор аммиака («ос.ч.», Ленреактив) до полного растворения осадка Ag<sub>2</sub>O и получения прозрачного раствора аммиаката серебра. В качестве промывной жидкости использованиую воду.

Концентрации водных растворов солей варьировалась от 0,001 М до 0,1 М.

В качестве источников газообразных реагентов использовали 25% водный NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O («ч.д.а.», Ленреактив), 45 масс % HF («х.ч.», Вектон), 38 масс. % водный раствор HCl («х.ч.», Вектон) и 48 масс. % водный раствор HBr («х.ч.», Ленреактив), конц. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O («имп.», Ленреактив). Газообразный H<sub>2</sub>S получали по методике [303], по каплям прибавляя разбавленную до 10 масс. % HCl к 5 мл концентрированного (0,5 г/мл) раствора Na<sub>2</sub>S («ч.д.а.», Вектон). Озон вырабатывался импульсным генератором барьерного типа OZ-1 M с выходом озона 1 г/ч.

В качестве подложек при синтезе использовались пластины монокристаллического кремния КФК, плавленого кварца марки КУ и предметного стекла 26х76х2 мм, подготовленные по стандартным методикам. Для удаления органических загрязнений подложки обрабатывали ацетоном и высушивали на воздухе. Для создания окисленной гидрофильной поверхности пластины кремния обрабатывали в смеси «пиранья»: конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> («х.ч.», Вектон) / конц. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Экстра, Вектон) в соотношении 3:1, в течение 15 минут. После травления пластины многократно промывались дистиллированной водой. Пластины плавленого кварца выдерживали в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 1 минуты, многократно промывали дистиллированной водой, выдерживали в разбавленном растворе КОН с pH=9 в течение 3 минут, после чего многократно промывали дистиллированной водой.

## 2.1.2 Синтез твердофазных соединений на поверхности водных растворов солей металлов в результате взаимодействия с газообразными реагентами

Для проведения химических реакций на границе раздела раствор-газ, по 4 мл раствора соли в деионизованной воде наливали в плоские ёмкости с площадью поверхности 6 см<sup>2</sup> и высотой столба жидкости 7 мм, помещали в реактор для синтеза и обрабатывали газообразным реагентом. Использовали несколько реакторов различных типов. Синтез фторидов в результате взаимодействия с газообразным HF осуществлялся в стационарных условиях в тефлоновом реакторе закрытого типа объемом 50 мл. Взаимодействие с O<sub>3</sub> и, в отдельных случаях, с NH<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> осуществлялось в реакторе проточного типа. Смесь воздуха с газообразным реагентом подавалась в реактор со скоростью 25 мл/мин. Во всех остальных случаях синтез проводился в закрытом стеклянном реакторе объемом 50 мл. В стационарном режиме ёмкость с раствором реагента помещалась в реактор вблизи ёмкости с водным раствором – источником газообразного реагента и выдерживалась в неподвижности для формирования плёнки на поверхности раствора в результате взаимодействия с газообразным реагентом. Длительность синтеза, в зависимости от его задач и кинетики процесса формирования пленки, составляла от 5 секунд до 20 часов. После синтеза сформированную плёнку переносили на поверхность дистиллированной воды в ёмкости объемом 0,5 л и выдерживали в течение 20 минут для удаления избытка раствора реагента. Процедуру отмывки проводили дважды. Затем осуществляли перенос плёнки на поверхность монокристаллической пластины кремния или плавленого кварца и высушивали. При синтезе большинства плёнок высушивание осуществлялось при комнатной температуре на воздухе, для получения микротрубок диоксида марганца высушивание проводилось на нагретой до 60°С керамической пластине, для получения спиралей оксида железа керамическую пластину нагревали до 130°С.

Типовая схема получения материалов в результате синтеза на поверхности раствора представлена на **Рисунке 2.1**.

# 2.2 Методики синтеза тернарных соединений и композитов на границе раздела раствор-газ

### 2.2.1 Синтез тернарных соединений на поверхности раствора смеси солей

Для синтеза тернарных соединений по общей схеме, представленной на Рисунке 2.1, в качестве жидкофазного реагента использовали смесевой водный раствор, содержащий катионы различных металлов, не взаимодействующие между собой в условиях равновесного раствора. Как правило, анионный состав растворов был представлен анионами одного вида. На начальном этапе проводилось исследование влияния концентрации компонентов раствора на содержание элемента-допанта в синтезированной плёнке. В качестве модельных систем были изучены реакции взаимодействия на поверхности растворов  $Mn(CH_3COO)_2/Cu(CH_3COO)_2$  с озоном, растворов  $MnCl_2/FeCl_3$  с аммиаком, растворов  $La(NO_3)_3/Eu(NO_3)_3$ ,  $LaCl_3/SrCl_2$  и  $LaCl_3/ScCl_3 - c$  фтороводородом.



Рисунок 2.1 – Схема синтеза соединений с морфологией планарных плёнок и микросвитков в результате межфазной реакции на границе раздела водный растворгазообразный реагент

## 2.2.2 Получение композитных материалов на поверхности растворов солей лантана при взаимодействии со смесью газообразных реагентов

Для получения композитных плёнок на поверхности водного раствора LaCl<sub>3</sub> в качестве газообразного реагента использовалась газо-воздушная смесь, содержащая SiF<sub>4</sub> и HF. Фтористый кремний можно получить в газовой фазе над раствором H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с концентрацией выше 13%. Для части экспериментов использовали водный 32%-ный раствор H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, приготовленный по методике [303] действием раствора 40%-ной HF («ос.ч.») на навеску аэросила SiO<sub>2</sub> марки A-175. Плотность полученного раствора составляла 1,305 г/мл. Давление паров SiF<sub>4</sub> над раствором с концентрацией 37% при комнатной температуре равно 0,093 мм рт. ст. [304]. Кроме отмеченных молекул в составе газовой фазы присутствуют также молекулы H<sub>2</sub>O и HF, причем с повышением концентрации H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> мольное отношение SiF<sub>4</sub> и HF в газовой фазе возрастает. В дальнейшем опыты были повторены с использованием коммерческого реагента H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> («х.ч.», Вектон). Синтез выполняли в проточной установке, которая состояла из
микрокомпрессора с барботером, подающего газообразный реагент в химический реактор объемом 40 см<sup>3</sup>. Все детали установки были выполнены из тефлона. Внутри реактора находилась ёмкость, содержащая раствор LaCl<sub>3</sub> объемом 3 мл и площадью поверхности 4 см<sup>2</sup>. Продолжительность обработки составляла 40 минут.

# 2.2.3 Получение композитных материалов на поверхности растворов солей железа в результате взаимодействия с газообразным аммиаком и дальнейшей обработки по методу ионного наслаивания (ИН)

В качестве модельного объекта для получения композитных материалов с использованием последовательности межфазных реакций и реакций ИН были выбраны микротрубки FeOOH, формирующиеся в результате взаимодействия поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) с газообразным NH<sub>3</sub>. Синтез плёнки проводился на поверхности 0,025 М раствора в течение 20 минут взаимодействия с аммиаком, далее плёнка отмывалась дважды на поверхности дистиллированной воды в течение 20 минут. После этого для осуществления синтеза наночастиц по методике ИН плёнка переносилась последовательно по определенной схеме на поверхности растворов реагентов и промывных жидкостей. В качестве реагентов выступали 0,005 М раствор Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и 0,005 М водный раствор N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, удаление избытка реагентов и осуществлялось выдерживанием плёнки продуктов реакций на поверхности дистиллированной воды. Один цикл ИН представлял следующую последовательность обработок: 1) Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, 2) дистиллированная вода (дважды), 3) N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 4) дистиллированная вода (дважды). Обработки 1)-4) плёнки на поверхности каждого реагента осуществлялись в течение 10 минут. Были синтезированы образцы в результате выполнения 1-3 циклов ИН. После заключительного этапа отмывки плёнка переносилась на поверхность пластины монокристаллического кремния и высушивалась при комнатной температуре, при этом наблюдалась трансформация плёнок в микротрубки. Иллюстрация последовательности обработок при модифицировании состава нижней стороны плёнки, свободно лежащей на поверхности водного раствора, приведена на Рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема получения микротрубок гидроксида железа, модифицированных наночастицами серебра, в результате взаимодействия на границе раздела водный раствор соли железа-газообразный аммиак и последующих обработок по методу ИН

# 2.3 Методики исследования синтезированных твердофазных соединений и материалов

#### 2.3.1 Характеризация синтезированных соединений

соединений Морфология синтезированных была исследована методами оптической и электронной микроскопии. Для получения в режиме отражения оптических фотографий образцов на поверхности монокристаллического кремния использовались микроскоп Biolam производства ЛОМО, оснащенный цифровой камерой Almeria и оптический микроскоп Carl-Zeiss Axio Scope A1. Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовались сканирующие электронные микроскопы EVO-40EP, Supra VP-40, Auriga или Merlin (Zeiss). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронов на отдельных участках были проведены с помощью Zeiss Libra 200 FE просвечивающего электронного микроскопа. Исследования методом сканирующей ионной микроскопии (СИМ) были выполнены с помощью микроскопа Carl Zeiss Orion с использованием ионов гелия в качестве зонда.

Состав синтезированных образцов был изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с помощью СЭМ, оснащенного приставкой Oxford INCAx-act. Исследование состава поверхности проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического анализа (РФЭС, ЭСХА) на Thermo Scientific ESCALAB 250Xi X-ray спектрометре с использованием рентгеновской трубки с AlKa (1486,6 эВ) в качестве источника ионизирующего излучения. Регистрация спектров

с разрешением не хуже 0,5 эВ проводилась с использованием системы компенсации зарядов, при этом контрольная линия C1s электронов углерода, относящихся C-C связи, имела максимальную интенсивность энергии при 284,8 эВ.

Кристаллическая структура синтезированных материалов была определена методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex II (СиКа излучение, 30 кВ, 10 мА). Исследования методом терморентгенографии проводились на базе дифрактометра Rigaku Ultima IV в атмосфере неона при температурах до 700°С. Данные порошковой рентгеновской дифракции для определения структуры новой модификации ScF<sub>3</sub> были собраны с помощью дифрактометра Bruker D8 Discover, работающего в режиме линейной фокусировки с параллельным пучком в Первичный пучок кондиционировался с геометрии Дебая-Шеррера. помощью монохроматора Ge (220) с симметричным отражением, эффективность регистрации CuKa излучения с длиной волны λ=1,54056 Å составляла не менее 98%. Тонкостенный стеклянный капилляр с внутренним диаметром 0,3 мм (Hilgenberg, Германия) заполнялся синтезированным порошком и вращался в процессе сбора данных в диапазоне от 2-10 до 110 градусов. Специалистом ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные И.А. методы исследования» к.г.-м.н. Касаткиным рентгенограмма была проиндексирована, структура порошка решена с помощью процедуры прямой глобальной оптимизации и дополнительно уточнена до R<sub>wp</sub> = 0,094 с помощью программного обеспечения (ПО) Bruker Topas 5.0. Исследование коэффициента термического расширения (KTP) синтезированных соединений проводили с помощью исследовательского комплекса на базе Rigaku Ultima IV в диапазоне температур 25-500°С в вакууме и от -180°С до 500°С в атмосфере азота.

ИК-Фурье спектры пропускания пленок на поверхности кремния регистрировались на спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек») по дифференциальной методике по отношению к спектру пропускания чистой пластины кремния без исследуемой плёнки. Измерения проводились в диапазоне от 3800 см-1 до 400 см<sup>-1</sup>, число сканирований составляло 40. ИК-Фурье спектры диффузного отражения (ДО) порошкообразных образцов регистрировались на спектрометре ФСМ 2201 с использованием специальной приставки ДО по отношению к алюминиевому зеркалу. Спектры ДО пленок на поверхности пластин плавленого кварца были зарегистрированы с помощью спектрального комплекса Perkin-Elmer «Лямбда-9», оснащенного приставкой ДО. Спектры КРС регистрировались с использованием LabRAM HR 800 спектрометра (Horiba Jobin Yvon) с He-Ne лазером мощностью 0,018 мВт в качестве источника возбуждения, время накопления сигнала составляло 600 с. Спектры КРС сульфида мышьяка были получены с помощью SINTERRA Рамановского спектрометра с твердотельным лазером с длиной волны  $\lambda$ =785 нм мощностью 1 мВ в качестве источника возбуждения при накоплении сигнала в течение 150 с.

Для исследования состояния железа в синтезированных Fe-содержащих образцах был использован метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Мёссбауэровские спектры образцов были измерены на спектрометре Wissel (Германия) в абсорбционной геометрии в режиме постоянного ускорения. Измерения проводились с источником 57Co/Rh при комнатной температуре. Значения изомерных сдвигов приведены относительно α-Fe. Обработка спектра осуществлена подгонкой лоренцевых линий методом Левенберга-Марквардта.

Удельную поверхность порошков рассчитывали по низкотемпературной адсорбции аргона на основе метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов был выполнен на термомикровесах Netzsch TG 209 F1 Libra с автосемплером в N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> атмосфере от комнатной температуры до 1000°C со скоростью нагрева 10°/мин. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) было проведено в автоматическом анализаторе термодесорбции и хемосорбции Мicromeritics AutoChem 2920 в газовой смеси 10% H<sub>2</sub> / 90% Ar со скоростью подачи смеси 50 мл/мин и скоростью нагрева 10°/мин.

#### 2.3.2 Измерение контактного угла смачивания плёнок

Для измерения углов смачивания поверхностей использовался гониометр Open Science, оснащенный цифровой камерой TOUPCAM. В качестве подложек для плёнок при измерении углов смачивания служили кремниевые пластины. Угол смачивания для чистой пластины кремния составлял  $57^{\circ}$ . 3 мкл деионизованной воды с помощью микродозатора Thermo Scientific Light наносили на поверхность образца с расстояния 2 мм. Для каждого образца было выполнено 5-7 измерений по поверхности, а затем среднее значение угла смачивания было рассчитано с использованием коэффициентов Стьюдента для доверительной вероятности p=0,95. Микрофотографии капель непосредственно после нанесения на образец были получены с помощью ПО ТорView при увеличении 10х, а

расчёт контактных углов выполнен с использованием специализированного ПО DropShape. Левые углы смачивания для всех исследуемых образцов оказались равны правым углам с точностью до второго знака.

### 2.3.3 Исследование магнитных свойств Fe-содержащих материалов

Магнитные свойства порошков с морфологией микротрубок или микроспиралей и плёнок на поверхности монокристаллического кремния были измерены с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7410 при комнатной температуре.

## 2.3.4 Исследование электрокаталитических свойств электродов на основе микроспиралей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции выделения водорода

Электрод для изучения электрокаталитических свойств был приготовлен следующим образом. Порошок микроспиралей был прокалён на воздухе при температуре 500°C в течение 0,5 часа для фазового перехода синтезированного аморфного материала в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Суспензия катализатора была получена путем смешивания 1,5 мг порошка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0,5 мл 0,5% раствора Нафиона в изопропиловом спирте и далее обработана в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Затем 0,05 мл полученной суспензии нанесли на поверхность никелевой фольги размером 5х5 мм и высушили на воздухе при комнатной температуре. Перед нанесением суспензии никелевая фольга была предварительно обработана в ацетоне под действием ультразвука в течение 30 минут, затем в 6М HCl в течение 15 минут, трижды промыта дистиллированной водой и высушена на воздухе в течение 30 минут при температуре.

Характеристики сфабрикованного таким образом электрода для реакции выделения водорода были измерены с использованием потенциостата Elins P-45X и трёхэлектродной ячейки. Хлорсеребряный электрод и платиновая фольга использовались, соответственно, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Потенциалы перенапряжения, полученные в данном исследовании, были откалиброваны для обратимого водородного электрода (*E*<sub>RHE</sub>) в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\rm RHE} = E^{\rm o}_{\rm Ag/AgCl} + 0,059 \cdot pH + E_{\rm Ag/AgCl} , \qquad (2.1)$$

где  $E^{o}_{Ag/AgCl}$  – стандартный потенциал для хлорсеребряного электрода, а  $E_{Ag/AgCl}$  – потенциал хлорсеребряного электрода, полученный при измерении. Все измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении в 0,1 М водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который использовался в качестве электролита.

Синтезированный электрод был изучен с помощью метода линейной вольтамперометрии как материал для катализаторов реакции выделения водорода в кислой среде. Значение перенапряжения было определено из поляризационных кривых, полученных при линейной развертке потенциала со скоростью развертки 5 мВ/с для различных плотностей тока.

## 2.3.5 Исследование электрохимических свойств электродов на основе плёнок MnO<sub>2</sub> в качестве сенсоров на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Для исследования электрохимических свойств были приготовлены планарные электроды на поверхности ITO с использованием Нафиона по схеме, представленной на Рисунке 2.3. На первом этапе на поверхности раствора смеси ацетатов марганца, меди и натрия в результате 10-минутной обработки в потоке озона со скоростью 10 мл/мин Затем eë формировали плёнку оксида. дважды отмывали на поверхности дистиллированной воды в течение 20 минут и переносили на поверхность стеклянной подложки со слоем ITO и высушивали на воздухе в течение 1 часа. Далее для повышения механической прочности электрода сенсора и адгезии плёнки к подложке наносили на поверхность электрода 1 каплю 7,5 % раствора Нафиона в изопропиловом спирте, сушили в течение 1 часа при комнатной температуре на воздухе, а затем в течение 0,5 часа – при температуре 60°С. Для того, чтобы оценить влияние допирования материала электрода ионами меди, электрохимические свойства синтезированного электрода состава Нафион/Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/ITO сравнивались c электрохимическими свойствами недопированного Нафион/MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O/ITO, планарного электрода состава не содержащего  $Cu^{2+}$ .

Исследование электрохимических свойств электродов с синтезированными оксидными плёнками было проведено методом циклической вольтамперометрии с использованием трёхэлектродной ячейки. Вольтамперограммы были записаны на P-30SM (Elins) потенциостате в диапазоне от -750 до 1200 мВ при скорости развертки 50 мВ/с в 0,1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> («х.ч.», Вектон) с pH=7. Перед проведением электрохимических

измерений фоновый раствор в электрохимической ячейке в течение 20 мин продували потоком аргона. Объём электрохимической ячейки составлял 15 мл, в качестве электрода сравнения выступал Ag/AgCl ( $E = 0,203 \pm 0,001$  В), вспомогательным электродом служила Pt проволока. Геометрическая площадь поверхности планарного рабочего электрода составляла 0,13 см<sup>2</sup>. Все водные растворы аналита были приготовлены непосредственно перед проведением экспериментов разбавлением 11,6 М раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> («Экстра», Вектон).



Рисунок 2.3 – Схема синтеза планарного электрода с электроактивной плёнкой Си<sub>х</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности ITO [55]

# 2.3.6 Исследование фотолюминесценции плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> на поверхности монокристаллического кремния

Спектры фотолюминесценции получали в Ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с ксеноновой лампой мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Щели для возбуждения и излучения были установлены на 5 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 2.3.7 Исследование подвижности ионов фтора в материалах со структурой тисонита методами ЯМР спектроскопии

Исследования с использованием методов твердотельной спектроскопии ядерномагнитного резонанса (ЯМР) были выполнены в научной группе Prof. Dr. Michael Vogel в Институте Физики конденсированного состояния Технического Университета г. Дармштадта (Technische Universität Darmstadt, Institut für Physik Kondensierter Materie) и отражены в совместных публикациях [41, 43, 57, 62, 63]. Были использованы различные методики ЯМР спектроскопии:

Вращение под магическим углом (Magic Angle Spinning – MAS)

ЯМР спектры с высоким разрешением <sup>19</sup>F были получены с использованием зонда BRUKER 70 кГц MAS с ротором 1,3 мм при <sup>19</sup>F частоте Лармора  $v_L = 565$  МГц (<sup>1</sup>H частота Лармора  $v_L = 600$  МГц). Спектры MAS были записаны при частоте вращения 50 кГц. Для выделения и исключения боковых полос вращения спектры регистрировались дополнительно на частотах 30 и 40 кГц. Все спектры записаны при комнатной температуре. Химические сдвиги <sup>19</sup>F были соотнесены с CFCl<sub>3</sub> ( $\delta = 0,0$  ppm).

Спектроскопия ЯМР с градиентом магнитного поля (Static Field Gradient – SFG)

Позволяет оценить содержание протонов относительно ядер фтора, измеряя интенсивности <sup>1</sup>Н и <sup>19</sup>F в одинаковых условиях. ЯМР анализ содержания воды проводился с использованием специально разработанного ЯМР магнита для создания большой неоднородности поля, которая достигалась антипараллельным расположением катушек сверхпроводящего поля [305].

### Диффузиометрия

Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов фтора была оценена с помошью диффузиометрии в широком температурном диапазоне, до 875 К. Для измерений использовалась последовательность из трех импульсов стимулированного эха, что обеспечивает ЯМР эхо с амплитудой *S*. Разложение *S* в основном определяется явлениями спиновой релаксации и диффузией:

$$S(t_{p}, t_{m}, g) = S_{0} \cdot \exp\left[\left(\gamma g t_{e}\right)^{2} \cdot \left(\frac{2}{3} t_{e} + t_{m}\right) \cdot D\right] \cdot \exp\left(\frac{-t_{m}}{T_{1}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-2t_{e}}{T_{2}}\right) , \qquad (2.3)$$

где D – коэффициент диффузии,  $t_m$  – время сохранения намагниченности,  $t_e$  – время эволюции между изменениями фаз после первого и третьего импульсов,  $T_1$  и  $T_2$  – время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, соответственно,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение <sup>19</sup>F ядер, g – градиент магнитного поля. Максимальный градиент поля составлял g = 180 Тл/м. Температура при измерениях задавалась с точностью до 5 К.

## 2.3.8 Исследование эффекта усиления сигнала КРС плёнками Ад

При исследовании эффекта усиления КРС каплю (10 мкл) спиртового раствора красителя родамин (R6G) с концентрациями от 10<sup>-1</sup> М до 10<sup>-7</sup> М наносили на поверхности

чистых стеклянных подложек и подложек с плёнками серебра, синтезированными на границе раздела водный раствор соли серебра – газообразный N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Плёнки серебра переносились на поверхности стеклянных подложек с помощью различных методик. Если подложка подводилась под плёнку на поверхности воды и поднималась вверх, то сторона, контактировавшая с воздухом, оказывалась сверху, внешней поверхностью покрытия. Если подложку подносили к синтезированной плёнке по методике Шеффера горизонтально сверху, то после переноса и высушивания на подложке сверху оказывалась поверхность плёнки, в процессе синтеза контактировавшая с раствором. Эффект усиления КРС был измерен на двух поверхностях плёнки, Р-Т (интерфейс Раствор – Твердое вещество) и Т-Г (интерфейс Твердое вещество – Газообразный реагент). Измерения проводились в трех отдельных точках поверхности образца с помощью прибора LabRam при возбуждении лазером с длиной волны 489 нм, мощностью 500 мкВт. Время накопления составляло 2 секунды, количество повторений 2. Итоговая интенсивность сигналов рассчитывалась как среднее арифметическое интенсивностей сигналов в различных точках образца. Коэффициент усиления (EF) определялся по формуле

$$EF = \frac{I_{SERS}/_{C_{SERS}}}{I_{Raman}/_{C_{Raman}}} , \qquad (2.4)$$

где  $I_{SERS}$  и  $I_{Raman}$  это интенсивности сигналов от R6G, адсорбированного на поверхности подложек с Ag плёнкой и чистой, соответственно.  $C_{SERS}$  и  $C_{Raman}$  – соответствующие концентрации R6G в экспериментах. Наименьшая концентрация R6G, для которой удалось зафиксировать Рамановский сигнал при 610 см<sup>-1</sup> на стеклянной подложке без частиц серебра составила 10<sup>-2</sup> M ( $C_{Raman}$ ).  $I_{SERS}$  были измерены от двух поверхностей серебряных структур (Р-Т и Т-Г), синтезированных в течение 60 минут и перенесенных соответствующим способом на стеклянные подложки.

# ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДНЫЙ РАСТВОР СОЛИ-ГАЗООБРАЗНЫЙ РЕАГЕНТ

#### 3.1 Синтез сульфидов металлов

Реакции образования труднорастворимых сульфидов металлов на поверхности водных растворов их солей в результате взаимодействия с газообразным H<sub>2</sub>S были проведены с использованием в качестве реагентов растворимых в воде нитратов, ацетатов, хлоридов, фторидов катионов следующего ряда:  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ , Bi<sup>3+</sup>. Выбор данных катионов был обусловлен тем, что в результате взаимодействия с сероводородом отмеченных реагентов образуются труднорастворимые сульфиды металлов. При этом, как было установлено в процессе многочисленных экспериментов, для каждого из них можно найти условия, при которых синтезированный сульфид может быть получен в виде тонкой полупрозрачной плёнки характерного цвета, находящейся на границе раздела раствор-воздух. При выборе условий получения этих плёнок изменяли концентрацию растворов солей металлов в диапазоне 0,001-0,1 M, значения pH этих растворов, время обработки поверхности раствора газообразным реагентом и выбирали анионный состав для каждого из растворов солей.

После определения условий синтеза плёнки труднорастворимого сульфида металла на границе раздела раствор-воздух (реагент) была изучена возможность получения микротрубок данных соединений в результате «сворачивания» синтезированных плёнок в тубулярные структуры. Для этого было отработано несколько синтетических приёмов, основанных на создании своеобразного градиента свойств по толщине плёнок, определяемого, например, различной смачиваемостью поверхностей плёнки на границах раздела твёрдое тело-воздух и твёрдое тело-раствор. Для осуществления этих процессов удаляли промывкой избыток соли металла из раствора и затем действовали на поверхность полученной при синтезе плёнки органическим растворителем, как правило, этиловым спиртом или ацетоном. При смешивании растворителей, воды и этанола, например, наблюдалось образование турбулентных потоков, и для ряда соединений из плёнок формировались тубулярные структуры с морфологией микросвитков.

В результате экспериментально были найдены условия образования плёнок ряда неорганических сульфидов, которые при воздействии 2-3 капель этанола трансформировались в микросвитки. По данной методике удалось синтезировать ZnS, CoS, PbS, CuS, CdS, SnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> микросвитки, оптические фотографии которых представлены на **Рисунке 3.1**.



Рисунок 3.1 – Оптические фотографии микротрубок неорганических сульфидов, синтезированных на поверхности водных растворов солей соответствующих металлов в результате взаимодействия с газообразным H<sub>2</sub>S: ZnS (A); CoS (Б); PbS (В); CuS (Г); CdS (Д, Е); SnS (Ж); Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (З, И)

При синтезе микротрубок сульфида цинка использовали растворы ацетата цинка как с равновесным значением pH, так и задаваемым в диапазоне 3-6 добавлением соответствующего количества уксусной кислоты. СЭМ изображения микротрубки ZnS, синтезированной в оптимальных условиях представлено на **Рисунке 3.2.** А, Б. Как следует из анализа фотографий, микротрубки имеют длину до 0,5 мм и диаметр около 10-

20 мкм. Толщина стенок микротрубок составляет около 200 нм. При поиске условий синтеза микротрубок сульфида кобальта в качестве прекурсоров были апробированы растворы его хлорида, ацетата, аммиаката. Оказалось, что только при использовании раствора Со(СН<sub>3</sub>СОО)<sub>2</sub>/СН<sub>3</sub>СООН удается получить свитки длиной до 2 мм и диаметром около 400 мкм (Рисунок 3.1 Б). При взаимодействии газообразного H<sub>2</sub>S с поверхностью раствора ацетата свинца образуется плёнка темного (практически черного) гидрофобного PbS, которая после помещения в смесь воды и спирта образует микротрубки длиной до 3 мм и диаметром до 300 мкм (Рисунок 3.1 В). Исследование морфологии стенок этих трубок показало, что они состоят из совокупности плоских нано- и микрокристаллов прямоугольной формы, которые могут образовывать более сложные по форме объекты (Рисунок 3.2 В). В результате взаимодействия раствора ацетата меди и газообразного H<sub>2</sub>S на границе раздела образуется плёнка CuS темно-коричневого цвета толщиной до 100 нм. При скручивании плёнки воздействием этанола образуются отдельные микротубулярные свитки с длиной до 2 мм и диаметром до 500 мкм. В качестве реагентов при синтезе CdS использовали водные растворы хлорида и ацетата кадмия. В результате взаимодействия в течение 1 часа с газообразным H<sub>2</sub>S на поверхности таких растворов происходит образование плёнки желтого цвета, который согласно данным рентгеноспектрального анализа является сульфидом кадмия CdS. Последующее удаление избытка раствора соли промывкой водой и погружение в смесь этилового спирта и воды приводит к образованию микротрубок размером до 3 мм и диаметром 20-100 мкм (Рисунок 3.1 Д, Е). Из результатов исследования методом СЭМ следует, что стенки данных трубок имеют толщину около 20-50 нм. Одна из микрофотографий приведена на Рисунке 3.2 Г. Для синтеза микротрубок SnS наиболее подходящим оказался водный раствор SnF<sub>2</sub> с концентрацией 0,1М и pH в диапазоне 1,0-1,5. При меньших концентрациях и больших значениях pH образуется не плёнка на поверхности раствора, а осадок на дне ёмкости с водным раствором реагента. При обработке синтезированной плёнки этиловым спиртом наблюдается образование микротрубок длиной до 2 мм и диметром 20-100 мкм (Рисунок 3.1 Ж). Как показало исследование методом СЭМ, стенки трубок SnS образованы совокупностью двумерных нанокристаллов (Рисунок 3.2 Д). При синтезе микротрубок Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в качестве реагента использовали раствор BiOClO<sub>4</sub> как с равновесным значением рН, так и скорректированным до значений в диапазоне 1-3 добавлением HClO<sub>4</sub>. Были определены условия образования микротрубок Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> длиной до 1,5 мм и диаметром от 2

до 50 мкм (Рисунок 3.1 3, И). Установлено, что наиболее совершенные трубки с точки зрения сплошности их стенок образуются при использовании раствора BiOClO<sub>4</sub> с равновесным значением pH (Рисунок 3.2 E).



**Рисунок 3.2** – СЭМ изображения неорганических сульфидов, синтезированных на поверхности водных растворов солей соответствующих металлов в результате взаимодействия с газообразным H<sub>2</sub>S: ZnS (A, Б); PbS (B); CdS (Г); SnS (Д); Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (E)

Новым маршрутом синтеза, который был апробирован в данной работе, являлось получение плёнок сульфидов в результате разложения аниона тиосоли под воздействием паров легколетучей кислоты в воздухе. Данный маршрут был реализован на примере разложения водного раствора соли NaAsS<sub>2</sub> на границе раздела при реакции с молекулами HCl из газовой фазы [37]. В первых экспериментах по синтезу микротрубок  $As_2S_3$  методом разложения тиоаниона на границе раздела фаз реагентами были водный раствор NaAsS<sub>2</sub> с концентрацией 0,01 М и молекулы HCl из газовой фазы. Эксперименты показали, что плёнка ярко-оранжевого цвета образуется на поверхности раствора в результате взаимодействия с парами легколетучей кислоты. Вероятно, вблизи границы раздела происходит реакция:

$$2NaAsS_2 + HCl \rightarrow As_2S_3 + NaHS + NaCl$$
(3.1)

После промывки плёнки и переноса на поверхность кремния в процессе высушивания на воздухе при комнатной температуре плёнка трансформируется в микротрубки диаметром около 20 мкм и длиной до 3 мм, оптическая фотография которых представлена на Рисунке 3.3 А, а СЭМ изображение – на Рисунке 3.3. Б. Как видно из данных спектроскопии КРС (Рисунок 3.3. В), полоса поглощения при 342 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебаниям связей As-S [306], имеет большую интенсивность на внутренней поверхности трубки, чем снаружи. Вероятно, этот факт свидетельствует о поверхностей трубки, различии состояниях двух стенки например, eë В шероховатость/гладкость.



Рисунок 3.3 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображения микротрубок As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на поверхности монокристаллического кремния; спектры КРС, полученные от внутренней (красная линия) и наружной (черная линия) поверхностей микротрубки (В)

определение направления Очень важной задачей является сворачивания синтезированной межфазной плёнки в процессе её высушивания на подложке [307]. Для выяснения этого факта, синтезированная плёнка As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> после стадии промывки была перенесена на поверхность раствора AgNO<sub>3</sub> и выдержана в течение 20 минут. После последующей двойной промывки от избытка раствора соли серебра плёнка была перенесена на кремниевую подложку и высушена при комнатной температуре. При этом наблюдалась трансформация плёнки в микротрубки диаметром до 80 мкм и длиной до 3 мм (Рисунок 3.4 А, Б). Данные параметры значительно превышают геометрические параметры трубок As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> без модифицирования ионами серебра. Вероятно, трубки, содержащие серебро, имеют большие размеры в связи с большей толщиной стенки трубки (Рисунок 3.4 В). Стенка трубки толщиной около 2 мкм имеет хорошо выраженный градиент плотности: гладкая внутренняя и губчатая наружная поверхности (Рисунок 3.4

В). Результаты исследования методом ЭДРС микроанализа, представленные на Рисунке 3.4 Г, указывают на то, что серебро локализовано в основном на внешней поверхности стенки трубки. Этот факт свидетельствует, что направление скручивания соответствует схеме, представленной на Рисунке 3.4 Д, а именно сторона слоя, в процессе синтеза находившаяся в контакте с атмосферой воздуха и газообразным реагентом, превращается во внутреннюю поверхность микротрубки. Вероятно, в процессе выдерживания синтезированной плёнки сульфида мышьяка на поверхности водного раствора нитрата серебра происходит активное присоединение серебра из раствора с утолщением плёнки. Поскольку соотношение Ag/As в различных частях плёнки отличается, можно условно записать состав получившегося соединения как AgAsS<sub>2</sub>/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Рисунок 3.4 – СЭМ изображения микротрубки AgAsS<sub>2</sub>/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: (А) общий вид; (Б) вид на единичную микротрубку; (В) вид сбоку на стенку трубки. (Г) - результаты исследования состава стенки трубки с внутренней (красная линия) и внешней (черная линия) сторон методом ЭДРС микроанализа; (Д) – схема сворачивания при высушивании пленки, синтезированной на поверхности водного раствора NaAsS<sub>2</sub> под воздействием паров HCl с образованием микротрубок

На основании полученных экспериментальных результатов можно утверждать, что в процессе взаимодействия поверхностей растворов солей определенного ряда металлов с газообразным H<sub>2</sub>S на поверхности раствора образуется плёнка твёрдого соединения. При действии этанола на поверхность синтезированных плёнок они могут трансформироваться в микротрубки с морфологией свитков. Таким образом были синтезированы микротрубки ZnS, PbS, CdS, SnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с длиной в отдельных случаях до 3 мм и диаметром от до 400 мкм. Синтез неорганических сульфидов также возможно осуществить по методике разложения тиосоли соответствующего соединения воздействием паров легколетучих кислот, что было показано на примере межфазной реакции между раствором NaAsS<sub>2</sub> и парами HCl. Синтезированные плёнки имеют градиент плотности (плотная/рыхлая) и морфологии (гладкая/шероховатая) по толщине слоя, что приводит к их трансформации в микросвитки при высушивании. Выдерживанием синтезированной плёнки на поверхности раствора катиона, способного к образованию труднорастворимого сульфида (например,  $Ag^+$ ), возможно синтезировать плёнки, имеющие градиент состава (AgAsS<sub>2</sub>/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) по толщине. Микротрубки последнего соединения имеют геометрические параметры (длина, диаметр, толщина стенки), превышающие характеристики исходного индивидуального соединения (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), что обусловлено утолщением плёнки в процессе химического модифицирования.

## 3.2 Синтез оксидов и гидроксидов металлов

# 3.2.1 Синтез диоксида марганца с кристаллической структурой бирнессита в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей марганца (II) с озоном

В результате химической реакции между молекулами озона из газовой фазы и катионами марганца (II), растворенными в воде, на поверхности водного раствора образуется коричневатая плёнка [36]. Первые эксперименты по обработке озоном границы раздела раствора ацетата марганца и воздуха показали, что скорость взаимодействия резко возрастает, если увеличить pH раствора на 0,2 единицы (с pH=7,6, характерного для равновесного раствора ацетата марганца с концентрацией 0,02 M до pH=7,8) путем добавления к нему ацетата натрия до  $C_{NaCH3COO}$ =0,04 M. В этих условиях через несколько минут обработки потоком озона на границе раздела уже можно визуально заметить образование красновато-коричневой плёнки оксида марганца. Исследование методом СЭМ показало, что при обработке озоном в течение 12 минут поверхности раствора без добавления ацетата натрия в раствор соли марганца толщина образованной на поверхности плёнки достигает 4 мкм, в то время как в результате обработки раствора  $Mn(CH_3COO)_2/NaCH_3COO$  в течение того же времени толщина синтезированной плёнки не превышает 1,2 мкм (**Рисунок 3.5** A). Микрофотографии на Рисунке 3.5 демонстрируют, что плёнка сформирована массивами нанолистов, имеющих

преимущественную ориентацию перпендикулярно границе раздела в процессе синтеза. При этом, плотность их «упаковки» выше на стороне, которая контактировала с воздухом во время синтеза (обозначим сторону как Т-Г, твердое тело-газ), и ниже на стороне, контактирующей с водным раствором соли (сторона Р-Т, раствор-твердое тело). Толщина нанолистов, определенная по электронным изображениям, составляет около 4-6 нм. Тенденция нанолистов к такой ориентации может быть объяснена следующим образом: на начальных стадиях реакции на поверхности, параллельной границе раздела растворвоздух, образуются горизонтально лежащие нанолисты H<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O. По мере того, как формирование нанолистов продолжается, их число увеличивается, влияние сил взаимного отталкивания возрастает, и последующие нанолисты, как правило, ориентируются нормально к границе раствор-воздух.



Рисунок 3.5 – СЭМ изображения плёнки оксида марганца, синтезированной на поверхности раствора Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/NaCH<sub>3</sub>COO в результате взаимодействия с газообразным озоном в течение 12 минут: (А) – вид сбоку; (Б) – изображение поверхности плёнки со стороны воздуха и газообразного реагента (Т-Г); (В, Г) – изображение поверхности плёнки со стороны водного раствора реагента (Р-Т) при различном увеличении

На Рисунке 3.6 (1) приведена рентгенограмма пленки, синтезированной на поверхности раствора  $Mn(CH_3COO)_2/CH_3COONa$ . Можно отметить серию дифракционных пиков при  $2\theta = 12,2^\circ$ , 36,7°, 54,9° и 65,9°, которые могут быть отнесены к (002), (006), (301) и (119) кристаллографическим направлениям оксида марганца со

структурой  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (бирнессит) соответственно (карта ICDD № 00-018-0802). Как видно, рентгенограмма характеризуется отсутствием отражений от плоскости кристалла (004). Этот эффект наблюдается для модификации слоистых кристаллов бирнессита и подробно обсуждается в работе [308]. В частности, отсутствие указанного максимума может быть объяснено тем, что двумерные кристаллы имеют толщину всего в несколько атомных слоев. В этом случае интенсивность отражения от направления (004) значительно ниже, чем от (002) и (006). В то же время, когда плёнки формировались на поверхности раствора, не имеющего CH<sub>3</sub>COONa (Рисунок 3.6 (2)), пик при  $2\theta = 12,2^{\circ}$  в их рентгенограммах отсутствует, но появляются пики при 21,34 и  $23,57^{\circ}$ . Эти пики могут быть проиндексированы как рефлексы оксида марганца структурного типа *є*-MnO<sub>2</sub> (карта ICDD № 00-012-0141).



Рисунок 3.6 – Рентгенограммы плёнок оксида марганца, синтезированных на поверхности растворов Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/NaCH<sub>3</sub>COO (1) и Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (2) в результате взаимодействия с газообразным озоном в течение 8 минут

Когда поверхность водного раствора, содержащего  $Mn^{2+}$  и  $MnCH_3COO^+$ компоненты, подвергается воздействию озон-содержащего воздуха, происходит окисление Mn (II) акватированных катионов молекулами озона. В результате этой реакции, в соответствии с выводами работы [309], марганец меняет свою степень окисления на Mn (III) и затем способен частично диспропорционировать, образуя, в соответствии с уравнениями 3.2 - 3.3, малорастворимое соединение Mn (IV)  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  и акватированные катионы Mn (II) в соответствии с уравнениями:

$$\operatorname{Mn}^{2+}_{aq} + O_3 \to \operatorname{MnOOH}$$
 (3.2)

$$MnOOH + nH_2O \rightarrow H_xMnO_2 \cdot nH_2O + Mn^{2+}_{aq}$$
(3.3)

Последние могут вернуться в раствор либо остаться сорбированными в межслоевом пространстве кристаллической структуры бирнессита. На основании этих уравнений можно предположить, что в состав синтезированной плёнки могут входить катионы марганца в различных степенях окисления: 2+, 3+, 4+. Поскольку реакция протекает в присутствии избытка ацетат-ионов, эти ионы, вероятно, адсорбируются на поверхности  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$ , что способствует образованию оксида марганца с кристаллической структурой слоистого бирнессита в отличие от  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>.

Чтобы исследовать влияние концентрации ацетат-иона и pH раствора на кристаллическую структуру плёнки, образованной на границе раздела, был проведен синтез с использованием растворов с различной концентрацией ацетат-иона и постоянной концентрацией ионов Mn (II) (**Таблица 3.1**).

**Таблица 3.1** – Кристаллическое строение плёнок, синтезированных в результате взаимодействия поверхности раствора соли марганца (II) с озоном на границе раздела

Состав водного раствора,	С <sub>СН3СОО</sub> -, М	pН	Крист.
$C_{Mn2+} = 0,02 M$		раствора	структура
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,04	7,7	<i>ɛ</i> -MnO <sub>2</sub>
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + NaCH <sub>3</sub> COO	0,08	7,9	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + NaOH	0,04	7,9	E-MnO <sub>2</sub>
MnSO <sub>4</sub>	-	6,5	E-MnO <sub>2</sub>
MnCl <sub>2</sub>	-	6,3	E-MnO <sub>2</sub>
$Mn(NO_3)_2$	-	6,3	E-MnO <sub>2</sub>
MnSO <sub>4</sub> +NaCH <sub>3</sub> COO	0,08	7,9	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>
MnSO <sub>4</sub> +NaCH <sub>3</sub> COO + CH <sub>3</sub> COOH	0,08	6,5	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>

фаз [39]

На основании результатов проведенных экспериментов [39], можно сделать вывод, что концентрация ацетат-ионов оказывает решающее влияние на кристаллическую структуру конечного продукта. Так, по экспериментальным данным, бирнессит образуется только в растворах с концентрацией ацетата, превышающим концентрацию ионов Mn (II), примерно в четыре раза. Эти результаты согласуются с данными [310] относительно преимущественного вклада ацетат-ионов в образование бирнессита. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что ацетат-ионы не только смещают pH раствора реагента [311], что ускоряет реакции окисления и уменьшает толщину синтезированной плёнки оксида марганца, но также способствует образованию оксида марганца с кристаллической структурой бирнессита в условиях межфазного синтеза.

Наблюдаемое явление можно объяснить с помощью результатов расчетов мольных долей различных видов комплексов, присутствующих в растворах солей марганца (II), представленных на **Рисунке 3.7**. Расчеты проводились с помощью программы Hydra-Medusa [312] с использованием базы данных констант гидрохимического равновесия. Согласно этим расчетам, большая часть катионов в растворе ацетата марганца организована в комплексы с ацетат-ионами, в отличие от растворов других солей марганца (II), в которых преобладает разновидность Mn<sup>2+</sup><sub>aq</sub>, при условии, что pH раствора имеет одинаковое значение. Когда концентрация ацетат-ионов превышает концентрацию ионов марганца в 4 раза, большинство катионов марганца в растворе связаны в комплексы с ацетатом.



Рисунок 3.7 – Относительные равновесные концентрации компонентов водных растворов: (A) – 0,02 M Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; (Б) – 0,02 M Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> / 04 M NaCH<sub>3</sub>COO в зависимости от pH растворов

Результаты расчетов и РФА подтверждаются данными исследования методом ИК-Фурье спектроскопии пропускания. На **Рисунке 3.8** представлены экспериментальные спектры с характерными полосами поглощения в области 450-800 см<sup>-1</sup>, которые могут быть связаны с валентными колебаниями Mn-O [313, 314]. В спектре образца, синтезированного на поверхности раствора с добавленным NaCH<sub>3</sub>COO (Рисунок 3.8 (1)), наблюдается полоса поглощения при 635 см<sup>-1</sup>, которая может быть связана с присутствием Mn (III) в слоистой структуре бирнессита [315]. Полосы поглощения с максимумами при 3400 и 1630 см<sup>-1</sup> в этом спектре следует отнести, соответственно, валентным и деформационным колебаниям О-Н связей молекул воды [316].



Рисунок 3.8 – ИК-Фурье спектры пропускания плёнок оксида марганца на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных на поверхности растворов различных солей марганца (II): Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/NaCH<sub>3</sub>COO (1), MnSO<sub>4</sub> (2), MnNO<sub>3</sub> (3) и MnCl<sub>2</sub> (4) в

результате взаимодействия с газообразным озоном в течение 8 минут

На Рисунке 3.9 приведены спектры ЭСХА двух поверхностей синтезированной плёнки: со стороны газовой фазы (обозначена как Т-Г) и со стороны водного раствора (обозначена как Р-Т). Спектры РФЭС  $Mn2p_{3/2}$  приведены на Рисунке 3.9 Б. Известно, что при повышении степени окисления марганца, наблюдается смещение пика энергии связи 2p электронов в сторону более высоких значений. Например, согласно [317],  $Mn^{4+}$  имеет максимум при 642,0 эВ,  $Mn^{3+}$  – 641,0 эВ,  $Mn^{2+}$  – 640, эВ. Максимумы полос в экспериментальных спектрах двух поверхностей отличаются незначительно (642,0 эВ для P-T и 642,3 эВ для T-Г), и разница в 0,3 эВ может свидетельствовать о различных соотношениях  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в составе плёнки. Очевидно, что для поверхности плёнки со стороны раствора (P-T) более вероятно присутствие Mn в состояниях окисления 2+ и 3+, тогда как поверхность T-Г со стороны воздуха и озона содержит больше марганца в степени окисления 4+. Однако, для сохранения общей электронейтральности число ионов

противоположного знака, в данном случае O<sup>2-</sup>, также должно отличаться по толщине синтезированной пленки. Это предположение подтверждается различиями, которые наблюдаются в РФЭС спектрах O1*s* электронов (Рисунок 3.9 В).





Т-Г – поверхность со стороны воздуха и газообразного реагента

В соответствии с [318], форма и положение полос в спектрах O1s зависят от соотношения компонентов O<sup>2-</sup> (529,6 эВ), OH<sup>-</sup> (530,9 эВ) и H<sub>2</sub>O (532,3 эВ), присутствующих на поверхности плёнки. Как видно из Рисунка 3.9 В, для поверхности T-Г интенсивность максимума при 529,9 эВ, который отвечает доле кислорода O<sup>2-</sup>, практически равна интенсивности полосы при 532,6 эВ, относящейся 1s электронам кислорода в H<sub>2</sub>O. При этом, для поверхности P-T наблюдаемая интенсивность полосы при 529,7 эВ ниже, чем у полосы при 533,0 эВ. Эти данные определенно подтверждают более

высокую среднюю степень окисления марганца у поверхности Т-Г по сравнению с поверхностью Р-Т.

В процессе высушивания синтезированной плёнки  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  при температуре 60°С наблюдается её трансформация в микросвитки. Выбранные кадры процесса сворачивания представлены на **Рисунке 3.10** в последовательной нумерации, с промежутком в 1 с. СЭМ изображение, представленное на **Рисунке 3.11**, подтверждает, что синтезированные микротрубки имеют длину до 1,5-2,0 мм и диаметр около 80-100 мкм. Исследование стенок микротрубок с помощью ЭДРС микроанализа показало (**Рисунок 3.12**), что в их состав входят только атомы Mn и O, и не включаются ионы Na, которые могли бы войти в состав плёнки из раствора реагента.



**Рисунок 3.10** – Серия последовательных фотографий самопроизвольного процесса трансформирования плёнки в микросвитки, Δt=1 с. Изображения 1-4 зафиксированы на 0, 1, 2 и 3 с, соответственно [39]



Рисунок 3.11 – СЭМ изображение микротрубок H<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>· nH<sub>2</sub>O



Рисунок 3.12 – ЭДРС спектр микротрубок  $H_x MnO_2 \cdot nH_2O$ 

На основании проведенного исследования можно констатировать, что при обработке поверхности водного раствора соли марганца газообразным озоном в течение 5-12 минут на поверхности раствора образуется плёнка оксида марганца. При использовании в качестве реагентов солей MnSO<sub>4</sub>, MnNO<sub>3</sub>, и MnCl<sub>2</sub> образующаяся плёнка имеет кристаллическую структуру *є*-MnO<sub>2</sub>, а при использовании в качестве реагента раствора Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/NaCH<sub>3</sub>COO – кристаллическую структуру бирнессита. Синтезированные плёнки характеризуются градиентом плотности и морфологии по толщине: со стороны воздуха поверхность плёнки относительно гладкая и плотная, а со стороны раствора – рыхлая, более развитая и пористая. Наличие этих градиентов объясняется преимущественной ориентацией двумерных нанокристаллов бирнессита толщиной 4-6 нм, из которых сформированы плёнки. Помимо градиента плотности и морфологии, синтезированная плёнка бирнессита имеет градиент состава по толщине: среднее состояние окисления ионов марганца выше на поверхности со стороны воздуха и газообразного окислителя, чем со стороны раствора, содержащего в своем составе только ионы Mn<sup>2+</sup>. Наличие перечисленных градиентов приводит к трансформации плёнки в микротрубки длиной до 1,5-2,0 мм и диаметром 80-100 мкм в процессе её высушивания при температуре 60°С.

## 3.2.2 Синтез оксидов и гидроксидов железа на поверхности водных растворов солей железа (II, III) при действии газообразного аммиака

Синтез оксидов железа на поверхности водных растворов FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> осуществлялся в результате реакций гидролиза при действии газообразного аммиака. Так, в работе [61] приведены результаты синтеза на поверхности водного 0,025 M раствора хлорида железа (II) плёнки γ-FeOOH с кристаллической структурой лепидокрокита, при высушивании трансформирующейся в свитки длиной до 100 мкм и диаметром около 10-15 мкм (**Рисунок 3.13**). Частично эти результаты представлены на Рисунках 3.13-3.15. Согласно результатам исследования методом СЭМ, приведенным на **Рисунке 3.14**, толщина синтезированной плёнки составляет 560-760 нм. Анализ изображения в поперечном сечении (Рисунок 3.14 А) показал, что плёнка состоит из двумерных наночастиц. На основании СЭМ изображений двух сторон плёнки, приведённых на Рисунке 3.14 Б, В, можно сделать вывод, что существует значительная разница в морфологии поверхностей плёнки. Сторона пленки, которая во время синтеза находилась в контакте с воздухом и аммиаком, является более плотной и имеет поры диаметром до 100 нм, а поверхность плёнки со стороны раствора более развитая. Толщина двумерных кристаллов, из которых сформирована плёнка, не превышает 10 нм (Рисунок 3.14 Г). На рентгенограмме пленки, приведенной на **Рисунке 3.15**, можно отметить многочисленные пики, относящиеся γ-FeOOH с ромбической кристаллической решеткой [319].



Рисунок 3.13 – Оптические изображения при различном увеличении микротрубок γ-FeOOH, синтезированных на поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub> в результате 20 минут взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub>

Если в качестве реагента в жидкой фазе использовать водный раствор смеси солей FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> в соотношении 1/1, то в результате обработки газообразным аммиаком на поверхности раствора формируется коричневато-чёрная тонкая плёнка [46].



Рисунок 3.14 – СЭМ изображения плёнки, синтезированной на поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub> в результате её обработки газообразным NH<sub>3</sub> в течение 20 минут: (A) – вид сбоку; (Б) – вид Т-Г поверхности плёнки со стороны газовой фазы; (В-Г) – виды Р-Т поверхности плёнки со стороны водного раствора при различном увеличении



Рисунок 3.15 – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub> в результате её обработки парами NH<sub>3</sub> в течение 20 минут

Установлено, что при обработке в течение 1-5 минут, плёнка имеет толщину около 100-200 нм (**Рисунок 3.16** A), и при высушивании трансформируется в свитки с диаметрами около 10 мкм и длиной до 200 мкм (Рисунок 3.16 Б, В). По фотографии на Рисунке 3.16 В можно отметить, что большинство образованных трубок имеют преимущественную параллельную ориентацию по отношению друг к другу. При более длительной обработке формируется толстая плёнка, которая при высушивании не образует тубулярных структур, а покрытие на твёрдой подложке сохраняет планарную геометрию.

Так, в результате 12 минутной обработки толщина плёнки достигает 1 мкм (Рисунок 3.16 Г), а фотографии двух поверхностей толстой плёнки свидетельствует о различии в их морфологии: поверхность плёнки со стороны воздуха (Т-Г) имеет поры с размером около 100 нм, образующие своеобразные каналы в направлении перпендикулярно границе раздела (Рисунок 3.16 Д). В отличие от Т-Г поверхности, основной массив плёнки образован сферическими наночастицами с диаметрами до 10 нм (Рисунок 3.16 Г, Е).

ПЭМ исследование (**Рисунок 3.17**) строения стенки трубки, синтезированной в течение 5 минутной обработки, показало, что она образована кристаллическими наночастицами размером 5-6 нм, заключенными в аморфную матрицу. Изображение дифракции электронов, приведенное на вставке Рисунка 3.17 А, подтверждает поликристаллическую природу образца. ПЭМ высокого разрешения представлено на Рисунке 3.17 В.



Рисунок 3.16 – СЭМ изображения микротрубок и плёнок, синтезированных на поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub> при длительности обработки 5 минут (A-B): (A) – вид сбоку на тонкую плёнку; (Б) – общий вид микротрубок; (В) – обзорный вид на поверхность кремния с упорядоченными микротрубками; при длительности обработки 12 минут (Г-Е): (Г) – вид сбоку на толстую плёнку; (Д) – изображение поверхности плёнки, в процессе синтеза находившейся в контакте с воздухом и газообразным реагентом; (Е) – изображение поверхности плёнки со стороны раствора [56]



Рисунок 3.17 – ПЭМ изображения при различном увеличении стенки микротрубки, синтезированной в результате обработки поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> газообразным NH<sub>3</sub> в течение 5 минут и дальнейшего высушивания образовавшейся на поверхности плёнки [56]

Для исследования кристаллической структуры синтезированных материалов методом РФА, были приготовлены порошки из микротрубок, полученных в результате 1 (**Рисунок 3.18** (1)) и 5 минут (Рисунок 3.18 (2)) обработки газообразным аммиаком. Как можно видеть, в результате увеличения времени обработки кристалличность образца возрастает, и на рентгенограмме выделяются широкие максимумы при  $2\Theta = 30,1; 35,5;$ 

43,1; 57,0; 62,6 и другие, характерные для кристаллографических направлений магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или маггемита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в наноразмерном состоянии [320].



**Рисунок 3.18** – Рентгенограммы порошков микротрубок, синтезированных в результате обработок поверхностей водного раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> газообразным NH<sub>3</sub> в течение 1 (1) и 5 (2) минут и дальнейшего высушивания образовавшихся на поверхности плёнок

Поскольку известно [321], что на основе только анализа положения пиков на дифрактограммах отличить магнетит от маггемита очень сложно, было выполнено исследование методом ЭСХА состава поверхности образцов, синтезированных в течение 1 минуты (спектр 1) и 5 минут взаимодействия (спектр 2). Как можно видеть из обзорного спектра (Рисунок 3.19 А), образцы содержат в своем составе только атомы Fe, O, и C. Атомов Cl и N, которые могли бы войти в состав пленок из реагентов-прекурсоров, в плёнках обнаружено не было. Спектр области, характерной для энергии связи электронов Fe2p представлен на Рисунке 3.19 Б. Спектр в этой области имеет значительное расщепление спин-орбитальных компонент:  $\Delta = 13,7$  эВ и характерные сателлиты. Максимумы энергии связи Fe2p<sub>3/2</sub> электронов находятся на 710,9 эВ (5 минут обработки) и 711,2 эВ (1 минута взаимодействия). Fe2p<sub>1/2</sub> имеют максимумы энергии связи при 724,6 эВ и 724,9 эВ соответственно. Данные значения близки состояниям железа в соединениях Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [322] и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [323]. Однако, небольшое смещение максимумов в сторону больших энергий для образца, синтезированного в течение 1 минуты обработки (Рисунок 3.19 Б, спектр 1) свидетельствует [324], что его среднее состояние окисления Fe несколько выше по сравнению со степенью окисления катионов железа в образце, синтезированном в течение 5 минут взаимодействия на границе раздела (Рисунок 3.19 Б (2)). Вследствие этого можно предположить, что соотношение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> в составе плёнки определяется

содержанием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub>, и значение этого отношения увеличивается при увеличении продолжительности синтеза.



Рисунок 3.19 – РФЭ спектры образцов, синтезированных в результате 1 минуты (спектр 1 синего цвета) и 5 минут (спектр 2 чёрного цвета) взаимодействия: (А) – обзорный спектр; (Б) – область 2*p* электронов железа; (В) – область 1*s* электронов кислорода

Последнее предположение подкрепляется исследованием методом ЭСХА состояния кислорода в составе пленки, представленным на Рисунке 3.19 В. Область О1s электронов характеризуется наличием двух спектральных полос, а именно, с максимумом при 530,0-530,3 эВ, близким кислороду в неорганических оксидных соединениях и максимумом при 532,0 эВ, характерному для кислорода в гидроксидных соединениях [325]. Можно отметить, что интенсивность и ширина этих полос в спектре образца, синтезированного в течение 1 минуты (Рисунок 3.19 В, (1) спектр) больше, чем для образца, выдержанного в течение 5 минут (Рисунок 3.19 В (2) спектр). Это уширение в основном происходит за счет смещения края полосы в сторону высоких энергий, где проявляется вклад состояния кислорода в составе гидроксида [326] и сорбированной воды [317]. Таким образом, спектры O1s электронов подтверждают, что образующаяся в первую минуту реакции аморфная плёнка содержит большую концентрацию гидроксида на поверхности, чем плёнка, синтезированная в течение 5 минут взаимодействия. Или, другими словами, содержание О<sup>2-</sup> выше в образце, который был синтезирован более длительное время и имеет кристаллическую структуру оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что формирование тубулярных и плёночных материалов, в результате реакций гидролиза вблизи поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> происходит в несколько последовательных стадий, гипотетическая схема которых представлена на **Рисунке 3.20**.



Рисунок 3.20 – Гипотетическая схема образования плёнок и микротрубок, содержащих в своем составе частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Так, на первом этапе при обработке поверхности раствора смеси солей FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub> газообразным аммиаком наблюдается диффузия молекул NH<sub>3</sub> в раствор, и на его поверхности образуется тонкий слой раствора с градиентом концентрации NH<sub>3</sub> и, соответственно, рН. На Рисунке 3.21 представлены зависимости логарифмов растворимости гидроксидов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , рассчитанные по программе [312], согласно которым можно утверждать, что в первую очередь, при более низком рН раствора, происходит гидролиз катионов Fe<sup>3+</sup> и образование плёнки Fe(OH)<sub>3</sub>. Поверхностное натяжение воды удерживает образующиеся наночастицы на поверхности раствора. С течением времени происходит миграция катионов Fe<sup>3+</sup> из глубины раствора в зону реакции на поверхности раствора и продолжается диффузия газообразного NH<sub>3</sub> в раствор. В результате реакции гидролиза концентрация наночастиц возрастает, и наблюдается их взаимодействие между собой с формированием своеобразной гелеобразной плёнки, происходит переход золя в гель Fe(OH)<sub>3</sub>. За счет испарения молекул воды из слоя на границе раздела с воздухом гель переходит в ксерогель, являющийся основой пористой аморфной плёнки Fe(OH)<sub>3</sub>, возникающей на границе раздела раствор солей железа-воздух (газообразный аммиак). Визуально данная плёнка (Рисунок 3.20 Б) уже имеет оранжевое окрашивание, характерное для аморфного гидратированного Fe(OH)3.



Рисунок 3.21 – Зависимости логарифмов растворимости от pH раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>.  $C_{FeCl2} = 0,017 \text{ M}, C_{FeCl3} = 0,033 \text{ M} [46]$ 

Как видно из СЭМ изображения, представленного на Рисунке 3.16 Д, плёнка имеет поры, через которые газообразный реагент может проникать в верхний слой раствора и участвовать в реакции гидролиза с акватированными катионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  с образованием наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Образовавшаяся в первый момент времени пористая плёнка Fe(OH)<sub>3</sub> выполняет, таким образом, роль мембраны, обеспечивающей образование градиента концентрации катионов железа по толщине. По мере выдерживания в атмосфере аммиака его молекулы диффундируют сквозь поры в такой пленке и значение рН в приповерхностной зоне смещается в более щелочную область до 5-9, при которых уже наблюдается гидролиз катионов Fe<sup>2+</sup> и образование наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Рисунок 3.20 В). По аналогии с [39], плёнка, имеющая в своем составе наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, имеет явно выраженный градиент среднего состояния окисления железа по толщине, причем, со стороны воздуха концентрация ионов железа в степени окисления 3+ выше, чем со стороны водного раствора, содержащего значительное количество ионов Fe<sup>2+</sup>. Именно этот градиент состава плёнки приводит к её сворачиванию в микротрубки при высушивании на воздухе (Рисунок 3.20 В). Полученная в течение 5 мин градиентная плёнка способна трансформироваться в массивы ориентированных микротрубок, представленных на Рисунке 3.16 В. Эффект образования ориентированных тубулярных массивов отмечен впервые при исследовании данной системы. Можно предположить, что существенную роль при образовании таких массивов, по-видимому, играет направление газовых потоков на стадии формирования плёнки на поверхности раствора и тепловых потоков при её высушивании на воздухе.

Если реакция гидролиза на поверхности водного раствора продолжается далее, то в течение 10 минут формируется толстая плёнка с толщиной до 1 мкм, образованная

наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Рисунок 3.20 Г). При такой толщине плёнки градиент состава или плотности по толщине выражен незначительно, и эффекта её «сворачивания» уже не наблюдается. Плёнка, сформированная в таких условиях, образует сплошные покрытия в результате высушивания на поверхности монокристаллического кремния на воздухе (СЭМ изображения на Рисунке 3.16 Г-Е). Характерно, что дальнейшее увеличение длительности процесса уже не влияет на толщину образующегося покрытия. По всей видимости, в результате 10 минутной реакции плёнка на поверхности раствора становится сплошной. Модель образования плёнки и микротрубок представлена на Рисунке 3.20.

Для того, чтобы избежать окисления кислородом воздуха неустойчивого раствора FeCl<sub>2</sub>, ряд экспериментов [54] был проведен с использованием раствора FeCl<sub>2</sub>/AK в молярном соотношении 2/1 для приготовления смешанного раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>. Таким образом, в смешанном многокомпонентном растворе для проведения реакций поверхностного гидролиза в момент его приготовления соотношение концентраций компонентов FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/AK было следующим 0,0250 M/0,0250 M/0,0125 M. В результате 12 минут обработки поверхности такого раствора газообразным NH<sub>3</sub>, на его поверхности образуется прозрачная плёнка с зеленоватым оттенком, которая при высушивании на воздухе трансформируется в микротрубки (**Рисунок 3.23** A) сменяется в процессе скручивания на оранжевую.



Рисунок 3.22 – Серия последовательных фотографий, сделанных в процессе трансформирования плёнки в микросвитки, ∆t=1с. Изображения 1-4 зафиксированы на 14, 15, 16 и 17 с высушивания, соответственно [54]



Рисунок 3.23 – Изображения Fe(OH)<sub>3</sub>. *n*H<sub>2</sub>O микротрубок, синтезированных на поверхности FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/AK раствора в течение 12 минут обработки газообразным NH<sub>3</sub>: (A) – оптическая фотография единичной трубки, полученная в режиме отражения непосредственно в процессе скручивания; (Б-Г) – СЭМ изображения: (Б) – обзорный вид; (В) – внешняя сторона микротрубки; (Г) – вид сбоку на поперечное сечение стенки микротрубки [54]

СЭМ продемонстрировало (Рисунок 3.23), Исследование методом что микротрубки имеют длину до 300 мкм и диаметр около 10 мкм. Стенки трубок состоят из наночастиц размером около 10 нм. Как видно из фотографии поперечного сечения стенки трубки, плотность упаковки частиц неоднородна: внутренняя поверхность трубки имеет более высокую плотность, чем внешняя. Внешняя поверхность трубки имеет своеобразные выросты размером до 200 нм, как видно на Рисунке 3.23. В, Г. Данная морфология позволяет высказать предположение, что скручивание плёнки происходит таким образом, что более гладкая поверхность, находившаяся в контакте с воздухом и газообразным реагентом в процессе синтеза, трансформируется во внутреннюю поверхность трубки. Внешняя поверхность имеет неровности из агрегатов наночастиц, характерные для стороны плёнки, находившейся в контакте с раствором в процессе синтеза.

Исследование состава микротрубок методом ЭДРС микроанализа показало, что в состав синтезированного материала входят только атомы Fe и O (**Рисунок 3.24** A).

На Рисунке 3.24 Б представлен результат исследования синтезированных микротрубок методом ЯГР. Спектр является суперпозицией двух парамагнитных дублетов, отвечающих  $Fe^{3+}$ . Первый дублет с относительной долей 56% имел величину изомерного сдвига IS = 0,35 ± 0,01 и квадрупольного расщепления QS = 1,00±0,14. Параметры этого дублета близки к параметрам ионов железа, находящимся в тонкой плёнке гидрогеля аморфного оксида [327]. Об этом свидетельствует большое значение QS, связанное со значительной асимметрией расположения атомов, окружающих Fe. Второй дублет с IS = 0,34 ± 0,01 и QS = 0,594 ± 0,120, вероятно, соответствует фазе Fe(OH)<sub>3</sub> [328]. В спектре не обнаружено никаких линий, которые могли бы принадлежать Fe<sup>2+</sup>.



Рисунок 3.24 – Исследование микротрубок Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O сразу после синтеза : (A) – ЭДРС спектр; (Б) – ЯГР спектр [54]

Результаты РФА находятся в согласии с данными Мёссбауэровской спектроскопии, устанавливающими, что образец микротрубок сразу после синтеза является аморфным. Рентгенограмма такого образца приведена в параграфе 4.1 на Рисунке 4.1. Данные РФА и спектроскопии ЯГР согласуются с результатами исследования методом ПЭМ, представленными на **Рисунке 3.25**. Как можно видеть из приведённых на рисунке изображений, тонкая плёнка Fe(OH)<sub>3</sub> является аморфной и состоит из наночастиц диаметром около 5-6 нм.



Рисунок 3.25 – ПЭМ изображения стенки микротрубки Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, полученные при различном увеличении

Основываясь на результатах эксперимента, можно предположить, что в процессе синтеза на поверхности раствора образуется аморфная плёнка с градиентом состава по толщине плёнки. Поверхность плёнки в контакте с воздухом содержит железо в степени окисления  $3^+$  в форме гидрогеля аморфного оксида, в первую очередь осаждающегося при достаточно низком pH раствора. С другой стороны, поверхность пленки, обращенная к водному раствору, содержащему слабый восстановитель в виде анионов AK, содержит в основном Fe<sup>2+</sup> в форме Fe(OH)<sub>2</sub>, образующийся в соответствии с реакцией 3.5. Об этом свидетельствует зеленоватый цвет плёнки до её высушивания. Таким образом, сформированная плёнка характеризуется определенным градиентом состава и плотности (более плотная в верхней части за счет частичной потери влаги) в нормальном направлении относительно границы раздела фаз. На стадии высушивания плёнки на воздухе происходит её сворачивание, сопровождаемое быстрым окислением Fe<sup>2+</sup> с образованием Fe(OH)<sub>3</sub>, согласно реакции 3.6.

$$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_3 + (3+n)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$$
(3.4)

 $FeCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (3.5)

$$4\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_2 + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow 4\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_3 \tag{3.6}$$

Важно также отметить, что микротрубки, синтезированные на поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/AK имеют более высокое соотношение длина/диаметр, чем микротрубки, синтезированные на поверхности смешанного раствора без добавления

стабилизирующего агента. Вероятно, этот факт объясняется восстановительным действием АК, которое определяет наличие большего градиента окисленного состояния Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> по толщине плёнки, синтезированной на поверхности данного раствора, чем в случае пленки, синтезированной на поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> без добавления АК.

Изучению термических превращений синтезированных микротрубок Fe(OH)<sub>3</sub> на воздухе или в восстановительной атмосфере посвящен параграф 4.1.

Если проводить высушивание плёнки, образовавшейся на поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/AK в результате взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub> в течение 12 минут, не при комнатной температуре, а при нагревании до  $130^{\circ}$ C [52], наблюдается самопроизвольное разделение образующихся свитков диаметром до 20 мкм и длиной до 300 мкм на более короткие, около 5 мкм длиной, фрагменты, напоминающие спирали (**Рисунок 3.26**). Спирали имеют до 10 витков, толщина их стенок составляет около 400 нм, и стенка спирали имеет градиент плотности: внутренняя поверхность более плотная и однородная, а внешняя поверхность имеет глобулярные агломераты размером около 200 нм в диаметре. Данная морфология подтверждает, что сворачивание плёнки происходит так, что более гладкая поверхность, находившаяся в контакте с воздухом и газообразным реагентом в процессе синтеза, трансформируется во внутреннюю поверхность, по аналогии с микротрубками Fe(OH)<sub>3</sub>, а на следующем этапе, вероятно вследствие стремительного удаления воды, микротрубки распадаются на большое количество микроспиралей.

Рисунок 3.27 демонстрирует спектр диффузного отражения в ИК- области порошка с морфологией микроспиралей сразу после синтеза. Широкая полоса в области 3400  $cM^{-1}$ соответствует Vон колебаниям гидроксильных групп И молекул адсорбированной воды. Наблюдаемые при 1675, 1415 и 1067 см<sup>-1</sup> минимумы могут быть отнесены C = C [329], CH<sub>2</sub> [330] и C-O колебаниям соответственно. Невысокая интенсивность и значительная ширина полос в спектре могут свидетельствовать о присутствии следов АК в составе продукта. Известно, что при добавлении АК в раствор соли Fe(III) возможно восстановление Fe(III) до Fe(II) [331]. С другой стороны, в растворе железа может наблюдаться формирование различных комплексов железа (III) с анионами АК (А): Fe(AH<sub>2</sub>)<sup>3+</sup>, Fe (AH)<sup>2+</sup> [332], FeA<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeA<sub>3</sub> [333]. Слабо выраженный максимум при 793 см<sup>-1</sup> и поглощение в области 500 см<sup>-1</sup> может быть отнесено колебаниям Fe-O связи в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *n*H<sub>2</sub>O [334].


Рисунок 3.26 – СЭМ изображения Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O микроспиралей, синтезированных на поверхности FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/AK раствора в течение 12 минут обработки газообразным NH<sub>3</sub> и высушенных на воздухе при температуре 130°C: (A) – изображение единичной микротрубки в процессе деления на фрагменты; (Б) – общий вид микроспиралей; (В) – вид сбоку на единичную спираль; (Г) – вид сверху на стенку микроспирали [52]



Рисунок 3.27 – ИК-Фурье спектр ДО порошка Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O с морфологией микроспиралей

РФЭ спектры микроспиралей представлены на Рисунке 3.28.



Рисунок 3.28 – РФЭ спектры порошка Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O с морфологией микроспиралей:
(А) – обзорный спектр; (Б) – область 2*p* электронов железа; (В) – область 1*s* электронов кислорода; (Γ) – область 1*s* электронов углерода

Обзорный вид на Рисунке 3.28 А подтверждает, что в состав синтезированного порошка микроспиралей входят только элементы Fe, O, C, области энергий связи электронов которых представлены на Рисунках 3.28 Б, В, Г соответственно. Для области Fe2*p* электронов характерно мультиплетное расщепление. Пик с максимумом при 712,2 эВ, относящийся Fe2*p*<sub>3/2</sub> электронам, уже и интенсивнее, чем максимум при 725,2 эВ Fe2*p*<sub>1/2</sub> электронов. Fe2*p*<sub>3/2</sub> пик имеет сателлит при 720,2 эВ. Значения максимумов энергии связи соответствуют спектрам Fe (III) соединений [322, 324]. Спектр O1*s* с максимумом энергии связи при 532,3 эВ наиболее близок значениям максимума энергии связи кислорода в гидроксидах [325]. Спектр C1*s* электронов имеет максимум около 286,0 эВ, соответствующий энергии связи С-О компоненты и плечо при 288-290 эВ, который, может соответствовать C=O энергии связи [326, 335]. Вид спектра C1*s* электронов и положение полос являются характерными для стандартного количества углеродных загрязнений, полученных при контакте образца с воздухом.

Совокупность исследований методами РФЭС и ИК-Фурье спектроскопии позволяет предположить наличие небольшого, на уровне следов, присутствия анионов АК в синтезированном соединении.

На основании экспериментальных результатов можно сделать заключение, что в процессе синтеза на поверхности раствора образуется пленка, имеющая градиент состава и плотности по толщине. Сторона плёнки со стороны газовой фазы содержит железо в степени окисления 3+, в то время как сторона плёнки со стороны раствора защищена от окисления и включает в себя в основном  $Fe^{2+}$  в форме  $Fe(OH)_2$ , а также анионы AK или их комплексы с железом FeA<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>. В результате формируется пленка, имеющая, по аналогии с [39] градиент состава по толщине, а именно различное среднее состояние окисления ионов железа по толщине плёнки. В [54] было показано, что в результате высушивания на воздухе при комнатной температуре такой тонкой градиентной плёнки образуются микротрубки с морфологией свитков. Таким образом, основная сила, которая вызывает скручивание пленки, обусловлена различным состоянием её поверхностей, а именно градиентом состава и плотности двух сторон пленки. В процессе скручивания наряду с удалением воды наблюдается окисление кислородом воздуха поверхности пленки, которая со стороны раствора была защищена АК и содержала Fe<sup>2+</sup> в своем составе. Когда влажная плёнка подвергается стремительной сушке при температуре 130°С на воздухе, процессы скручивания, удаления воды И окисления протекают практически одновременно, при этом возникают дополнительные механические силы, «разрывающие» трубку на отдельные короткие фрагменты – спирали. На Рисунке 3.29 приведена модель трансформации Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O тонкой плёнки в микроспирали при высушивании.



Рисунок 3.29 – Гипотетическая схема формирования Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O спиралей при высушивании плёнки на воздухе при температуре 130°C [52]

# 3.2.3 Синтез диоксида титана в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей титана (III, IV) с газообразным аммиаком

На первом этапе синтеза были апробированы различные прекурсоры диоксида титана: растворы солей TiOSO<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. При исследовании особенностей протекания реакции на поверхности водного раствора соли титана (IV) оказалось, что в результате реакции медленно формируется рыхлая белая плёнка аморфного диоксида титана (IV):

$$TiOSO_4 + 2NH_4OH + nH_2O \rightarrow TiO_2 \cdot (n+1)H_2O + (NH_4)_2SO_4$$
(3.7)

В процессе высушивания плёнка растрескивалась на отдельные фрагменты, что свидетельствует о значительном содержании воды в её составе и механической нестабильности. При использовании растворов солей Ті (III) в начальный момент времени на поверхности раствора титана образовывалась тонкая синеватая плёнка, которая постепенно изменяла цвет на белый. Вероятно, в процессе синтеза происходит изменение степени окисления титана в плёнке с Ti<sup>3+</sup> до Ti<sup>4+</sup> под действием кислорода воздуха. Для проверки этого предположения были проведены расчеты гидрохимических равновесий в растворах солей Ti (III, IV) в программе Hydra-Medusa [312]. В соответствии с графиками на **Рисунке 3.30**, при равновесном pH=1,1 для водного 0,01 М раствора TiCl<sub>3</sub> наблюдается существование различных гидроксоформ Ti<sup>3+</sup>, TiCl<sup>2+</sup>, TiOH<sup>2+</sup>, TiOOH<sup>+</sup>, Ti(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, TiO(OH)<sub>2</sub>, а pH начала осаждения диоксида титана (IV) выше, чем pH начала осаждения гидроксида титана (III). Это означает, что при поглощении паров аммиака и реакций гидролиза в приповерхностной зоне раствора в первую очередь будет наблюдаться осаждение Ti(OH)<sub>3</sub>, с вероятным его последующим окислением кислородом воздуха до TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O.

Исследование влияния концентрации соли титана было проведено на примере реакций взаимодействия с аммиаком поверхностей растворов TiCl<sub>3</sub> с концентрациями 0,05 M и 0,025 M. Взаимодействие осуществлялось в течение 6 минут с использованием концентрированного раствора NH<sub>3</sub> в качестве источника газообразного реагента. В результате взаимодействия паров аммиака с более концентрированным раствором образовывалась белая плёнка с рыхлой «шубой» в форме распространяющихся в раствор от поверхности раздела длинных отростков твердого вещества. После отмывки и высушивания пленка, синтезированная на поверхности более концентрированного раствора, имела различную толщину на отдельных участках (**Рисунок 3.31**), от 3 до 5 мкм. Морфология поверхностей плёнки, находившихся в процессе синтеза со стороны раствора и со стороны газовой фазы, имеет значительные различия: плотная, сморщенная со стороны воздуха и рыхлая, «пушистая», образованная наночастицами – со стороны раствора. Размер частиц, из которых сформирована пленка, составлял 10-20 нм (Рисунок 3.31 Б).



Рисунок 3.30 – Результаты расчета гидрохимических равновесий в 0,01 М водном растворе TiCl<sub>3</sub> с помощью программ Hydra-Medusa: (А) – доля фракции соответствующей гидроксоформы Ti (III) в зависимости от pH раствора; (Б) – логарифмы концентраций гидроксоформ в растворе Ti (III, IV) в зависимости от его pH. Суммарная концентрация Ti (III, IV) равна 0,01 М, доля Ti (IV) в растворе составляет 1%



Рисунок 3.31 – СЭМ изображения плёнки, синтезированной на поверхности водного 0,05 М раствора TiCl<sub>3</sub> (pH=1,1) в результате взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub> в течение 6 минут: (A) – вид сбоку, в верхней части рисунка – Т-Г поверхность плёнки, находившаяся в процессе синтеза в контакте с воздухом; (Б) – Р-Т поверхность пленки, находившаяся в контакте с раствором в процессе синтеза

По данным ЭДРС микроанализа оказалось, что в состав синтезированной плёнки входят Ті, О и Сl в количестве, не превышающем 10 ат.%. Согласно данным РФА, синтезированная плёнка является рентгеноаморфной. Плёнка, сформированная на поверхности менее концентрированного раствора (0,025 M TiCl<sub>3</sub>), имела практически одинаковую толщину по всей протяженности. Для оценки влияния концентрации аммиака на морфологию продуктов реакции, были приготовлены растворы со следующими концентрациями: 10 M, 5 M, 1 M. Опыты проводились с 0,025 M раствором TiCl<sub>3</sub> в течение 6 минут. Оказалось, что при использовании наименьшей концентрации аммиака синтезированная плёнка имеет наименьшую толщину на отдельных участках, однако не является сплошной. Было высказано предположение, что формирование толстой плёнки с характерной «шубой» происходит при повышенной кислотности раствора реагента, при которой сначала наблюдается поглощение значительного количества аммиака толстым слоем раствора вблизи поверхности, и только на второй взаимолействия сталии начинается осаждение гидроксида титана В толстом приповерхностном слое с концентрацией OH<sup>-</sup>, достаточной для осаждения Ti(OH)<sub>3</sub>.

Для уменьшения толщины приповерхностной реакционной зоны раствора было проведено исследование влияния кислотности раствора TiCl<sub>3</sub>, которое осуществляли добавлением нескольких капель разбавленного раствора аммиака. Максимальный рН раствора, при котором не наблюдалось осаждения фиолетового осадка гидроксида титана (III) в растворе, составлял 1,5, что согласуется с результатами расчетов, представленными на Рисунке 3.30. Результаты синтеза плёнок на поверхности растворов со смещенным рН показали, что уменьшение концентрации TiCl<sub>3</sub> от 0,05 M до 0,01 M приводит к незначительному уменьшению толщины плёнки. Однако, при уменьшении концентрации раствора аммиака – источника паров NH<sub>3</sub> от 10 M до 1 M толщина плёнки вновь начинает увеличиваться. Это связано с тем, что при взаимодействии паров концентрированного аммиака с раствором титана (III) со смещенным значением pH за несколько секунд образуется плотная плёнка на поверхности, которая препятствует дальнейшему проникновению газообразного реагента в раствор, и реакция останавливается. При взаимодействии паров разбавленного аммиака с раствором титана (III) формируется несплошная плёнка, аммиак продолжает проникать в раствор в течение более длительного времени, необходимого для формирования сплошной толстой плёнки

твёрдого соединения на поверхности раствора. В результате наблюдается увеличение толщины плёнки при использовании разбавленного аммиака в качестве источника газообразного реагента.

Чтобы избежать присутствия ионов Cl<sup>-</sup> в составе синтезированных структур, было исследование влияние времени отмывки на химический состав плёнок, сформированных на поверхности 0,025 M TiCl<sub>3</sub> раствора в течение 8 минут взаимодействия с парами 1 М раствора NH<sub>4</sub>OH. Выдерживание осуществляли в течение 30 минут, 2, 5 и 24 часов. Оказалось, что плёнки, выдержанные на поверхности дистиллированной воды в течение суток, скручиваются при высушивании с образованием свитков длиной до 100 мкм и диаметром около 10 мкм (Рисунок 3.32 А). В состав свитков, согласно данным ЭДРС микроанализа, входят только атомы Ті и О. Установлено, что выдерживания плёнки на поверхности воды в течение 0,5, 2 или 5 часов недостаточно для её последующей трансформации в свитки. Эффект скручивания наблюдается только для плёнок, выдержанных на поверхности воды в течение 20-24 часов. Это явление может быть объяснено на основании результатов исследования методом СЭМ. Как можно видеть на Рисунках 3.32 Б, В, в процессе выдерживания плёнки на поверхности дистиллированной воды происходит уплотнение её верхней части (Т-Г сторона), обращенной к воздуху. Помимо формирования градиента плотности, при длительном выдерживании на поверхности воды плёнка становится на 5-10% тоньше. По всей видимости, это происходит за счет частичного её высыхания и протекающего процесса старения по типу гель-ксерогель.



Рисунок 3.32 – Результаты исследования влияния времени выдерживания на поверхности дистиллированной воды плёнок, синтезированных при взаимодействии 0,025 M раствора TiCl<sub>3</sub> с газообразным NH<sub>3</sub> в течение 6 минут: (A) – Оптическая фотография микросвитков; (Б, В) – СЭМ изображения плёнок, выдержанных на поверхности воды в течение 2 часов (Б) и 24 часов (В)

Исследование влияния состава раствора, присутствия а именно комплексообразователей, было проведено с использованием реагентов глицин, Трилон Б (динатриевая соль ЭДТА) и АК. С одной стороны, эти вещества позволяют сместить рН раствора соли титана, а с другой стороны, возможно формирование комплексных соединений титана в растворе, и эти два фактора должны оказать существенное влияние на морфологию, состав и строение продуктов реакции. При использовании глицина была приготовлена серия плёнок на поверхности 0,025 М растворов TiCl<sub>3</sub> с различным временем обработки аммиаком (от 4 минут до 15 минут). Концентрация глицина в растворе составила 0,05 М. Существенного влияния на морфологию пленок при исследовании методом оптической микроскопии не отмечено. При добавлении в раствор соли титана ЭДТА (0,025 моль/л) в качестве комплексообразователя, цвет раствора становится ярко синим, что связано с образованием прочных комплексов Ti(ЭДТА)<sup>-</sup> и ТіНЭДТА, которые устойчивы к воздействию паров аммиака в течение длительного времени, более 1 часа. В результате даже при взаимодействии с парами аммиака более суток плёнка не образовывалась, но наблюдалось осаждение незначительного количества белого осадка гидратированного оксида титана. Добавление АК до концентрации 0,01 М в раствор 0,025 М TiCl<sub>3</sub> с pH=1,5 и взаимодействие такого раствора с парами 1 М раствора NH4OH приводит к формированию на поверхности сплошной плёнки толщиной около 1 мкм. Изменение длительности воздействия от 2 до 30 минут практически не влияет на толщину образующейся плёнки, что свидетельствует о формировании сплошного покрытия уже в первые минуты синтеза. В результате высушивания такой плёнки она трансформируется в микросвитки (Рисунок 3.33 А) с увеличенным количеством витков (до 10) по сравнению с плёнками, полученными в аналогичных условиях, но без использования АК. Известно, что АК является не только комплексообразователем для ионов Ti<sup>3+</sup>, но и слабым восстановителем. В результате восстановительного действия АК в растворе содержится меньшая доля окисленных гидроксоформ Ti<sup>4+</sup> (Рисунок 3.30), чем в растворе TiCl<sub>3</sub> без добавок. Формируемая на поверхности раствора, содержащего анионы АК, плёнка имеет, вероятно, более выраженный градиент состава, а именно значительное различие среднего состоянии окисления атомов титана Ti (III) – Ti (IV) на поверхностях плёнки со стороны газообразного реагента и кислорода воздуха, являющегося окислителем, (Т-Г) и водного раствора, содержащего восстановитель (Р-Т).



Рисунок 3.33 – СЭМ изображения при различном увеличении микросвитков (А, Б), синтезированных на поверхности раствора 0,025 М TiCl<sub>3</sub> / 0,01 М АК и двух поверхностей Т-Г (В) и Р-Т (Г) плёнки, синтезированной на поверхности раствора 0,025 М TiCl<sub>3</sub> / 0,05 М АК в результате взаимодействия с парами 10 М раствора NH4OH в течение 4 минут

Можно отметить и значительную разницу морфологии поверхностей: на Рисунке 3.33 Б отчетливо видно, что синтезированная плёнка представляет собой градиентную структуру толщиной около 1 мкм: со стороны воздуха гладкая гелеобразная поверхность морщится за счет сжимания при высыхании, а нижняя насыщенная водой сторона плёнки, образованная наночастицами, имеет возможность к растягиванию. Вследствие значительного химического градиента и дифферента плотности наблюдается увеличение момента сил, способствующих трансформации при высушивании планарной структуры в микросвитки с большим количеством витков. При увеличении концентрации АК в растворе 0,025 M TiCl<sub>3</sub> до 0,05 M толщина синтезированной на его поверхности плёнки не превышает 10 нм (Рисунок 3.33 В, Г), а при концентрации 0,1 M плёнка вовсе не образуется даже в течение 40 минут выдерживания. С одной стороны, этот эффект может наблюдаться из-за смещения pH смешанного раствора в более кислую область. С другой стороны, возможно формирование в растворе более устойчивых к гидролизу комплексов Ti<sup>3+</sup> с анионами АК, чем гидроксоформы. Вероятно, в растворе с соотношением Ti<sup>n+/</sup>AK ≥ 1/1 формирование очень тонкой плёнки происходит только вблизи границы раздела, но не распространяется в глубину раствора.

Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии пропускания тонкой пленки, полученной на поверхности раствора TiCl<sub>3</sub>/AK, после её отмывки и перенесения на поверхность монокристаллического ИК-прозрачного кремния показало (**Рисунок 3.34** A), что в ней присутствуют анионы AK. Так, в спектре наблюдаются широкая полоса в области 3520-3220 см<sup>-1</sup> с минимумом при 3290 см<sup>-1</sup>, которая относится валентным колебаниям OH групп; наиболее интенсивная полоса поглощения при 1640 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям двойной C=C связи; в области 1300-400 см<sup>-1</sup> выражены полосы поглощения, характеризующие одинарные C-C и C-O связи; присутствуют полосы при 2915 и 2850 см<sup>-1</sup>, отвечающие валентным колебаниям C-H и при 1460 см<sup>-1</sup> – колебаниям CH<sub>2</sub> групп [316, 334].



Рисунок 3.34 – (A) – ИК-Фурье спектры пропускания плёнки на поверхности монокристаллического кремния, синтезированной на поверхности 0,05 M раствора TiCl<sub>3</sub> в присутствии 0,01 M AK (pH=1,5) в результате взаимодействия с парами 10 M раствора NH<sub>4</sub>OH в течение 4 минут до (1) и после прогрева в течение 15 минут при температуре

300°С (2); (Б) – Спектры ДО плёнок на поверхности плавленого кварца, синтезированных на поверхности 0,05 М раствора TiCl<sub>3</sub> в присутствии 0,005 М, 0,01 М и

0,02 М АК в результате взаимодействия с парами 10 М раствора NH4OH в течение 4

#### минут

Присутствие анионов АК в составе синтезированных плёнок проявляется и в изменении их оптических свойств. Спектры ДО серии плёнок диоксида титана, синтезированных на поверхности растворов с различным содержанием компонента, представлены на Рисунке 3.34 Б. Как можно видеть, при увеличении концентрации АК край полосы поглощения смещается в сторону длинных волн. В соответствии с данными [336], совместное использование диоксида титана и АК уменьшает мутагенное действие TiO<sub>2</sub>. С другой стороны, окрашенные покрытия на основе TiO<sub>2</sub> являются более эффективными в процессах преобразования энергии [337], поэтому синтезированные плёнки и микротрубки диоксида титана, содержащие различное количество АК в своём составе, могут быть востребованы для подобных применений.

С учетом закономерностей, которые были обнаружены при изучении условий образования плёнки диоксида титана на поверхности водного раствора TiCl<sub>3</sub>, был проведен ряд экспериментов с использованием водного раствора Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Оказалось, что оптимальной концентрацией раствора соли сульфата титана для получения сплошной плёнки с градиентом плотности и влажности, способной к трансформации в микротрубки, является 0,025 М. Взаимодействие на границе раздела фаз проводилось в стационарном режиме с использованием в качестве источника газообразного реагента 1 М раствора NH<sub>4</sub>OH. В результате 4 минут взаимодействия на поверхности раствора формируется интерференционная плёнка с характерными морщинами. После стадий отмывки и высушивания плёнка на поверхности планарной подложки трансформируется в микротрубки, СЭМ изображения которых приведены на **Рисунке 3.35**.



Рисунок 3.35 – СЭМ изображения при различных увеличениях микротрубок TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, полученных в результате взаимодействия поверхности 0,025 M раствора Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с равновесным pH=1,6 с газообразным NH<sub>3</sub> в течение 4 минут

Средние параметры микротрубок составляли: длина 100-200 мкм, диаметр около 4 мкм и толщина стенок около 500 нм. Последний параметр трубок, синтезированных на поверхности раствора сульфата титана (III) значительно меньше, чем у трубок, синтезированных в результате реакций гидролиза на поверхности водного раствора

хлорида титана (III). Этот факт можно объяснить результатами расчетов по программе Hydra-Medusa, согласно которым равновесный pH 0,025 M раствора сульфата титана равен 1,6, что несколько выше pH раствора хлорида титана (III) с той же концентрацией, даже после его смещения. Вероятно, на поверхности раствора сульфата титана (III) плёнка Ti(OH)<sub>3</sub> начинает формироваться сразу после воздействия молекул NH<sub>3</sub>, в то время как для раствора хлорида титана (III) на начальном этапе наблюдалось поглощение аммиака для достижения pH, необходимого для начала осаждения.

Интересным эффектом представляется появление характерных складок в процессе формирования тонкой плёнки на поверхности раствора сульфата титана (III). Процесс образования плёнки был зафиксирован с помощью оптического микроскопа, оснащенного цифровой камерой, при увеличении 10х для 0,05 M растворов солей титана  $Ti_2(SO_4)_3$  и TiCl<sub>3</sub> с pH 1,6 и 1,5 соответственно, при взаимодействии с газообразным NH<sub>3</sub>, подающимся в реактор с прозрачной верхней крышкой в проточном режиме (**Рисунок 3.36** А) или при радиальном направлении потока газа от периметра округлой ёмкости с раствором к её центру (Рисунок 3.36 Б).

Можно отметить общие черты формирования плёнок для всех испытанных растворов: скорость образования твёрдого продукта на поверхности раствора непостоянная, периоды роста чередуются с остановками, что является типичным для реакций, протекающих по диффузионно-кинетическому маршруту. Сформированная плёнка имеет интерференционную окраску, вероятно, свидетельствующую 0 неоднородности её толщины. Наблюдается возникновение характерных складок, протяженность которых в основном совпадает с направлением распространения газового потока. Некоторые складки преобразуются в разрывы, края которых начинают закручиваться. Возникновение остановок в процессе роста плёнки обусловлено постепенным поглощением газообразного аммиака определенной приповерхностной областью водного раствора. Пока рН в этой области не достигнет критического значения для образования осадка, аммиак не начинает поглощаться следующей зоной раствора. Кинетика и периодичность формирования плёнки зависят в большой степени от условий проведения реакции образования твёрдого соединения, таких как концентрации реагентов и направление диффузионных потоков.



Рисунок 3.36 – (A) – Серия последовательных оптических фотографий процесса формирования плёнки TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на границе раздела раствор-газ в проточном режиме. Диаметр ёмкости с раствором – 1 см. Время от начала взаимодействия указано в правом верхнем углу каждого снимка. (Б-Г) – Оптические фотографии плёнки диоксида титана, сформированной на поверхности водного раствора Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, в результате взаимодействия с газообразным аммиаком, подающимся в радиальном направлении. Увеличение составляет 10х (Б); 20х (В); 40х (Г)

На основании представленных наблюдений можно сделать вывод, что реакция на границе раздела между газообразным реагентом и раствором протекает по диффузионнокинетическому механизму, характерному для нелинейных реакций в пространственнораспределенных системах с формированием периодических самоорганизованных структур. Известными примерами возникновения пространственных диссипативных систем являются структуры Тьюринга [338], обусловленные распространением волн по двумерному образцу, а также кольца Лизеганга, которые часто возникают при образовании нерастворимого осадка в гелеобразной среде [339]. Можно предположить, что формирование нерастворимого соединения на поверхности водного раствора в условиях взаимодействия с газообразным реагентом происходит волнообразно. Для образования осадка необходимо, чтобы концентрация ионов превысила произведение растворимости и, более того, образовался пересыщенный раствор. Однако при формировании твёрдого вещества область пространства вблизи осадка обедняется, и скорость реакции уменьшается. Следующая порция осадка образуется, вероятно в другой области пространства, где удается достигнуть произведения растворимости и

пересыщения раствора для образования частиц или кристаллов. Радужная окраска формирующейся плёнки диоксида титана обусловлена, вероятно, периодическим изменением толщины образующейся прозрачной плёнки. Следует отметить, что формирование складок, направление которых совпадает с направлением фронта потока смеси, скорее всего обусловлено особенностями воздушно-газовой лиффузии газообразного реагента, а также механическими напряжениями, возникающими в градиентной плёнке. Таким образом, формирование диссипативных структур твёрдых веществ на поверхности водных растворов в результате взаимодействия с газообразными реагентами имеет определенные аналогии с известными эффектами Тьюринга и Лизеганга. На основе экспериментального опыта сформировалось наблюдение, что появление складок в процессе роста плёнки подтверждает формирование определенной периодической способствующей градиентной структуры, дальнейшему трансформированию синтезированной плёнки в тубулярные микроструктуры с морфологией свитков.

Исследование методом РФА (**Рисунок 3.37**) показало, что порошок микротрубок после синтеза является рентгеноаморфным. В результате термической обработки на воздухе при температуре 450°C в течение 10 минут на рентгенограмме образца были обнаружены максимумы при  $2\Theta = 25,3^{\circ}, 37,9^{\circ}, 47,9^{\circ}, 53,8^{\circ}, 55,0^{\circ}, 62,6^{\circ}, характерные для кристаллической структуры$ *I41/amd*анатаза (карта ICDD № 01-070-7348).



Рисунок 3.37 – Рентгенограммы порошков микротрубок диоксида титана, высушенных после синтеза на воздухе (1) и в результате термической обработки при 450°С (2)

На основании представленных экспериментальных результатов можно предположить, что в процессе формирования плёнок и микротрубок диоксида титана на границе раздела водный раствор хлорида титана (III) – газообразный NH<sub>3</sub> происходят следующие реакции:

$$\mathrm{NH}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{NH}_4^+ + \mathrm{OH}^- \tag{3.8}$$

$$TiCl_3 + 3OH^- \rightarrow Ti(OH)_3 + 3Cl^-$$
(3.9)

$$\operatorname{Ti}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{3} + 6\mathrm{OH}^{2} \to 2\mathrm{Ti}(\mathrm{OH})_{3} + 3\mathrm{SO}_{4}^{2}$$

$$(3.10)$$

$$4\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ti}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$$
(3.11)

Молекулы газообразного аммиака поглощаются тонкой приповерхностной зоной раствора и локально смещают его pH. На втором этапе взаимодействия на поверхности формируется плёнка Ті(OH)<sub>3</sub> в соответствии с реакциями (3.9) или (3.10), который далее окисляется до аморфного TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O по реакции (3.11). На следующей стадии процесса, при отмывке и выдерживании плёнки на поверхности дистиллированной воды, происходит старение поверхности плёнки со стороны воздуха, которое вызвано процессами частичного удаления воды и уменьшения объёма аморфного гелеобразного вещества, аналогичными переходу гель-ксерогель. Нижняя сторона плёнки, контактирующая с промывной жидкостью, остаётся насыщенной водой и сохраняет свою рыхлую структуру. В результате формируются градиенты плотности и степени гидратации по толщине плёнки, которые вызывают её скручивание в микротрубки при высушивании.

# 3.2.4 Синтез гидратированных оксидов металлов с общей формулой M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>•nH<sub>2</sub>O (M − Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, La, Ce) при обработке поверхности водных растворов солей соответствующих металлов газообразными реагентами

В качестве газообразного реагента возможно использовать не только пары аммиака, но и другие газообразные реагенты: О<sub>3</sub>, воздух (O<sub>2</sub>), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>. В **Таблице 3.2.** представлены некоторые результаты синтеза неорганических оксидов и гидроксидов на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный реагент.

Таблица 3.2 – Основные результаты синтеза оксидных соединений на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный реагент

		Реагент	Характеризация состава	
элемент, порядко- вый номер	Реагент в	В	продукта (на основе	Кристаллическое
	растворе	газовой	методов РФА, ЭСХА,	строение
		фазе	ЭДРС микроанализа)	
22 ті	TiCl <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	$TiO_{\alpha}$ $\mu$ H <sub>2</sub> O	Аморфн.,
22 11			1102/11120	Тетрагон. (анатаз)
	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MnO· $\theta$ , 15H <sub>2</sub> O, $\lambda$ –MnO <sub>2</sub>	Куб.
25 Mn	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Тетрагон., куб.
23 1011	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	€–MnO <sub>2</sub>	Гексагон.
	KMnO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	
	FeCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	γ-FeOOH	Ромб.
26 Ee	FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O	Тригон., Аморфн.
2010	FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Куб.
	FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> /AK	NH <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O	Аморфн.
	Co(CH2COO)2	NH <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>1,62</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>0,38</sub>	Тригон
27 Co	e0(en;e00)2		$\cdot n H_2 O$	i phi oli.
27 00	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> /	Bra	Na-CoOa	Моноки
	NaCH <sub>3</sub> COO	<b>D</b> 12	TVd <sub>X</sub> COO <sub>2</sub>	WOHOKJI.
28 Ni	Ni(CH <sub>3</sub> )COO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Ni(OH) <sub>x</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>y</sub> (CO <sub>3</sub> )	Аморфн.
50 Sn	SnF <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Sn <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Тригон.
57 La	LaCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	La(OH) <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Гексагон.
58 Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O	Куб.

Так, электронные микрофотографии плёнки, синтезированной в результате обработки поверхности раствора CoCl<sub>2</sub> газообразным озоном представлены на **Рисунке 3.38.** Можно видеть, что плёнка сформирована массивами нанолистов толщиной около 45 нм, ориентированных преимущественно перпендикулярно границе раздела.



Рисунок 3.38 – СЭМ изображения плёнки гидратированного оксидного соединения на основе Со (II, III), синтезированной на поверхности раствора CoCl<sub>2</sub> в результате его обработки газообразным О<sub>3</sub>: (A) – вид на плёнку сбоку; (Б) – изображение P-T поверхности плёнки

В результате взаимодействия раствора Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> концентрацией 0,05 М и газообразного аммиака на поверхности раствора образуется плёнка толщиной в зависимости от длительности обработки от 1,5 до 3,0 мкм, при высушивании трансформирующаяся в микротрубки (**Рисунок 3.39**) длиной от 400 до 700 мкм с диаметром около 10 мкм. Стенки трубок состоят из плотно упакованных нанокристаллов размером менее 20 нм. Было проведено исследование микротубулярного порошка методом ИК-Фурье спектроскопии (Рисунок 3.39 Б). Наличие широкого максимума при 3350 см<sup>-1</sup> и пика с максимумом 1653 см<sup>-1</sup> позволяет сделать вывод о наличии связи O-H, относящаяся к адсорбированной воде. Пик 2917 см<sup>-1</sup> отвечает за валентные колебания связи C-H при ацетат-анионе. Интенсивный пик с максимумом 1381 см<sup>-1</sup>, а также более слабый пик при 832 см<sup>-1</sup> могут быть интерпретированы как деформационные колебания С<sup>--</sup>О в карбонат-анионе. Пик деформационных колебаний связи Ni<sup>2+</sup>-O находится при 684 см<sup>-1</sup> [334]. Таким образом, синтезированное соединение с большой долей вероятности может быть описано следующей формулой Ni(OH)<sub>x</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>y</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Результаты синтеза и исследования плёнки CeO<sub>2</sub>, сформированной нанолистами, обладающими  $Fm \exists m$  кристаллической решеткой [карта ICDD № 01-078-5328], структурный тип флюорит, представлены на Рисунке 3.40. Важно, что слои отмеченных составов, перенесенные после стадий реакции и удаления избытка реагентов на поверхность твердых подложек, при высушивании на воздухе скручиваются в микротрубки, представленные, в частности, на Рисунке 3.40 В, которые, вероятно, могут обладать многими новыми практически важными свойствами [64].



Рисунок 3.39 – (A) – СЭМ изображение микротрубок гидратированного оксидного соединения на основе Ni (II), синтезированных на поверхности раствора Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в результате его обработки газообразным NH<sub>3</sub>; (Б) – ИК-Фурье спектр пропускания порошка с микротубулярной морфологией



Рисунок 3.40 – Результаты синтеза и исследования плёнки CeO<sub>2</sub>, синтезированной на поверхности водного раствора Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в результате его обработки газообразным NH<sub>3</sub>: (A) – СЭМ изображение плёнки сбоку; (Б) – Рентгенограмма порошка с морфологией микротрубок; (В) – Оптическая фотография микротрубок

Следует отметить некоторые обнаруженные общие закономерности образования плёнок гидратированных оксидных соединений на границе раздела раствор соли металла – газообразный реагент.

Во-первых, многие из образующихся соединений являются слабо окристаллизованными или аморфными. В последнем случае модель образования плёнки включает в себя стадии образования золя наночастиц в тонком приповерхностном слое раствора, с дальнейшим переходом в стабильную плёнку геля на поверхности раствора. Во-вторых, многие гидроксидные соединения являются относительно высоко растворимыми, по сравнению, например, с труднорастворимыми неорганическими сульфидами. В-третьих, следует отметить хорошую растворимость газообразного реагента – аммиака в приповерхностном слое водного раствора электролита. Данные обстоятельства в совокупности приводит к тому, что в случае неорганических оксидных соединений на поверхности раствора может образоваться толстая, до 15 микрометров толщиной, плёнка, содержащая большое количество воды в своем составе. Такие толстые плёнки не способны скручиваться с образованием микротубулярных структур. Поэтому при исследовании возможности получения микроструктур с морфологией свитков необходимо было использовать определенные методические приемы. В частности, отмечено, что в оригинальных условиях синтеза оксида марганца со структурой бирнессита на поверхности образуется плёнка, обладающая градиентом состава по толщине. Среднее состояние окисления ионов марганца в таком слое выше со стороны газа-окислителя, чем на поверхности, контактирующей с раствором соли, содержащем ионы марганца в степени окисления 2+. Такой же подход можно использовать при синтезе микротрубок гидратированных неорганических оксидов других металлов, способных к окислению в «мягких» условиях, например Со, Ni, Ti, Fe, Ce. Используя данный подход, были впервые синтезированы микротубулярные структуры оксидов (гидроксидов) титана, железа, никеля, церия. На основе выполненной экспериментальной работы можно предложить гипотезу образования микротубулярных структур оксидов, формирующихся путем сворачивания градиентной плёнки. Градиент может быть задан условиями синтеза, например, использованием в качестве прекурсора реагента в меньшей степени окисления, чем продукт реакции. В качестве доказательства данной гипотезы можно привести результаты изучения межфазных реакций взаимодействия с аммиаком катионов близких по свойствам металлов, лантана и церия. Если в качестве прекурсора использовать раствор соли La<sup>3+</sup>, то в результате реакции образуются кристаллы гидроксида лантана La(OH)<sub>3</sub> с морфологией рыхлой плёнки, не образующей тубулярные структуры. Для церия характерно образование устойчивого оксидного соединения CeO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, что и наблюдается при использовании в качестве реагентов растворов солей Се<sup>3+</sup>. В результате синтеза формируется плёнка с характерным градиентом химического состава по толщине, а именно с различным средним состоянием окисления ионов церия (III, IV). При высушивании такой тонкой градиентной плёнки наблюдается окисление поверхности,

обращенной к раствору в процессе синтеза, и возникают механические силы стягивания, вызывающие деформацию её планарной структуры.

Важным итогом представляется и обнаруженная возможность управления составом и кристаллической структурой продуктов взаимодействия в широком диапазоне. Так, только для оксидных соединений на основе железа, возможно, регулируя состав раствора, получить как аморфные плёнки, микротрубки или спиралеобразные микроструктуры, так и кристаллические Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> материалы с разнообразной морфологией. Широкий ряд соединений может быть синтезирован в результате изменения состава газообразного реагента, что, например, было продемонстрировано на примере обработки растворов солей Co (II) газообразными Br<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>.

#### 3.3 Синтез фторидов металлов

## 3.3.1 Синтез фторида лантана с кристаллической структурой тисонита в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей лантана с газообразным фтороводородом

При обработке водного раствора LaCl<sub>3</sub> с концентрацией 0,035-0,050 М в стационарных условиях в течение 40 минут с газообразным HF на его поверхности образуется тонкая прозрачная плёнка [38]. Исследование синтезированных соединений методом СЭМ показало (**Рисунок 3.41**), что данная плёнка, образованная на границе раздела водный раствор – воздух (HF), состоит из массивов наночастиц, имеющих форму нанолистов, основная часть которых ориентирована преимущественно перпендикулярно границе раздела раствор-воздух. Причем, в нижней части плёнки (со стороны раствора) наблюдается меньшая плотность упаковки двумерных наночастиц. Как следует из результатов электронной микроскопии, толщина этих нанолистов составляет 7-15 нм, а площадь каждого 0,5-2,5 мкм<sup>2</sup> в зависимости от условий синтеза.

Влияние различных условий синтеза на процесс формирования плёнки на границе раздела демонстрируется на Рисунках 3.42-3.45.



Рисунок 3.41 – СЭМ изображение (вид сбоку) плёнки, синтезированной на поверхности водного 0,035 М раствора LaCl<sub>3</sub> в результате её обработки газообразным HF в течение 40 минут [40]

В первую очередь следует отметить, что увеличение концентрации соли лантана в рабочем растворе способствует формированию более плотного слоя. Изображения на Рисунке 3.42 А-В демонстрируют, что толщины синтезированных плёнок увеличиваются при увеличении концентрации водного раствора соли, однако при высоких концентрациях плёнка становится неоднородной по толщине на различных участках. Поверхность плёнок со стороны газовой фазы (Рисунок 3.42 Г-Е) более ровная, чем поверхности, контактировавшей с раствором в процессе синтеза (Рисунок 3.42 Ж-И). Можно отметить, что при высоких концентрациях раствора на поверхности плёнки со стороны воздуха также отмечаются значительные шероховатости. Анализируя различия в изображениях поверхностей плёнок со стороны водного раствора, можно отметить, что при использовании разбавленных растворов количество нанолистов в одном массиве не превышает 8 (Рисунок 3.42 Ж), в то время как в более концентрированных растворах оно близко 40 (Рисунок 3.42 И). Изменяется и размер двумерных частиц, формирующих плёнку в сторону увеличения диаметра при использовании более концентрированных растворов. Геометрические параметры частиц, формирующих плёнку, определены методом анализа фотографий с помощью программы Digital Micrograph (Gatan Inc.), а усредненные значения толщины нанолистов частично приведены в Таблице 3.4 (ниже в тексте данного параграфа).



Рисунок 3.42 – СЭМ изображения плёнок, синтезированных на поверхности водных растворов LaCl<sub>3</sub> с различной концентрацией в результате её обработки газообразным HF в течение 40 минут: (A-B) – вид сбоку; (Г-Е) – вид на поверхность плёнки со стороны газовой фазы; (Ж-И) – вид на поверхность плёнки со стороны водного раствора. Концентрации растворов LaCl<sub>3</sub> составили 0,025 М (А, Г, Ж); 0,05 М (Б, Д, З); 0,10 М (В,

Е, И)

Существенное влияние на морфологию синтезированных плёнок оказывает также рН используемого раствора. На **Рисунке 3.43** приведены фотографии плёнок, синтезированных на поверхности 0,035 М солянокислых растворов LaCl<sub>3</sub> с различной концентрацией HCl. pH раствора в 0,1 М HCl составлял 1,1, а pH раствора соли лантана в 0,001 М HCl составлял 3,1. В сильно кислой среде отмечается образование более пористых плёнок, чем в менее кислой среде. Также pH раствора тонко регулирует толщину и площадь нанолистов: в результате использования более кислых растворов, образуются нанолисты с толщиной пластин 16-18 нм (Рисунок 3.43 А), а при использовании растворов с pH 3,1 – нанолисты с толщиной 6-8 нм (Рисунок 3.43 Б).



Рисунок 3.43 – СЭМ изображения (А, Б) плёнок, синтезированных в результате взаимодействия водных 0,035 М растворов LaCl<sub>3</sub> с различным pH и газообразного HF в течение 40 минут и профили сканирования (В, Г) между точками 1 и 2 поверхностей плёнок: (А, В) – pH = 1,1; (Б, Г) – pH=3,1. pH раствора регулировался содержанием HCl

Данные РФА, приведенные на Рисунке 3.44, подтверждают, что оба образца представляют LaF<sub>3</sub> с кристаллической структурой тисонита [340]. Однако, можно отметить несколько особенностей рентгенограмм, которые характеризуют особенности кристаллического строения синтезированных кристаллов. Прежде всего обращает внимание, что на обеих рентгенограммах слабо выражены рефлексы от [001] и смежных направлений, что подтверждает 2D морфологию синтезированных кристаллов. Хорошо выражено различное соотношение интенсивностей пиков от различных кристаллографических направлений. Так, для образца, синтезированного из раствора с рН 1,1 (Рисунок 3.44, линия 1), соотношение значений интенсивностей на углах  $2\Theta$  = отвечающих за направления [110] and [111] соответственно, немного меньше 1. В то же время для образца, синтезированного из раствора с pH 3,1 (Рисунок 3.44, линия 2), данное значение близко 2. Возможной причиной такого соотношения интенсивностей для образца 2 может быть преимущественная ориентация 2D кристаллов перпендикулярно поверхности. С другой стороны, повышенная интенсивность сигналов направлений [h00] and [hk0] образца 2 по сравнению с образцом 1 может свидетельствовать о большей анизотропии 2D кристаллов.



Рисунок 3.44 – Рентгенограммы LaF<sub>3</sub> плёнок, синтезированных на поверхности 0,035 M водных растворов LaCl<sub>3</sub> с pH=1,1 (*1*) и pH=3,1 (*2*) в результате их обработок газообразным HF в течение 40 минут

Чтобы проверить данное предположение о различиях в морфологии кристаллов, было выполнено моделирование по методу Ритвельда с применением MAUD программы. Результаты приведены в **Таблице 3.3**.

Характеристики, приведенные в Таблице 3.3 подтверждают результаты СЭМ исследования, а именно свидетельствуют, что при повышении рН водного раствора реагента плотность упаковки нанолистов из которых состоит плёнка, существенно увеличивается, прежде всего за счет увеличения числа нанолистов в одном массиве, а также за свет увеличения площади нанолиста практически в 3 раза.

**Таблица 3.3** – Размер кристаллитов частиц LaF<sub>3</sub>, синтезированных на поверхности LaCl<sub>3</sub> растворов с pH 1,1 (Образец *1*) и pH 3,1 (Образец *2*)

h k	1-	1	Размер кристаллитов, Å.	Размер кристаллитов, Å.	
	К	1	Образец 1, рН 1,1	Образец 2, рН 3,1	
1	0	0	321,2	346,6	
0	0	1	48,5	38,8	
1	1	0	327,3	347,3	

На следующем этапе было проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений удельной поверхности образцов LaF<sub>3</sub>, синтезированных при использовании растворов соли лантана с различным pH. Значения удельной поверхности были рассчитаны для идеализированного случая: куб LaF<sub>3</sub> объемом 1 см<sup>3</sup> фрагментирован на равные листы толщиной *d*. Площадь каждого листа составила 2 см<sup>2</sup>, а их количество - 1/*d*. Если плотность твердого тела равна  $\rho$ , то удельная поверхности образцов с разной толщиной двумерных кристаллов использовался упрощенный одноточечный метод БЭТ. Экспериментальные результаты и расчеты удельной поверхности для различных толщин 2D нанокристаллов представлены в **Таблице 3.4**. В расчетах не учитывается площадь боковой поверхности двумерных частиц, поскольку её вклад в удельные значения не является значительным. Результаты показывают, что экспериментальные значения не толщиной поверхности образца *l* с условной толщиной кристаллов «18 нм» примерно в три раза меньше, чем для образца *2* «6 нм», что очень хорошо согласуется с теоретическими значениями удельной поверхности для 2 ма

**Таблица 3.4** – Значения удельной поверхности LaF<sub>3</sub> образцов с различной толщиной 2D кристаллов

Название образца в соответствии со	Значения удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г		
средними значениями толщины листов,	Эксперимент		
установленными по данным СЭМ,	БЭТ	Расчет	
pH 0,035 М раствора LaCl <sub>3</sub>			
Образец 1 «18 нм», pH 1,1	20±4	18,8	
Образец «10 нм», pH 2,2	30±5	33,9	
Образец 2 «6 нм», pH 3,1	63±5	56,5	

Результаты анализа площади удельной поверхности, РФА и СЭМ исследований находятся в согласии и позволяют утверждать значительные различия в морфологии образцов LaF<sub>3</sub>, синтезированных при различных рН водных солянокислых растворов реагентов.

Исследование зависимости морфологии образцов от длительности синтеза показало, что при увеличении времени взаимодействия происходят изменения толщины

плёнки, образующейся на поверхности водного раствора соли. Так, по фотографиям плёнки, сформированной в течение 10 мин, представленных на **Рисунке 3.45** А, Б можно отметить, что толщина плёнки составляет в среднем 340 нм, что практически совпадает с диаметром нанолистов, образующих плёнку, при условии их преимущественной ориентации перпендикулярно поверхности раздела фаз. Хорошо видно, что плёнка не является сплошной, таким образом обеспечивается диффузия газообразного реагента и продолжается рост кристаллов твёрдого соединения.



Рисунок 3.45 – СЭМ изображения плёнок, синтезированных в результате взаимодействия газообразного HF с поверхностью водных растворов LaCl<sub>3</sub> (C=0,035 M, pH=2,2) в течение 10 минут (A, Б), 20 минут (B, Г), 40 минут (Д, Е). На фотографиях A,

В, Д представлены изображения плёнок сбоку, на фотографиях Б, Г, Е – вид

поверхности плёнок со стороны водного раствора (Р-Т)

При увеличении времени синтеза до 20 минут на поверхности раствора формируется плёнка со средней толщиной около 450 нм (Рисунок 3.45 В, Г), и уменьшенной пористостью. Анализ СЭМ изображений плёнки, синтезированной в результате 40 минут взаимодействия (Рисунок 3.45 Д, Е) показал, что толщина плёнки значительно отличается на различных участках, а диаметр двумерных наночастиц отличается незначительно от значения частиц, полученных в течение 20 минут обработки. При этом отмечается увеличение количества частиц с одинаковой их ориентацией в одном массиве, а также наблюдается такая плотная упаковка кристаллов, что они имеют характерную деформацию. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 60 минут изменений в морфологии плёнки значительных ПО сравнению с плёнками, сформированными в течение 40 минут, не наблюдалось. Вероятно, в течение 40 минут на поверхности раствора образуется плотная сплошная плёнка, которая препятствует диффузии газообразного реагента, и реакция останавливается естественным образом.

На основании исследований морфологии образующихся в результате межфазной реакции плёнок были определены оптимальные условия синтеза, которые способствуют образованию градиентных плёнок, способных при высушивании на воздухе при комнатной температуре скручиваться с образованием микросвитков длиной до 1,5 мм и диаметром около 100 мкм. Серия последовательных фотографий, демонстрирующих процесс трансформации плёнки, представлена на **Рисунке 3.46**. Ссылка на видеозапись процесса сворачивания приведена в приложении А.



Рисунок 3.46 – Серия последовательных фотографий, демонстрирующих процесс трансформации плёнки LaF<sub>3</sub> в микросвитки при высушивании на воздухе при комнатной температуре [40]

На ИК-Фурье спектре пропускания, полученном от порошка с микротубулярной морфологией, закрепленном на поверхности пластины монокристаллического кремния, присутствуют только полосы поглощения от молекул адсорбционной воды (3400 см<sup>-1</sup> и 1640 см<sup>-1</sup>), а также полосы поглощения, обусловленные колебаниями La-F связей при 335 см<sup>-1</sup>. ИК-Фурье спектр приведен на **Рисунке 3.48**.

Оптическая фотография микротубулярных структур и СЭМ изображение отдельной микротрубки представлены на **Рисунке 3.47**. Согласно результатам ЭДРС микроанализа, приведенных на Рисунке 3.47 В, в составе трубки нет примеси ионов хлора, которые могли бы войти в качестве примесей из раствора реагента.



Рисунок 3.47 – Изображения LaF<sub>3</sub> микротрубок: (А) – оптическая микрофотография; (Б) – СЭМ изображение. (В) – ЭДРС спектр микротрубок, синтезированных в результате 40 минут взаимодействия поверхности 0,035 М водного раствора LaCl<sub>3</sub> с газообразным HF



Рисунок 3.48 – ИК-Фурье спектр пропускания порошка микротрубок, синтезированных на поверхности 0,035 М водного раствора LaCl<sub>3</sub> (pH=2,2) в результате взаимодействия с газообразным HF в течение 40 минут

Результаты исследования особенностей синтеза плёнки фторида лантана на поверхности 0,035 М раствора La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с pH от 1 до 5 аналогичны представленным выше: наблюдается формирование градиентных плёнок с толщиной 200-800 нм, способных при высушивании трансформироваться в микросвитки. Однако, при использовании сильнокислых растворов соли, содержащих 1 М HNO<sub>3</sub>, морфология продуктов реакции отвечала морфологии планарной, устойчивой к скручиванию пленки, образованной из отдельных плотно упакованных наночастиц диаметром несколько сотен нм. Типичное СЭМ изображение такой плёнки приведено на **Рисунке 3.49** А. На рентгенограмме плёнки (Рисунок 3.49 Б), перенесенной на поверхность пластины монокристаллического кремния, отображаются только пики серии [001] направлений, характерных для

кристаллической структуры тисонита. Данная картина свидетельствует о значительном текстурировании плёнки, когда большая часть составляющих её частиц ориентирована своей *с*-осью перпендикулярно поверхности пластины кремния.



Рисунок 3.49 – (A) – СЭМ изображение поверхности плёнки LaF<sub>3</sub>, синтезированной на поверхности сильнокислого (1 M HNO<sub>3</sub>) раствора La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в результате 40 минут взаимодействия с газообразным HF; (Б) – рентгенограммы плёнок LaF<sub>3</sub> на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных в результате 40 минут взаимодействия с газообразным HF на поверхности 0,035 M раствора La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в присутствии 1 M HNO<sub>3</sub> (1) и с равновесным pH (2)

Изображения ПЭМ, приведенные на **Рисунке 3.50**, согласуются с результатами РФА и подтверждают монокристаллическую природу наночастиц и их характерную ориентацию.



Рисунок 3.50 – ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения изображения наночастиц LaF<sub>3</sub>, синтезированных на поверхности сильнокислого (1 M HNO<sub>3</sub>) раствора La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в результате 40 минут взаимодействия с газообразным HF: (A) – общий вид; (Б) – ПЭМ высокого разрешения одной частицы; (В) – ПЭМ высокого разрешения отдельной области частицы. Вставки на рисунках Б, В представляют результат Фурье преобразования соответствующих изображений [49]

экспериментальных В результате анализа данных можно предположить следующий механизм образования плёнок ориентированных нанокристаллов LaF<sub>3</sub>. В начале взаимодействия образуются двумерные наночастицы, которые расположены горизонтально по поверхности раствора и удерживаются силами поверхностного натяжения. Пока молекулы HF ещё могут проникать через зазоры между первичными частицами. рост вторичных кристаллов, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности, происходит на поверхности растворов LaCl<sub>3</sub> или La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с pH = 1,5-4,5 [40]. Известно из литературных источников [342, 343], что растворимость LaF<sub>3</sub> в растворе азотной кислоты больше, чем в воде. При этом, ионы фтора более подвижны и первыми покидают поверхность твёрдого тела, за счет фторидных вакансий поверхность LaF<sub>3</sub> заряжается положительно [344]. Вероятно, повышенная растворимость в сильнокислой среде ограничивает рост вторичных кристаллов в глубину раствора. Кроме этого, высокая концентрация протонов уменьшает степень диссоциации молекул HF при растворении в водном растворе, так что не достигается необходимое значение произведения растворимости для формирования вторичных кристаллов перпендикулярно поверхности раздела. Таким образом, в случае использования сильнокислых (1 М HNO<sub>3</sub>) растворов происходит формирование тонкой плёнки, состоящей из одного слоя нанокристаллов, имеющих ориентацию оси с нормально к поверхности раздела. Увеличение длительности взаимодействия приводит только к незначительному, до 40 нм, увеличению толщины двумерных кристаллов, формирующих плотную плёнку.

На основании совокупности проведенных исследований методами СЭМ, ПЭМ, РФА, ЭДРС микроанализа, ИК-Фурье спектроскопии пропускания можно утверждать, что в результате взаимодействия водных растворов LaCl<sub>3</sub> или La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с парами HF на поверхности раздела формируется плёнка LaF<sub>3</sub>, состоящая из двумерных нанокристаллов с кристаллической структурой тисонита, имеющих преимущественную ориентацию перпендикулярно границе раздела фаз. Морфология плёнки определяется условиями синтеза, такими как pH и концентрация раствора, длительность обработки. Определены оптимальные условия синтеза, при которых синтезированная плёнка при высушивании на воздухе трансформируется в микросвитки с диаметром до 100 мкм и длиной до 2 мм. Установлено, что при использовании сильнокислых (1 М HNO<sub>3</sub>) растворов происходит формирование тонкой плёнки толщиной до 40 нм, состоящей из одного слоя нанокристаллов, имеющих ориентацию оси *с* нормально к поверхности раздела.

### 3.3.2 Синтез фторида скандия на поверхности водных растворов солей скандия при действии газообразного фтороводорода

В результате взаимодействия водного 0,02 М раствора ScCl<sub>3</sub> с газообразным HF на поверхности раствора соли образуется [48] несплошная плёнка белого цвета. Исследование методом оптической микроскопии, результаты которого приведены, в частности, на **Рисунке 3.51** А, показало, что такая плёнка имеет морфологию фрактальной сети. После промывки и переноса на кремниевую пластину синтезированные структуры были охарактеризованы с помощью СЭМ (Рисунок 3.51 Б-Г).



Рисунок 3.51 – Изображения микроструктур, синтезированных на поверхности 0,02 М водного раствора ScCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным HF: (A) – оптическая микрофотография в режиме отражения; (Б) – СЭМ изображение микроструктур, синтезированных в результате 30 минут обработки; (В, Г) – СЭМ изображение изображение микроструктур, синтезированных в результате 60 минут обработки [48]

Как видно на изображениях, синтезированная фрактальная сеть состоит из подобных «ежам» структур, образованных стержнями длиной до 6-7 мкм. Длина стержнеобразных кристаллов зависит от продолжительности межфазного взаимодействия. В течение первых 30 мин реакции образуются кристаллы длиной до 3-4

мкм (Рисунок 3.51 Б). Через 60 мин взаимодействия максимальная длина составляла 6-7 мкм (Рисунок 3.51 В, Г). Видно, что из одного зародыша кубической формы растёт несколько стержнеобразных кристаллов. На некоторых фотографиях также можно увидеть кристаллы кубической формы (Рисунок 3.51 Г) с длиной каждой грани до 500 нм.

Если использовать более концентрированный 0,1 М раствор соли скандия в качестве прекурсора, то на его поверхности формируется сплошная пленка, со стороны воздушно-газовой смеси состоящая из кубических кристаллов (**Рисунок 3.52** A), а ориентированные стержневые кристаллы растут на противоположной стороне, обращенной к раствору (Рисунок 3.52 Б).



Рисунок 3.52 – СЭМ изображения микроструктур, синтезированных на поверхности 0,1 М (А-Г) и 0,05 М (Д, Е) водных растворов ScCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным HF: (А) – вид на плёнку сверху, Т-Г поверхность; (Б) – вид снизу, Р-Т; (В, Г) – вид сбоку под разными углами с различным увеличением; (Д) – вид сверху на островковую несплошную плёнку, Т-Г; (Е) – вид сбоку на островковую плёнку

Изображения на рисунке 3.52 В, Г демонстрируют вид синтезированной плёнки сбоку, под различными углами. На Рисунке 3.52 Д, Е представлены СЭМ изображения

несплошной пленки, выращенной на поверхности 0,05 М раствора. Островки, на которых плёнка сплошная, имеют диаметр до 20 мкм, а стержнеобразные кристаллы в центральных частях предпочтительно ориентированы вдоль нормали к поверхности пленки. На краях этих участков упорядоченность нарушена, характерна разупорядоченная ориентация стержнеобразных кристаллов. Диаметр островков и общую степень покрытия поверхности раствора пленкой можно регулировать, изменяя концентрацию раствора в диапазоне 0,02-0,1 М.

Результаты РФЭ спектроскопии синтезированных плёнок представлены на **Рисунке 3.53**. Спектр имеет характерные для Sc ( $2p_{1/2}$ , 410,3 эВ и  $2p_{3/2}$ , 406,0 эВ) и F (1*s*, 686,3 эВ) электронов максимумы энергий связи. Пик, относящийся к Sc2*p* электронам, имеет значительно расщепленные спин-орбитальные компоненты ( $\Delta$ =4,3 эВ), что соответствует Sc<sup>3+</sup> состоянию [345]. Пик F1*s* электронов с центром при 686,3 эВ может быть отнесен к энергии связи металл-фтор [325]. Согласно результатам анализа методом РФЭС, отношение Sc/F составляет 24/76, что соответствует стехиометрическому составу ScF<sub>3</sub>.



Рисунок 3.53 – РФЭ спектры кристаллов фторида скандия на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных на поверхности 0,02 М раствора ScCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным HF: (A) – общий вид; (Б) – область 2*p* электронов скандия; (В) – область 1*s* электронов фтора

Определение химического состава кристаллов методом ЭДРС микроанализа (Рисунок 3.54 A) показало, что в состав кристаллов входят только Sc и F, а среднее атомное соотношение Sc/F составило 23/77, что подтверждает стехиометрию состава синтезированного соединения ScF<sub>3</sub>.

Результаты исследования методом ИК-Фурье спектроскопии, представленные на Рисунке 3.54 Б, находятся в согласии с данными РФЭС и ЭДРС. Полосы поглощения в области 600-480 см<sup>-1</sup> могут быть связаны с колебаниями Sc-F связи, в частности полоса при 605 см<sup>-1</sup> соответствует основной частоте колебаний в ScF<sub>3</sub>, а две компоненты при 495 см<sup>-1</sup> и 550 см<sup>-1</sup> связаны с вращением октаэдрической группы [ScF<sub>6</sub>] [346-348]. Полосы поглощения с максимумами при 3380 см<sup>-1</sup> и 3230 см<sup>-1</sup> в этом спектре следует отнести, соответственно валентным колебаниям ОН-связей молекул воды [334] и полос валентных колебаний HF фтористого водорода [349].



Рисунок 3.54 – Результаты исследования стержнеобразных кристаллов ScF<sub>3</sub> на поверхности монокристаллического кремния методами спектроскопии: (A) – ЭДРС спектр; (Б) – ИК-Фурье спектр пропускания

Типичная рентгенограмма плёнки ScF<sub>3</sub> приведена на **Рисунке 3.55** А. Высокоинтенсивные пики при углах Брэгга  $2\Theta = 22,1$  и  $2\Theta = 45,2$  градуса и другие, менее интенсивные, с отмеченными (*hkl*) направлениями, относятся к кристаллическим плоскостям ScF<sub>3</sub> с кубической кристаллической решеткой и пространственной группой  $Pm\overline{3}m$  (карта ICDD № 00-046-1243, [350]), демонстрирующей сильную текстуру [100]. Дополнительные серии дифракционных пиков, отмеченные на рисунке синим цветом и звездочками, могут быть отнесены к кристаллическим плоскостям новой полиморфной модификации фторида скандия. Был проведен дополнительный синтез фторидов скандия в результате взаимодействия с газообразным HF водных растворов солей ScCl<sub>3</sub> и Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с pH=1 и pH=3. В каждом случае рентгенограммы были идентичны представленным на Рисунке 3.55 А, и содержали как кубическую модификацию, так и неизвестную полиморфную фазу. На Рисунке 3.55 Б представлены экспериментальная рентгенограмма микроструктур с морфологией фрактальной сети из подобных ежам кристаллов и обработанная по методу Ритвельда (красная линия). Пики, относящиеся кубической фазе

отмечены красными точками. Оказалось, что относительное содержание кубической фазы с  $a = 4,00378 \pm 0,00008$  Å не превышает в данном случае 7 %.



Рисунок 3.55 – Рентгенограммы плёнки (А) и фрактальной сети (Б), состоящих из кристаллов фторида скандия. Пояснения в тексте

Ведущим специалистом ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» к.г.-м.н. И.А. Касаткиным наблюдаемые рефлексы новой фазы были проиндексированы в пространственной группе *Р6/mmm* с постоянными решетки *а* = 7,81626 ± 0,00002 Å и  $c = 4,01144 \pm 0,00002$  Å (**Рисунок 3.56**).

Построенная с помощью ПО Топаз 5.0 структура новой модификации ScF<sub>3</sub> приведена на Рисунках 3.56 Б, В. Она состоит из октаэдров ScF<sub>6</sub> с общими углами, расположенных в шестигранных кольцах внутри слоев, параллельных плоскости *ab*. Слоистая структура аналогична слоям гексагональной вольфрамовой бронзы или гексагональной модификации WO<sub>3</sub>, которые можно рассматривать как структурные прототипы. Высота элементарной ячейки равна высоте октаэдра и аналогична высоте в кубической структуре ScF<sub>3</sub> ( $c_{hex} \approx a_{cub}$ ). Это объясняет ориентированный рост стержнеобразных кристаллов гексагональной решеткой с на первоначально кубических заметить сформированных кристаллах, которые можно на СЭМ изображениях, приведенных на Рисунках 3.51 Г, 3.52 В. Элементарная ячейка новой фазы содержит 3 формульные единицы ScF<sub>3</sub> и имеет плотность 2,400 г/см<sup>3</sup>, что меньше плотности кубической фазы (2,638 г/см<sup>3</sup>). Каналы внутри гексагональных колец, которые наложены друг на друга, могут принимать различные ионы и небольшие молекулы; это делает новую фазу интересной и многообещающей матрицей с потенциально

настраиваемыми свойствами. Также можно ожидать, что новая гексагональная фаза ScF<sub>3</sub> должна быть более реакционной, чем кубическая, потому что каналы могут обеспечивать диффузию.



**Рисунок 3.56** – Изображения гексагональной кристаллической структуры *h*-ScF<sub>3</sub>: (A) – *Р6/mmm* элементарная ячейка и проекции на плоскость *ab*: (Б) – неискаженной (пр. гр. *Р6/mmm*) и (В) – искаженной (пр. гр. *Р6<sub>3</sub>/mmc*) структуры с наклоненными октаэдрами

ScF<sub>6</sub>

Как видно из изображения на Рисунке 3.56 В, структура может быть подвержена определенным искажениям, которые сохраняют октаэдры  $ScF_6$  стабильными, как жесткие структурные единицы, но допускают их наклон. Гексагональная симметрия при этом сохраняется, но пространственная группа при искажении изменяется на Р6<sub>3</sub>/ттс (подгруппа исходной Р6/ттт). В искаженной (модулированной) структуре размер элементарной ячейки решетки удвоен вдоль оси с по сравнению с неискаженной. При увеличении угла наклона октаэдров следует ожидать уменьшения объема элементарной ячейки. Уточнение структуры при комнатной температуре в рамках модели двойной ячейки с  $a = 7.81627 \pm 0.00002$  Å и  $c = 8.02289 \pm 0.00004$  Å приводит к расчетной плотность новой фазы 2,393 г/см<sup>3</sup>. При комнатной температуре угол Sc-F-Sc, измеренный в цепочках вдоль оси с, составлял 176,7 градуса. В серии аналогичных уточнений, сделанных для данных, полученных при 373, 473 и 573 К, валентный угол монотонно уменьшался и в конечном итоге составлял 175,4 градуса при самой высокой температуре, когда отклонение оси F-Sc-F октаэдра от структурного по оси с достигало до 2,3 градуса. Экстраполяция этой тенденции к более низким температурам предсказывает существование неискаженной структуры с пространственной группой Р6/тт около 0 К. Неискаженная Р6/тт и модулированная Р63/тт структуры депонированы в базу данных ICSD [351] под номерами 434103 и 434104 соответственно.
Если при синтезе использовать 0,02 M раствор Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в 1M HNO<sub>3</sub>, то в результате 60 минут обработки газообразным HF на поверхности образуется несплошная пленка, которая состоит из одномерных кристаллов длиной до нескольких микрометров. СЭМ изображение кристаллов представлено на **Рисунке 3.57** А.



Рисунок 3.57 – СЭМ изображения ScF<sub>3</sub> микротрубок: (А) – общий вид; (Б, В) – вид сверху на совокупность трубок на различных участках образца; (Г) – вид на открытый конец единичной трубки

Большинство кристаллов представляют собой полые микротрубки диаметром до 1 мкм и длиной до 5 мкм (Рисунок 3.57 Б). Сложно оценить соотношение трубок и стержней в образце, так как на каждом сканируемом участке образца определяются как полые тубулярные структуры, так и стержневидные кристаллы, ориентация которых не позволяет точно определить наличие полостей. Толщина стенок трубок не превышает 70 нм (Рисунок 3.57 Б, В). По виду трубки на Рисунке 3.58 В можно предположить, что они имеют гексагональную кристаллическую структуру. Также можно отметить наличие незначительного количества кубических кристаллов с длиной грани до 400 нм (Рисунок 3.57 Б, В).

Результаты исследования синтезированного образца методом РФА не представлены графически, т.к. рентгенограммы в целом идентичны приведенным на Рисунке 3.55. В данном случае результаты РФА согласуются с данными СЭМ и подтверждают образование смеси двух кристаллических модификаций ScF<sub>3</sub>, а именно кубической с пр. гр.  $P\overline{m}3m$  (ICSD 77071, [350]) и гексагональной с пр. гр.  $P6_3/mmc$  [50].

На Рисунке 3.58 А-В показаны результаты исследования методом СИМ микротрубок ScF<sub>3</sub>, синтезированных в результате 40 мин обработки. Хорошо видны шестиугольные призматические полые структуры с выраженными кристаллографическими гранями. На Рисунке 3.58 Б изображена трубка диаметром около 850 нм и толщиной стенки 25 нм, а на изображении 3.58 В – трубка с диаметром близким 780 нм и толщиной стенки примерно 15 нм. Очевидно, что эти структуры имеют диаметры, близкие диаметрам трубок, синтезированных в результате 60 мин обработки (Рисунок 3.59), но при этом наблюдается меньшая толщина стенок у трубок, синтезированных в течение меньшего времени обработки. Обращает на себя внимание наличие незначительного количества кубических кристаллитов как самих по себе, так и на стенках трубок.



Рисунок 3.58 – СИМ изображения ScF<sub>3</sub> микротрубок при различном увеличении: (A) – общий вид; (Б, В) – вид на открытые концы разных трубок [51]

Результаты исследования методами ПЭМ, ПЭМ ВР и электронографии стенки микротрубки, синтезированной в результате 20 мин реакции, приведены на **Рисунке 3.59**. Следует отметить, что трубки ScF<sub>3</sub> имеют монокристаллическую природу стенок. Согласно дифракции электронов, характерная ориентация микротрубки соответствует кристаллографическому направлению оси *с* (ось зоны - [001]). На основании изображения на Рисунке 3.59 Б можно предположить, что толщина стенки трубки не превышает 10 нм, поскольку возможно просветить её при воздействии электронного пучка. Изображение ПЭМ ВР стенки трубки (Рисунок 3.59 В) подтверждает её монокристаллическую природу и ориентацию трубки вдоль оси *с* с характерным  $d_{(001)} = 0,40$  нм.



Рисунок 3.59 – ПЭМ (А) и ПЭМ ВР (Б, В) изображения стенки микротрубки ScF<sub>3</sub>: (А) – общий вид и электронограмма; (Б, В) – ПЭМ ВР изображения избранной области трубки при различных увеличениях [51]

На основании экспериментальных данных можно предложить следующую модель образования микротрубок ScF<sub>3</sub> на границе раздела сильнокислый раствор Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – газообразный HF. В начальный момент на поверхности раствора образуются свободно плавающие гидрофобные кубики фторида скандия, которые могут служить как центры кристаллизации для дальнейшего роста кристаллов микротрубок, по аналогии с [352]. Можно выделить две возможные причины роста полых кристаллических структур. Вопервых, после стадии быстрого образования кубических кристаллов может наблюдаться дефицит катионов скандия в близлежащей области раствора, а низкая концентрация прекурсора во время осаждения может являться причиной образования полых структур [353]. Во-вторых, состав раствора является основным фактором образования трубок, поскольку полых структур не наблюдалось при синтезах с использованием 0,02 М раствора  $Sc(NO_3)_3$  с более высоким pH = 2 или сильнокислого более концентрированного 0,05 М раствора Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>. В обоих последних случаях наблюдалось образование стержневидных кристаллов ScF<sub>3</sub> различных размеров, но полых трубок среди них обнаружено не было. Роль HNO<sub>3</sub> в составе раствора прекурсора может заключаться как в повышении растворимости исходных кристаллов ScF<sub>3</sub>, так и в конкурирующем действии большого количества активных ионов в растворе. На второй стадии процесса скорость роста замедляется из-за меньшей концентрации катионов скандия в области реакции. Согласно экспериментальным данным, на этом этапе толщина стенки трубки медленно увеличивается за счет осаждения ионов, диффундирующих в зону реакции из раствора. Гипотетическая модель образования полых микроструктур, приведенная на Рисунке 3.60,

подтверждается тем фактом, что уже после 20 мин реакции обнаружены трубки с окончательными диаметрами и длинами. Увеличение времени реакции с 20 до 60 мин приводит только к увеличению толщины стенки с 10 до 70 нм.



Рисунок 3.60 – Гипотетическая модель формирования полых 3D микроструктур ScF3

В заключение параграфа можно констатировать, что при проведении взаимодействия между растворами солей скандия и молекулами HF из газовой фазы на поверхности растворов в условиях диффузионных и пространственных ограничений определены условия образования плёнок, фрактальных сетей, 1D кристаллов и микротрубок (3D структур) фторида скандия с новой полиморфной гексагональной модификацией, структура которой впервые решена.

## 3.3.3 Синтез фторидов металлов с общей формулой MF<sub>y</sub>·(M – Y, La, Ln, Sr, Pb) в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей соответствующих металлов с газообразным фтороводородом

В результате работы определены условия образования плёнок на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный реагент (HF) следующих соединений: SrF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub>. В **Таблице 3.5** приведены результаты исследования синтезированных соединений данного ряда, а также соединений LaF<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub>, условия получения которых приведены в параграфах 3.3.1. и 3.3.2. соответственно, методом порошковой рентгенографии.

На Рисунке 3.61 приведены экспериментальные рентгенограммы некоторых синтезированных соединений. Так, большинство исследованных фторидов лантаноидов имеют кристаллическую решетку *Р* 3*c1* структурного типа тисонита (Рисунок 3.61 А). Фторид свинца, согласно полнопрофильному анализу по методу Ритвельда, кристаллизуется (Рисунок 3.61 Б) в двух полиморфных модификациях, кубической *Fm* 3*m* (ICDD 01-084-0323) и ромбической *Pnma* (ICDD 01-076-8206) [354]. Фторид стронция,

рентгенограмма которого представлена на Рисунке 3.61 В имеет кристаллическое строение типа флюорита (пространственная группа *Fm 3m*, карта ICDD № 01-086-2418).

Соединение	Порядковый номер	Произведение	Пространственная группа
MF <sub>x</sub>	элемента М	растворимости,	(экспериментальные
		-Log K <sup>0</sup>	результаты)
ScF <sub>3</sub>	21		Pm̄3m, P6₃/mmc
SrF <sub>2</sub>	38	8,54	Fm 3m
YF <sub>3</sub>	39	11,2	Рентгеноаморфный
LaF <sub>3</sub>	57	8,69	P 3c1
CeF <sub>3</sub>	58	9,52	P 3c1
NdF <sub>3</sub>	60	9,89	P 3c1
SmF <sub>3</sub>	62	10,02	P 3c1
EuF <sub>3</sub>	63	12,15	P 3c1
TbF <sub>3</sub>	65	10,68	Рентгеноаморфный
HoF <sub>3</sub>	67	10,88	Рентгеноаморфный
PbF <sub>2</sub>	82	7,44	Fm 3m, Pnma

**Таблица 3.5** – Основные результаты исследования плёнок, синтезированных на границе раздела водный раствор соли металла-газообразный НF, методом порошкового РФА



Рисунок 3.61 – Рентгенограммы некоторых неорганических фторидов, синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный HF: (A) – LnF<sub>3</sub>; (Б) – PbF<sub>2</sub>; (B) – SrF<sub>2</sub>

Согласно литературным данным [355, 356], трифториды лантаноидов могут кристаллизоваться в нескольких полиморфных модификациях. В частности, для фторидов SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> при низких температурах характерно кристаллическое строение ромбического β-YF<sub>3</sub> структурного типа. Экспериментальные результаты формирование рентгеноаморфных соединений показали YF<sub>3</sub>. TbF<sub>3</sub>. HoF<sub>3</sub> И тисонитоподобных SmF<sub>3</sub> и EuF<sub>3</sub> в результате взаимодействия поверхности растворов соответствующих солей и газообразного HF. Следует отметить, что при синтезе в неравновесных условиях может наблюдаться образование неравновесных модификаций и/или изменение параметров элементарной ячейки в соответствии с правилом ступеней Оствальда. При получении PbF<sub>2</sub> в условиях химических реакций на границе раздела раствор-газ формируется двухфазная смесь фторида свинца, но, при этом известно [357], что и низкотемпературная ромбическая структура *Рита*, и высокотемпературная кубическая *Fm* 3*m* могут быть синтезированы осаждением из водных растворов. Обсуждение вопроса кристаллохимических особенностей фторидов металлов, образующихся в условиях синтеза на границе раздела раствор-газ, требует продолжения после накопления необходимого экспериментального материала.

Как показали эксперименты, плёнки LnF<sub>3</sub> толщиной до 4 мкм способны при высушивании трансформироваться в микросвитки длиной до 2 мм и диаметром до 100 мкм. Типичные оптические фотографии таких микротрубок при различных увеличениях представлены на **Рисунке 3.62** А, Б. СЭМ исследование показало, что микротрубки LnF<sub>3</sub>, обладающие кристаллической структурой тисонита, имеют морфологию, аналогичную микротрубкам LaF<sub>3</sub>, подробно описанную в параграфе 3.3.1. Так, на Рисунке 3.62 (В) представлено СЭМ изображение стенки микросвитка CeF<sub>3</sub> сбоку, на котором отчетливо видно строение стенки трубки, образованной двумерными нанокристаллами, имеющими преимущественную ориентацию перпендикулярно протяженности стенки трубки. Фотографии на Рисунке 3.62 Г, Д демонстрируют различия в морфологии внешней и внутренней поверхностей микротрубки. Толщина двумерных нанокристаллов многих представителей соединений класса LnF<sub>3</sub>, синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела, не превышает 10 нм.



Рисунок 3.62 – Оптические фотографии (А, Б) микротрубок EuF<sub>3</sub> при различном увеличении; СЭМ изображения (В-Е) стенок микротрубок CeF<sub>3</sub> и NdF<sub>3</sub>: (В) – вид сбоку стенки микротрубки CeF<sub>3</sub>, (Г) – внешняя поверхность микротрубки CeF<sub>3</sub>; (Д, Е) – внутренние поверхности микротрубок CeF<sub>3</sub> (Д) и NdF<sub>3</sub> (Е)

На основании проведенного исследования можно сделать заключение, что в результате взаимодействия на границе раздела водный раствор соли металла М (где М – Sc, Y, La, Ln, Sr, Pb) с молекулами НF из газовой фазы на воздухе, на поверхности раствора формируются плёнки труднорастворимых соединений MF<sub>y</sub>. Из ряда синтезированных соединений можно выделить фториды лантаноидов CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, которые обладают кристаллической структурой тисонита, имеют морфологию 2D нанокристаллов и способны при определенных условиях синтеза при высушивании на воздухе трансформироваться в микротубулярные структуры длиной до 2 мм и диаметром до 100 мкм.

### 3.4 Синтез галогенидов серебра

## 3.4.1 Синтез хлорида серебра на поверхности растворов солей серебра при действии газообразного хлороводорода

Результатом межфазного взаимодействия газообразного HCl и водного раствора соли серебра являлось образование белой плёнки, удерживаемой силами поверхностного натяжения на поверхности водного раствора. На первом этапе были апробированы растворы AgCH<sub>3</sub>COO, AgNO<sub>3</sub> и Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> в качестве прекурсоров плёнки галогенида серебра. Оказалось, что в составе плёнки, полученной с на поверхности раствора аммиаката серебра, присутствуют кубические кристаллы NH<sub>4</sub>Cl, что было подтверждено методами СЭМ, ЭДРС, РФА. Что касается результатов синтеза с использованием равновесных растворов ацетата и нитрата серебра, то первые опыты показали, что при использовании растворов с одинаковой 0,05 М концентрацией, на поверхности таких растворов при обработке парами HCl в течение 10 мин. формируются плёнки белого цвета. Методом СЭМ установлено (**Рисунок 3.63**), что синтезированные плёнки образованы частицами с размером 1-2 мкм при использовании раствора AgCH<sub>3</sub>COO и размером около 600-800 нм при использовании АgNO<sub>3</sub>. Для дальнейших экспериментов по изучению кинетики роста плёнок были выбраны растворы нитрата серебра с равновесным значением pH.



**Рисунок 3.63** – СЭМ изображения плёнок, синтезированных на поверхности 0,05 M раствора AgCH<sub>3</sub>COO (A) и 0,05 M раствора AgNO<sub>3</sub> (Б) в течение 10 мин воздействия HCl

На Рисунке 3.64 представлены результаты исследования методом СЭМ плёнок хлорида серебра, синтезированных на поверхности 0,04 М и 0,01 М равновесных растворов AgNO<sub>3</sub> в течение 1 минуты. Согласно СЭМ изображениям, плёнки,

синтезированные за одну минуту взаимодействия, представляют собой сети, состоящие из частиц хлорида серебра размерами до 600 нм – при использовании 0,01 М раствора нитрата серебра (Рисунок 3.64 А) и до 1 мкм – на поверхности 0,04 М раствора (Рисунок 3.64 Б). Таким образом, на поверхности более концентрированного раствора за одну минуту образуются частицы большего размера. Обращает на себя внимание, что все частицы имеют выраженную планарную форму. Некоторые частицы имеют не округлый, а ограненный контур, напоминающий квадрат. Можно отметить, что на поверхности разбавленного раствора частицы соединяются между собой в сетку преимущественно вершинами (отмечено эллипсом на Рисунке 3.64 Б), а при синтезе на поверхности раствора с относительно более высокой концентрацией образуются частицы в основном неправильной геометрическую формой и соединённые не только вершинами, но и гранями (отмечено эллипсом на Рисунке 3.64 А).



Рисунок 3.64 – СЭМ изображения сети частиц хлорида серебра, синтезированных на поверхности 0,04 М (А) и 0,01 М (Б) растворов нитрата серебра в течение 1 минуты взаимодействия с газообразным HCl; (В) – ЭДРС спектр частиц AgCl на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных в результате 1 минуты взаимодействия с газообразным HCl на поверхности 0,04 М водного раствора AgNO<sub>3</sub>

Состав синтезированных наночастиц был определен методом ЭДРС микроанализа. Спектр, представленный на Рисунке 3.64 В, подтверждает, что в состав частиц входят Ag и Cl в атомном соотношении 1/1, что соответствует стехиометрическому соотношению элементов в составе AgCl.

Результаты РФА образца, синтезированного на поверхности 0,04 М водного раствора AgNO<sub>3</sub> в результате 1 минуты воздействия паров HCl, приведены на **Рисунке 3.65**. На рентгенограмме плёнки на поверхности монокристаллического кремния можно

отметить максимумы при 27,9°, 32,3°, 46,3°, 54,9°, 57,5°, 76,8°, 85,8°, относящиеся AgCl с кубической кристаллической решеткой *Fm 3m* с параметром *a*=5,47 Å [354].



**Рисунок 3.65** – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности 0,04 М водного раствора AgNO<sub>3</sub> в результате воздействия паров HCl

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что при обработке поверхности раствора соли серебра (AgNO<sub>3</sub> или AgCH<sub>3</sub>COO) парами HCl образуются несплошные плёнки с морфологией фрактальных сетей, сформированных из наночастиц. При прочих равных условиях синтеза, наночастицы на поверхности раствора AgCH<sub>3</sub>COO крупнее, чем на поверхности раствора AgNO<sub>3</sub>. Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии пропускания показало что синтезированные плёнки AgCl являются ИК-прозрачными в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>. ИК-Фурье спектр такого образца приведен ниже, на Рисунке 4.16 в параграфе 4.2.2. Исследование методом РФА подтверждает, что состав синтезированных плёнок, соответствует кристаллической структуре  $Fm \ 3m$  с параметром решётки a=5,47 Å, характерным для AgCl.

### 3.4.2 Синтез бромида серебра в результате взаимодействия поверхности раствора нитрата серебра с газообразным бромоводородом

В процессе воздействия молекул бромоводородной кислоты на раствор нитрата серебра на его поверхности образовывалась плёнка молочного цвета с розоватым оттенком. При этом отмечено, что для формирования плёнки требовалось более длительное время синтеза по сравнению со скоростью образования AgCl. Так, при действии паров HCl визуально заметная плёнка на поверхности раствора соли серебра

формировалась в течение уже 1 минуты реакции, то в парах НВг формирования плёнки визуально не отмечено даже в течение 1,5 часа. На **Рисунке 3.66** представлена оптическая фотография плёнки, синтезированной в течение 21 часа в парах НВг. Как показали результаты исследования методом СЭМ, приведенные на Рисунке 3.66 Б, толщина плёнки составляет около 200 нм, а сформирована она наночастицами с размером около 200 нм (Рисунок 3.66 В).



**Рисунок 3.66** – Оптическая фотография (А) и СЭМ изображения при различных увеличениях (Б, В) плёнки, синтезированной на поверхности 0,02 М раствора AgNO<sub>3</sub> в результате действия газообразного HBr в течение 21 часа

Исследование методом РФА, результаты которого приведены на Рисунке 3.67, показало, что состав плёнки отвечает в основном соединению AgBr с кубической кристаллической решеткой  $Fm \ 3m$  с параметром a=5,7745 Å [354], однако можно отметить незначительное количество примесной фазы, соответствующие максимумы на дифрактограмме отмечены \*. Можно предположить, что при длительном синтезе на воздухе при высокой влажности атмосферы внутри реактора может наблюдаться образование незначительного количества Ag<sub>2</sub>O.



**Рисунок 3.67** – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности 0,04 М водного раствора AgNO<sub>3</sub> в результате воздействия паров HBr

Относительно низкая скорость формирования бромида серебра может быть связана с меньшим давлением насыщенных паров HBr над его водным раствором. Так, для 38% HCl при 20°C давление паров составляет 210 мм рт. ст., а для 48% раствора HBr при 20°C только 0,09 мм рт. ст. [358].

На основании экспериментальных результатов можно сделать вывод, что в процессе взаимодействия раствора соли серебра и газообразного галогеноводорода на границе раздела раствор-газ происходят следующие реакции:

$$AgCH_{3}COO + HCl \rightarrow AgCl + CH_{3}COOH$$
(3.12)

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3 \tag{3.13}$$

$$Ag(NH_3)_2NO_3 + 2HCl \rightarrow AgCl + NH_4NO_3 + NH_4Cl$$
(3.14)

$$AgNO_3 + HBr \rightarrow AgBr + HNO_3 \tag{3.15}$$

# 3.5 Синтез наночастиц и микроструктур благородных металлов (M – Rh, Pd, Ag, Pt, Au) на поверхности растворов их солей в результате восстановления газообразным гидразином

В результате взаимодействия газообразного  $N_2H_4$  с поверхностью водного раствора соли 0,01 M AgCH<sub>3</sub>COO / 0,125 M NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO в течение одного часа на поверхности раствора образовывалась тонкая плёнка [47]. СЭМ исследование (**Рисунок 3.68** A, Б) показало, что плёнка состоит из плоских частиц толщиной до 10-60 нм и площадью поверхности более 10 мкм. Большинство частиц имеют гексагональные очертания. Значение внутреннего угла типичного кристалла составляет 120°. Ряд крупных частиц имеет необычные зубчатые границы с треугольными вырезами. Как видно из обзорного изображения ПЭМ (Рисунок 3.68 В) образца, полученного в результате 20 минут обработки поверхности раствора газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, формирования сплошной плёнки не наблюдается. За более короткое время синтеза нанолисты Ag имеют площадь поверхности до 3 микрон, а их совокупность образует фрактальную сеть. Изображение на Рисунке 3.68 Г демонстрирует частицу с типичными дефектами, возникающими в процессе роста кристалла. Выбранная для исследования методом ПЭМ ВР область (Рисунок 3.68 Д) демонстрирует монокристаллическую природу одиночной частицы Ag с характерным для ГЦК кристаллической решетки серебра межплоскостным расстоянием.



Рисунок 3.68 – СЭМ (А, Б) и ПЭМ (В-Д) изображения 2D нанокристаллов Ag, синтезированных на поверхности водного раствора AgCH<sub>3</sub>COO/NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO в результате взаимодействия с газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: (А) – общий вид; (Б) – вид сбоку; (В) – общий вид фрактальной сети и электронограмма выбранной области; (Г) – ПЭМ изображение одиночной частицы; (Д) – ПЭМ ВР выбранной области частицы [47]

Рентгенограмма от фрактальной сети частиц Ag, перенесенных на поверхность кремния, показана на **Рисунке 3.69**. Можно видеть серию дифракционных пиков, относящихся к кристаллическим плоскостям серебра с пространственной группой *Fm 3m* [359]. На дифракционной картине преобладает пик серебра (111), указывающий на преимущественную ориентацию кристаллов, что совпадает с данными дифракции электронов.

В соответствии с расчетами гидрохимических равновесий по программе Hydra-Medusa [312], ионы серебра в растворе реагента при pH 6 находятся преимущественно в формах Ag<sup>+</sup> и AgCH<sub>3</sub>COO. В начальный момент взаимодействия с газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на поверхности жидкой фазы образуются зародыши Ag, и поверхностное натяжение водного раствора удерживает их на поверхности. В соответствии с литературными данными [360], ацетат-ионы адсорбируются на поверхности (111) кристаллов Ag преимущественно и действуют как блокирующий агент. В результате этого наблюдается анизотропный рост кристалла в направлении (110). На следующем этапе взаимодействия основная часть поверхности раствора покрывается нанопластинами серебра, и ориентированное присоединение может стать доминирующим способом образования гигантских 2D частиц с большой площадью поверхности. Экспериментально наблюдаемые типичные кристаллические дефекты в двумерных частицах серебра, а именно двойникование плоскостей и специфические грани являются характерными структурными дефектами [122, 361], подтверждающими механизм ориентированного роста и сращивания соседних наночастиц в условиях пространственных ограничений. Возможная модель процесса формирования двумерных частиц серебра на поверхности раствора в результате восстановления газообразным реагентом представлена на **Рисунке 3.70**.



**Рисунок 3.69** – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности 0,01 М водного раствора AgCH<sub>3</sub>COO в результате воздействия паров N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут



Рисунок 3.70 – Гипотетическая модель формирования плёнки из наночастиц серебра в результате восстановления на поверхности раствора

Если для смещения pH раствора соли серебра в нейтральную область использовать не NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, а аммонийную соль ЛК, то продуктами реакции восстановления под

действием N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на поверхности раствора в зависимости от времени обработки являются фрактальные сети (**Рисунок 3.71** A) или сплошные плёнки (Рисунок 3.71 Б) [53]. Хорошо заметно различие между поверхностями, находившимися в процессе синтеза со стороны газообразного реагента (Рисунок 3.71 В) и со стороны водного раствора реагента (Рисунок 3.71 Д, Е). На Рисунке 3.71 Г приведено изображение синтезированной плёнки сбоку, на котором можно видеть, что она сформирована двумерными листами, веером расходящимися от одного центра в сторону раствора. Толщина плёнки составляет 400-500 нм.



Рисунок 3.71 – СЭМ изображения плёнок из наночастиц Ag, синтезированных на поверхности водных растворов AgCH<sub>3</sub>COO/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit в результате взаимодействия с газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: (A) – в течение 10 минут; (Б-Е) – в течение 60 минут; (Б, В) – вид на поверхность плёнки со стороны газообразного реагента при различном увеличении; (Г) – вид сбоку; (Д, Е) – вид на Р-Т поверхность плёнки при различных увеличениях

Анализ результатов РФА, представленных на Рисунке 3.72, позволяет предположить, что в плёнке, синтезированной на границе раздела водный раствор AgCH<sub>3</sub>COO/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit-газообразный N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, помимо стандартной кубической (ГЦК) фазы, присутствует определенное количество гексагонального полиморфа 4H-Ag (карта ICDD  $\mathbb{N}^{\circ}$  01-087-0598). Два четко видимых пика при 35,9 и 40,3 град. могут быть отнесены к плоскостям (004) и (102) гексагонального серебра (отмечены буквой «Н» на рентгенограмме). Содержание гексагональной модификации серебра составило в продукте реакции около 5-7 %. Гексагональное серебро, как известно [362], имеет механические и физико-химические свойства, значительно отличающиеся от свойств

традиционной кубической формы: оно более твердое и хрупкое, имеет более темный цвет, а пониженная симметрия гексагональной кристаллической решетки позволяет ему проявлять активность для усиления КРС. Последнее свойство было исследовано, а его результаты представлены в параграфе 6.5.



Рисунок 3.72 – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности водного раствора 0,01 M AgNO<sub>3</sub>/0,25 M (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут

ПЭМ изображения образца, синтезированного в течение 10 мин обработки, представлены на **Рисунке 3.73**. Изображение дифракции электронов, приведенное на вставке Рисунка 3.73 А, подтверждает поликристаллическую природу напоминающего цветок массива из многочисленных монокристаллических «лепестков» (Рисунок 3.73 Б), имеющих ориентацию в различных направлениях. Межплоскостное расстояние 0,23 нм (Рисунок 3.73 В) согласуется с расстоянием между плоскостями (111) в ГЦК решетке серебра.

Можно предположить следующую модель формирования серебряных цветов в условиях межфазной реакции. В цитратном растворе серебро в основном присутствует в форме растворимых комплексов  $[Ag_3(Cit)_{n+1}]^{3n-}$  (n = 1, 2, 3...), устойчивых в воде [363]. В начальный момент взаимодействия зародыши серебра образуются на поверхности раствора, а поверхностное натяжение удерживает их на плаву. Цитрат-ионы адсорбируются преимущественно на поверхности (111) кристаллов Ag (ГЦК) и действуют как блокирующий агент [360]. Это приводит к анизотропному росту кристаллов предпочтительно в направлении (110), что приводит к образованию характерных серебряных пластинок, напоминающих лепестки.



Рисунок 3.73 – ПЭМ и ПЭМ ВР изображения наночастиц Ag, синтезированных на поверхности водного раствора 0,01 M AgNO<sub>3</sub>/0,25 M (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 10 минут: (A) – общий вид массива с формой цветка и изображение дифракции электронов (на вставке); (Б) – ПЭМ ВР одной монокристаллической частицы; (В) – ПЭМ ВР выбранной области частицы

В отличие от рассмотренного выше случая с раствором, содержащим в качестве основной реагирующей единицы нейтральные комплексы AgCH<sub>3</sub>COO, в случае цитратного раствора, при достаточном избытке цитрат-ионов, в основном в растворе существуют заряженные комплексы  $[Ag_3(Cit)_{n+1}]^{3n-}$  (n = 1, 2, 3...), которые могут покрывать поверхность растущих кристаллов. Это приводит к тому, что двумерные частицы не располагаются вдоль поверхности раствора, а, отталкиваясь друг от друга, занимают положение нормально поверхности раздела. Совокупность двумерных лепестков, формирующихся практически из одного центра, образует «цветок». В свою очередь, в зависимости от концентрации «цветов» на поверхности, они объединяются в двумерную фрактальную сеть или близкую к сплошной плёнку на поверхности раствора. Плотность плёнки увеличивается в процессе синтеза в первую очередь за счет увеличения размеров «лепестков и цветов»; относительно немногочисленные новые зародыши также могут образовывать и заполнять свободную поверхность раствора новообразованными структурами. Наконец, образуется сплошная плёнка серебра, которая препятствует дальнейшему взаимодействию на границе раздела газ-жидкость, и скорость реакции быстро снижается. Экспериментальная толщина синтезированной плёнки могла достигать 600 нм.

Основные результаты определения условий формирования плёнок и микротрубок в результате восстановления водного раствора, содержащего прекурсор благородного металла, газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> приведены в **Таблице 3.6**. **Таблица 3.6** – Основные результаты синтеза нано- и микроструктур благородных металлов в результате восстановления на границе раздела водный раствор соли металла

			Характеризация		
	Энамант	Реагент,	продукта (на	Морфологические особенности	
	Элемент,	использовавшийся	основании	(на основании исследований	
	порядковыи	для приготовления	данных РФА и	методами оптической микроскопии,	
	номер	раствора	ЭДРС	СЭМ, ПЭМ)	
			микроанализа)		
	<sup>45</sup> Rh	RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Аморфный	Пористые плёнки и тубулярные	
				микроструктуры длиной до 100 мкм	
				с толщиной стенки около 500 нм,	
				образованной сферическими	
				частицами размером до 200 нм с	
				включением агломератов размером	
				до 1 мкм.	
	<sup>46</sup> Pd	PdCl <sub>2</sub>	Pd, <i>Fm</i> 3 <i>m</i>	Фрактальные сети из наночастиц	
				размером 30-50 нм, сплошные	
				плёнки толщиной 100-200 нм,	
				микросвитки длиной до 7 мм	
				(Рисунок 3.74 В).	
	<sup>47</sup> Ag	AgNO <sub>3</sub>	Ag, <i>Fm</i> <b>3</b> <i>m</i>	Фрактальные сети из наночастиц	
				размером до 1 мкм, плёнки,	
				микросвитки длиной до 5 мм	
				(Рисунок 3.74 Г)	
	<sup>78</sup> Pt	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Pt, <i>Fm</i> 3 <i>m</i> ,	Фрактальные сети из наночастиц	
			<i>a</i> =3,925 Å,	размером до 100 нм, плёнки	
			(Рисунок 3.74 А)	толщиной около 150 нм (Рисунок	
				3.74 Б)	
	<sup>79</sup> Au	HAuCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Au, <i>Fm</i> 3 <i>m</i>	Фрактальные сети из наночастиц	
				размером до 100 нм	
				•	

– воздух (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Можно выделить следующие общие закономерности реакций восстановления на границе раздела раствор-газ. Во всех случаях, кроме соли родия, наблюдалось восстановление до металла. Соединение Rh, полученное на поверхности раствора его соли при взаимодействии с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, является, по всей видимости, аморфным гидроксидом, образование которого возможно в результате гидролиза приповерхностной зоны раствора. Восстановленные Ag, Au, Pt, Pd имеют характерную для этих металлов ГЦК кристаллическую решетку. Наноразмерность синтезированных металлических соединений подтверждается широкими рефлексами на рентгенограммах. Так, по данным РФА, представленным на Рисунке 3.74 А, и результатам их обработки с помощью ПО Topas 5.0, размер кристаллитов в плёнках платины не превышает 5 нм. По морфологическим характеристикам продукты реакции, после тщательной отмывки и монокристаллического переноса на поверхность кремния, представляли собой фрактальные сети, сформированные в результате своеобразной «самосборки» частиц, либо плёнки толщиной 100-150 нм (Рисунок 3.74 Б). В определённых условиях синтеза наблюдалось самопроизвольное скручивание плёнок при высушивании с образованием свитков длиной до 5 мм (Рисунок 3.74 В, Г). Важным результатом представляется тот факт, что наблюдается скручивание не только сплошных, но и пористых плёнок, например на Рисунке 3.74 Г представлено СЭМ изображение микросвитков серебра; отчетливо видно, что стенки микротрубок не являются сплошными. На Рисунке 3.74 Д, Е представлены СЭМ изображения внешней и внутренней поверхностей микросвитков, которые характеризуют различие в морфологии двух сторон плёнки. Данные микрофотографии подтверждают предположение формировании в условиях 0 межфазного синтеза плёнки с градиентом морфологии и плотности упаковки частиц, что определяет её тенденцию к сворачиванию.



Рисунок 3.74 – Результаты синтеза наночастиц и микроструктур благородных металлов в результате восстановления на границе раздела раствор-газ: (A) – Рентгенограмма плёнки, синтезированной на поверхности раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут; (Б) – СЭМ изображение плёнки, синтезированной на поверхности раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут; (B) – СЭМ изображение плёнки, синтезированной на поверхности раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут; (B) – оптическая фотография микросвитка Pd; (Г) – СЭМ изображение микросвитков, синтезированных на поверхности раствора AgNO<sub>3</sub> в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут; (Д, Е) – СЭМ изображения внешней (Д) и внутренней (Е) поверхностей микросвитков, синтезированных на поверхности раствора AgNO<sub>3</sub> в результате обработки газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут;

На основании экспериментального материала, представленного в Главе 3, можно сделать вывод, что в результате обработки поверхности водного раствора соли переходного металла при определенных условиях могут образоваться плёнки труднорастворимых соединений. Определены условия формирования плёнок различных классов неорганических соединений: сульфидов, галогенидов, оксидов и гидроксидов металлов, а также благородных металлов. При этом могут наблюдаться различные типы химических реакций: как без изменения степени окисления, так и окислительно-

164

восстановительные. Показано, что существует узкий диапазон условий синтеза, при реализации которых на поверхности растворов формируются плёнки, способные при трансформироваться В тубулярные структуры: высушивании микротрубки с морфологией свитков, микроспирали. Обнаружены факторы, которые влияют на способность плёнок к трансформированию, а также определяют геометрические параметры синтезированных тубулярных структур. Важным представляется тот факт, что проведение синтеза на границе раздела раствор-газ является основной причиной особенного упорядочения структурных единиц образующихся твердых соединений: способствует образованию двумерных кристаллов и их преимущественной ориентации. Данный факт может являться преимуществом полученных материалов по сравнению с аналогичными соединениями, синтезированными в результате осаждения в растворах. Примеры применения материалов на основе синтезированных соединений приведены в Главе 6.

# ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПОЗИТОВ

## 4.1 Термохимические превращения микротубулярных структур оксидов и гидроксидов железа

Результаты термогравиметрического анализа микротрубок Fe(OH)<sub>3</sub> в атмосфере воздуха приведены на Рисунке 4.1 А. Кривые ТГ-ДТГ показывают, что разложение гидроксида происходит в три этапа потери веса. Первый шаг при температуре от 25 до 150°С, соответствующий потере веса на 11%, связан с испарением воды с поверхности. Второй этап, сопровождающийся потерей веса на 21%, наблюдается при температуре от 150 до 350°С. К этой стадии можно отнести удаление структурной воды и образование кристаллической решетки. Пик при 450° С указывает на образование чистого  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается соответствующими рентгенограммами на **Рисунке 4.1** Б. Так, рентгенограммы порошка Fe(OH)<sub>3</sub> микротрубок сразу после синтеза (линия 1) и после прогрева при 250°С (линия 2) свидетельствуют, что образец остаётся аморфным. После прогрева при 500°С (линия 3) можно отметить дифракционные пики при 2 $\Theta$  = 24,3°, 33,4°, 35,9°, 41,2°, 49,9°, 54,5° и далее, которые относятся  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [364] с кристаллическими направлениями, индицированными в гексагональных координатах (карта ICDD № 01-084-0311). После прогрева при *t*=1000°С кристалличность образца увеличивается (линия 4 на Рисунке 4.1 Б).

Исследование методом СЭМ образцов после термической обработки представлено на **Рисунке 4.2**. Морфология микросвитков сохраняется при прогревах в атмосфере воздуха до 1000°C (Рисунок 4.2. А, Е). Как видно по микрофотографиям внутренней поверхности трубок (Рисунок 4.2. Б, Г), наблюдается увеличение размеров частиц с 10 нм до 50-80 нм при повышении температуры обработки с 250 до 500°С. В результате прокаливания при температуре 500°С более отчетливо проявляется разница в плотности упаковки частиц с внутренней и внешней стороны трубки, что можно наблюдать на изображениях, приведенных на Рисунке 4.2. Д. Согласно изображению на Рисунке 4.2 Е, после обработки при 1000°С, микротрубки состоят из кристаллитов размером около 500-700 нм.



Рисунок 4.1 – (А) – Данные ТГ и ДТГ анализа порошка Fe(OH)<sub>3</sub> микротрубок в атмосфере воздуха; (Б) – Рентгенограммы микротубулярного порошка Fe(OH)<sub>3</sub> сразу после синтеза (1) и после термообработки на воздухе при температурах 250°C (2), 500°C (3), 1000°C (4)



Рисунок 4.2 – СЭМ изображения Fe(OH)<sub>3</sub> микротрубок после термической обработки на воздухе при температуре 250°С: (А) – общий вид: (Б) – вид на внутреннюю поверхность трубки; при температуре 500°С: вид на внешнюю (В) и внутреннюю (Г) поверхности микротрубки, (Д) – вид сбоку на стенку микротрубки; при температуре 1000°С: (Е) – вид сбоку на единичную микротрубку

Чтобы исследовать термическое поведение микротрубок  $Fe(OH)_3$  в восстановительной атмосфере, был записан профиль ТПВ в среде H<sub>2</sub>/Ar (**Рисунок 4.3.** A). Известно [365], что при восстановлении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается несколько последовательных стадий, соответствующих Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  FeO  $\rightarrow$  Fe переходам.

При восстановлении микротрубок сразу после синтеза наблюдается только один пик восстановления с максимумом at 442°С (черная линия на Рисунке 4.3. А). Форма кривой может свидетельствовать, что стадии восстановления невозможно разделить, совокупность реакций происходит при температурах выше 350°С. С одной стороны, этому может способствовать значительное количество воды в составе микротрубок, с другой стороны высокая площадь поверхности облегчает транспорт водорода. Красная линия на Рисунке 4.3 А характеризует термическое восстановление микротрубок, предварительно высушенных на воздухе при температуре 150°С. Можно видеть, что в этом случае восстановление начинается при более высоких температурах, а максимум находится при t=486°С. На Рисунке 4.3. Б приведены данные РФА микротрубок после их прогревов в восстановительной атмосфере при 400, 500 и 600°С. Рентгенограммы помечены цифрами (1), (2) и (3) соответственно. Данные РФА подтверждают, что образование  $\alpha$ -Fe с объёмно-центрированной кубической кристаллической решеткой [359] происходит в диапазоне температур от 400 до 500°С.



Рисунок 4.3 – (A) – ТПВ профиль микротрубок Fe(OH)<sub>3</sub> сразу после синтеза (черная линия) и после обработки на воздухе при температуре 150°С (красная линия); (Б) – Рентгенограммы порошка Fe(OH)<sub>3</sub> микротрубок после обработки в восстановительной атмосфере H<sub>2</sub>/Ar при температурах 400°С (1), 500°С (2), 600°С (3)

Результаты исследования методом СЭМ (Рисунок 4.4) подтверждают, что микротрубки железа сохраняют свою тубулярную морфологию с диаметром свитков около 6-8 мкм и длиной до 300 мкм после прогрева при 1000°С в восстановительной атмосфере. Размер зёрен железа на поверхности микротрубок находится в диапазоне 100-200 нм.



**Рисунок 4.4** – СЭМ изображения микротрубок *α*-Fe при различном увеличении

Аналогичные результаты высокотемпературных превращений были получены при исследовании термического поведения микроспиралей Fe(OH)<sub>3</sub> в восстановительной атмосфере и на воздухе. Установлено [52], что в результате термообработки при 500°C в атмосфере воздуха возможно получить α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроспирали, а в атмосфере H<sub>2</sub>/Ar – α-Fe микроспирали. Результаты исследования магнитных и электрокаталитических свойств данных материалов приведены, соответственно, в параграфах 6.1 и 6.2 данной работы.

### 4.2 Восстановление синтезированных галогенидов серебра

#### 4.2.1 Восстановление электронным пучком

При исследовании методом СЭМ синтезированных плёнок галогенидов серебра на поверхности монокристаллического кремния было отмечено, что получение электронных микрофотографий возможно только при очень малых значениях ускоряющего напряжения, как правило до 2 кВ. При более высоких значениях ускоряющего электроны напряжения, наблюдалось восстановление плёнки с образованием наночастиц серебра. Изменение морфологии плёнки при воздействии электронного пучка (рабочая дистанция 2 мм, ток пучка 16 нА, ускоряющее напряжение 4 кВ) в течение 1 минуты сканирования представлено на Рисунке 4.5 в серии последовательных снимков.



170

Рисунок 4.5 – Последовательные СЭМ изображения частиц AgCl при действии электронного пучка (ускоряющее напряжение 4 кВ, ток пучка 16 нА) в течение 1 минуты при увеличении 40000х, фокусном расстоянии 2 мм

Можно отметить, что наночастицы серебра в первую очередь образуются по периметру и на гранях частиц галогенида. Подобный эффект объяснялся в работе [366] увеличенным числом активных центров на дефектах поверхности кристаллических наночастиц. При дальнейшем воздействии электронного потока наблюдается как увеличение количества частиц восстановленного серебра на поверхности частицы галогенида, так и увеличение частиц Ag<sup>0</sup> в размере. Данное явление, которое отчасти затрудняло процесс исследования галоидных соединений методом СЭМ, позволяет создавать композитные иерархические структуры на основе Ag/AgCl наночастиц, которые могут быть перспективны при создании фотокаталитических материалов с морфологией частиц Януса [367].

### 4.2.2 Восстановление газообразным гидразином

Сетеподобные несплошные плёнки из наночастиц галогенидов серебра, результаты синтеза которых представлены в параграфе 3.4., после трансфера на поверхность монокристаллического кремния и высушивания при комнатной температуре, были обработаны газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в стационарных условиях в течение 1 часа. При этом структуры белого цвета изменяли свой цвет на светло-серый, что, очевидно, свидетельствует о восстановлении частиц галогенида. Известно, что гидразин поглощает из воздуха влагу и CO<sub>2</sub>. Поэтому после извлечения образцов из реактора, в котором происходила обработка газообразным гидразином, на поверхности подложек кремния и плёнок наблюдались микрокапли конденсированной влаги. В процессе высушивания образцов при комнатной температуре по всей поверхности плёнок появлялись направленные одноразмерные структуры. Оптические фотографии лент, образующихся при восстановлении парами гидразина плёнки хлорида серебра, представлены на **Рисунке** 



**Рисунок 4.6** – Оптические фотографии плёнок хлорида серебра после их обработки в парах гидразина в течение 60 минут

Воздействию гидразином были подвергнуты различные по морфологии плёнки хлорида серебра: протяжённые (сплошные) и сетеобразные (несплошные), с различной плотностью образующих сеть частиц. Изменение цвета, которое соответствовало восстановлению галогенидов, наблюдалось в течение первых 15 минут обработки в парах гидразина. Если на данном этапе образец с восстановленной плёнкой извлечь из реактора и высушить, формирования одноразмерных структур не наблюдалось. Образование лент после действия гидразина в течение не менее 60 минут происходило как на образцах сплошных плёнок, так и на образцах сетеобразных непротяжённых (фрактальных) плёнок. Были проведены дополнительные эксперименты по определению влияния направления потока паров гидразина на формирование упорядоченных лент, в т.ч. в реакторе проточного типа. В соответствии с результатами данных экспериментов не было направления потока газообразного отмечено влияния гидразина процесс на формирования лент. Также не выявлено и значительных различий в количестве или ширине лент при обработке плёнок хлорида серебра, полученных на поверхности растворов нитрата серебра с различной концентрацией. Более того, установлено, что ленты формировались не в процессе обработки гидразином, а в процессе высушивания плёнок на воздухе после извлечения образцов из реактора. Морфология плёнок в результате восстановления с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре существенно изменялась: на всей поверхности образовывались частицы, предположительно, серебра и направленные плоские ленты шириной от 1 мкм до 10 мкм. При этом явление формирования лент было типичным как для плёнок AgCl, так и для AgBr (Рисунок 4.7).



**Рисунок 4.7** – Оптические фотографии плёнок бромида серебра после их обработки в парах гидразина в течение 60 мин на образцах с различной плотностью частиц

Результаты исследования синтезированных структур методом СЭМ представлены на **Рисунке 4.8**. Можно отметить, что на всех изображениях присутствуют одноразмерные структуры (ленты) и агрегаты отдельных частиц размером от 30 нм до 100 нм на участках между лентами. В различных областях покрытия ленты имеют разную ширину, от 1 мкм до 6 мкм.





Важным обстоятельством представляется тот факт, что при увеличении тока электронного пучка в процессе исследования методом СЭМ ленты изменяют свою морфологию: истончаются и трансформируются в агломераты наночастиц. Изображения одного участка ленты до и после воздействия электронного пучка приведены на **Рисунке 4.9**. Обычно такое явление наблюдается, если материал состоит из легких элементов, например некоторые виды пластмасс испаряются при электронной бомбардировке [368]. Однако, под воздействием электронного луча (ток пучка 16 нА, ускоряющее напряжение 4 кВ, фокусное расстояние 1,9 мм) лента не исчезает полностью: остаются частицы серебра, собранные, вследствие своей подвижности, в агломераты. На основании этого наблюдения можно предположить, что восстановленное серебро входит в состав лент, а под электронным лучом в процессе испарения легких компонентов ленты, остающиеся наночастицы серебра способны к агломерации. Однако при этом нельзя исключать, что часть частиц серебра находилась и под тонкими лентами.



Рисунок 4.9 – СЭМ изображения края одноразмерной структуры до (А) и после (Б) воздействия электронным пучком при ускоряющем напряжении 4 кВ, токе пучка 16 нА, фокусном расстоянии 1,9 мм

По данным РФА, представленным на **Рисунке 4.10**, образец плёнки хлорида серебра на поверхности монокристаллического кремния (рентгенограмма 1) после воздействия газообразного  $N_2H_4$  и последующего высушивания на воздухе (рентгенограмма 2) не содержит примесей кристаллов исходного галогенида серебра, что свидетельствует не только о наблюдаемом изменении морфологии плёнки, но и о полной её химической трансформации. Продукт восстановления представляет собой металлическое серебро с ГЦК кристаллической структурой *Fm* 3m и *a*=4,085 Å [359]. На рентгенограмме также можно отметить слабые сигналы, вероятно соответствующие  $N_2H_5Cl$  с ромбической кристаллической решёткой *Fdd2* [369].

Согласно результатам ЭДРС микроанализа, представленным на **Рисунке 4.11**, состав наночастиц между лентами соответствует чистому Ag<sup>0</sup>, содержание Cl не превышает 5-10 ат. % в отдельных точках поверхности. В состав лент, кроме Ag, входят Cl и N, причем соотношение Ag/Cl/N составляет в среднем 1,0/1,2/3,0.



Рисунок 4.10 – Рентгенограммы плёнок хлорида серебра на поверхности монокристаллического кремния до (1) и после (2) обработки парами гидразина в течение 60 минут



Рисунок 4.11 – Результаты исследования методом ЭДРС микроанализа плёнок AgCl на поверхности монокристаллического кремния после их восстановления в среде газообразного гидразина в течение 60 минут: (А) – СЭМ изображение с отмеченными областями исследования; (Б) – типичный ЭДРС спектр участков в области ленты; (В) – типичный спектр наночастиц между лентами

Исследование методом ЭСХА состава поверхности плёнки хлорида серебра на подложке монокристаллического кремния после её восстановления парами гидразина показало (**Рисунок 4.12**), что в его состав входят элементы С, О, Аg, Cl, N. Обзорный спектр представлен на Рисунке 4.12 A, а области соответствующих элементов – на Рисунке 4.12 Б-Е.



Рисунок 4.12 – РФЭ спектр плёнки AgCl на поверхности монокристаллического кремния после восстановления в среде газообразного гидразина в течение 60 минут: (А) – обзорный спектр; (Б) – область углерода; (В) – область кислорода; (Г) – область серебра; (Д) – область хлора; (Е) – область азота

В области C1*s* электронов можно выделить несколько максимумов энергии связи (Рисунок 4.12 Б): самый интенсивный при 284,6 эВ и две компоненты в области 287, эВ и 288,1 эВ. Первый соответствует C-C химическому состоянию, остальные максимумы – C-O-C и O-C=O химическим состояниям соответственно. В соответствии с [326], это типичные полосы, характерные для случайного углеродного загрязнения, обычно не превышающего толщину 1-2 нм на поверхности любого образца, контактировавшего с атмосферой. РФЭ спектр O1s электронов, представленный на Рисунке 4.12 В, подтверждает присутствие органических загрязнений. Единственный максимум энергии связи O1s электронов – 531,9 эВ, что полностью соответствует значению энергии связи электронов кислорода в стандартных органических загрязнениях и карбонатах, присутствующих на поверхности образца без её специальной очистки. Остальные элементы, выделенные в РФЭ спектре – Ag, Cl, N, вероятно, характеризуют состав поверхности синтезированной плёнки. Так, в области Ag3d электронов (Рисунок 4.12 Г) наблюдаются хорошо разделенные спин-орбитальные компоненты с максимумами при 367,7 эВ и 373,7 эВ. ∆=6,0 эВ, что соответствует разнице между компонентами для серебра в металлическом состоянии [325]. Другим признаком, характерным именно для восстановленного серебра, является наличие плазмонов, которые не проявляются в спектрах соединений  $Ag^+$ , например в AgCl [326]. В области Cl2p электронов (Рисунок 4.12 Д) наблюдаются следующие максимумы: при 197,7 эВ более интенсивный, относящийся к  $2p_{3/2}$  электронам и при 199,1 эВ слабо выраженный, относящийся к  $2p_{1/2}$ электронам. Согласно [325], Сl2p электроны имеют хорошо выраженное расщепление с  $\Delta = 1.6$  эВ. По данным [325] положение максимумов  $2p_{3/2}$  электронов хлора в неорганических хлоридах лежит в области более высоких энергий связи, обычно от 198,5 эВ (KCl), 199,0 эВ (хлориды щелочных металлов) до 200 эВ (CuCl<sub>2</sub>). Cl2p<sub>3/2</sub> электроны в органических соединениях имеют значения данного максимума при ещё более высоких значениях энергиях связи, ~200 эВ и выше; в неорганических кислородсодержащих солях (KClO, KClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>) положение максимума находится – в области 206-209 эВ. В соответствии с [370] в AgCl максимумы энергии связи 2p<sub>1/2</sub> и 2p<sub>3/2</sub> электронов хлора находятся при 198,0 и 199,6 эВ соответственно. В работе [371] было отмечено, что когда Cl<sup>-</sup> становится менее электроотрицательным, что, например, происходит при облучении AgCl, значения максимумов энергии связи Cl2p<sub>1/2,3/2</sub> электронов сдвигаются в сторону более высоких энергий. В экспериментальном спектре положение максимума лежит в области меньших энергий связи, слабо выражено спин-орбитальное расщепление и  $\Delta = 1,4$ эВ. На основании этих результатов можно предположить, что хлор в синтезированном соединении вероятно содержится в виде иона Cl<sup>-</sup> в составе хлорсодержащего комплекса, РФЭС данные для которого пока обнаружить в литературе не удалось. Что касается РФЭ

спектра 1*s* электронов азота, приведенного на Рисунке 4.12 Е, максимум при 399,9 эВ близок значениям энергии связи, которые наблюдаются для аммонийных соединений, цианидов или соединений с C-NH<sub>2</sub> связью. Данный результат находится в соответствии с данными РФА о присутствии в составе плёнки примеси, изоструктурной N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. Соотношение Ag/Cl/N, по данным ЭСХА составляет 1,0/1,1/2,6, что близко данным ЭДРС микроанализа.

Исследование методом КРС спектроскопии показало значительные различия в спектрах разных точек поверхности образца (Рисунок 4.13). В экспериментальных спектрах можно выделить несколько диапазонов. Рассмотрим область 100-300 см<sup>-1</sup>, которая содержит полосы, отвечающие колебаниям связей с участием Ag. При этом, для более высокочастотных колебаний отмечаются большие атомные смещения у более легкого атома, например хлора, а по мере уменьшения частоты пика всё большим становится вклад в колебание более тяжелых атомов серебра. На основании положения полос в диапазоне 190-290 см<sup>-1</sup>, экспериментальные спектры можно разделить на две группы (Рисунок 4.14): с положением наиболее интенсивного максимума в области 160-170 см<sup>-1</sup> и менее интенсивным максимумом около 254 см<sup>-1</sup> (1 группа, точки 1-3, 5-6) и вторая группа – с максимумом при 221-225 см<sup>-1</sup> – спектры от точек 7-8, 10-11. По литературным данным [372, 373] наличие пиков с максимумами примерно 70, 112 и 161 см-1 отмечалось для небольших кластеров серебра. В работе [374] проведено моделирование спектров КРС для набора кластеров серебра плоской или объёмной геометрии с разным зарядом, нейтральным или заряженным 1+ и 2+. В частности, для четырёхатомного заряженного серебряного кластера продемонстрировано наличие фононов с частотами 70 и 160 см<sup>-1</sup>, близкими к обнаруженными в экспериментальных спектрах первой группы. Менее интенсивный максимум, наблюдаемый в спектрах первой группы, при 252-260 см<sup>-1</sup> может быть отнесен именно проявлению колебаний хлора с нейтральным серебряным кластером а, с другой стороны, он может быть связан с колебаниями других связей, например, v(Ag-O), возникающими в результате незначительного естественного окисления серебра в атмосфере влажного воздуха, или v(Ag-N) [374, 375].



Рисунок 4.13 – Спектры КРС, зарегистрированные от различных точек поверхности образца, синтезированного в результате восстановления плёнки AgCl на поверхности монокристаллического кремния газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут с последующим высушиванием на воздухе: (А) – общий вид спектров; (Б) область низких частот



Рисунок 4.14 – Деление нормализованных спектров от различных участков образца на группы в соответствии с положением максимумов: (А) – группа спектров от точек, не принадлежащих одноразмерным структурам; (Б) – группа спектров от различных точек

поверхности одноразмерных структур; (В) – спектр КРС природного AgCl

Что касается экспериментальных спектров второй группы, с максимумом при 221-225 см<sup>-1</sup>, в соответствии с интерпретацией по **Таблице 4.1**, наиболее вероятным представляется отнесение данной полосы колебаниям с участием Ag-Cl связи. При этом, смещение экспериментальных максимумов в области более высокой частоты по сравнению с наблюдаемыми значениями в спектрах природного AgCl, может свидетельствовать о преимущественном образовании связей между одиночными ионами хлора и кластерами  $Ag_4^{1+}$ , и  $Ag_4^{2+}$  [374]. Можно также отметить, что в ряду кластеров с зарядами +1, 0, -1 отмечается увеличение частоты фонона от 243 до 262 см<sup>-1</sup>, соответствующего наибольшим атомным смещениям хлора в связи Ag-Cl.

		Источник
диапазон частот, см	возможная интерпретация	информации
110-120	$v$ (Ag-Ag), $\delta$ (Cl-Ag-Cl), $v$ (Ag-Cl)	[376]
142-157	$v$ (Ag-Ag), $\delta$ (Cl-Ag-Cl), $v$ (Ag-Cl)	[372, 373, 376]
170-180	v (Ag-Ag), v (Ag-Cl)	[376]
204-224	v (Ag-Cl), v (Ag-C)	[376]
233-240	v (Ag-Cl), v (Ag-O)	[375, 376]
252-260	v (Ag-O), v (Ag-N)	[374, 375]

**Таблица 4.1** – Интерпретация экспериментальных максимумов в спектрах КРС в области 100-300 см<sup>-1</sup>

На основании проведенных исследований методом спектроскопии КРС можно сделать вывод, что в одноразмерных структурах (вторая группа спектров) присутствует большее количество хлора, чем в промежутках между ними, которые в свою очередь содержат в основном металлическое серебро. С другой стороны, спектры лент не являются идентичными спектрам природного AgCl, представленного для сравнения на Рисунке 4.14. Наиболее вероятным является предположение, что одноразмерные структуры представляют собой комплексное соединение, содержащее в своем составе как нейтральные кластеры восстановленного серебра, так и заряженные за счет присутствия ионов Ag<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

Что касается интерпретации спектров КРС в диапазоне 300-3300 см<sup>-1</sup>, наиболее интенсивные пики отвечают колебаниям связей N-H (1080 см<sup>-1</sup> и 3251 см<sup>-1</sup>), C-N (675 см<sup>-1</sup>, 980 см<sup>-1</sup>), C-H (в области 2800-3000 см<sup>-1</sup> и менее интенсивный – в области 1440-1447 см<sup>-1</sup>). Интерпретация экспериментальных максимумов в данной области проведена в соответствии с данными [377]. Однако, значительных различий в положении максимумов на данном участке спектров между точками первой группы (ленты) и второй (промежутки между лентами) обнаружено не было (**Рисунок 4.15**), наблюдались только различные

соотношения интенсивностей характеристических полос на различных участках образца. Вполне вероятно, что данные максимумы происходят из-за наличия органических загрязнений на поверхности плёнки, присутствие которых было подтверждено методом РФЭС. Таким образом, на основании исследования методом спектроскопии КРС можно утверждать наличие в составе лент азотсодержащих соединений: молекул или производных гидразина, возможно, связанных с органическими загрязнениями из атмосферы, или солей гидразина, образованных в результате взаимодействия с HCl или поглощенным из атмосферы СО<sub>2</sub>.



Рисунок 4.15 – Спектры КРС в области 400-1100 см<sup>-1</sup>, зарегистрированные от различных точек поверхности образца, синтезированного в результате восстановления плёнки AgCl на поверхности монокристаллического кремния газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение 60 минут с последующим высушиванием на воздухе

ИК-Фурье пропускания AgCl спектр плёнки на поверхности монокристаллического кремния после восстановления в среде газообразного гидразина в течение 60 минут представлен на Рисунке 4.16. Как можно отметить, в спектре восстановленного образца, по сравнению с ИК-Фурье спектром плёнки AgCl на поверхности монокристаллического кремния, появились многочисленные новые полосы поглощения. Интерпретация спектра, проведенная в соответствии с [378], показала наличие в экспериментальном спектре полос, характерных для соединений на основе гидразина. Так, минимумы при 3245 см<sup>-1</sup>, 3140 см<sup>-1</sup>, 3032 см<sup>-1</sup>, 2943 см<sup>-1</sup>, 2890 см<sup>-1</sup>, 2176 см<sup>-1</sup>, 2603 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям связей N-H; три полосы при 1636 см<sup>-1</sup>, 1563 см<sup>-1</sup> и 1500 см<sup>-1</sup> принадлежат деформационным колебаниям связей N-H; полосы с
минимумами при 1416 см<sup>-1</sup> и 1247 см<sup>-1</sup> возникают из-за деформационных колебаний R-N-N; полосы при 1105 см<sup>-1</sup> и 1124 см<sup>-1</sup> отвечают торсионным колебаниям в R-N-N; а полоса поглощения при 971 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связи N-N. Для исследования термической устойчивости синтезированных микроструктур образец с характерными лентами на поверхности монокристаллического кремния был прогрет на воздухе при температуре 150°C. ИК-Фурье спектр пропускания образца после термообработки представлен на Рисунке 4.16 (3). Как можно видеть, спектр характеризует ИК-прозрачный образец, что свидетельствует об исчезновении азотсодержащих фрагментов комплексного соединения с морфологией лент.



Рисунок 4.16 – ИК-Фурье спектры пропускания плёнки хлорида серебра на поверхности монокристаллического кремния (1) после взаимодействия с газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в течение одного часа (2) и последующей термической обработки на воздухе при температуре 150°C (3)

Результаты исследования методом СЭМ морфологии образца после термической представлены на **Рисунке 4.17**. Как можно видеть, изображение поверхности образца изменилось: полупрозрачная в режиме электронного сканирования лента исчезла, вместо неё сформировались периодические агломераты размером до 6 мкм из наночастиц серебра размером 100-200 нм.

Согласно результатам микроанализа методом ЭДРС, представленным на **Рисунке 4.18**, состав частиц на поверхности монокристаллического кремния после термообработки соответствует чистому Ag<sup>0</sup>.



Рисунок 4.17 – СЭМ изображения с различным увеличением (А, Б) плёнки хлорида серебра на поверхности монокристаллического кремния после восстановления газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и термообработки при 150°C в течение 10 мин в атмосфере воздуха



Рисунок 4.18 – ЭДРС спектр частиц восстановленного серебра на поверхности монокристаллического кремния после удаления органических компонентов при термообработке

На основе экспериментальных результатов можно предположить следующие химические реакции, которые могут происходить в процессе восстановления плёнок галогенидов серебра AgCl или AgBr на поверхности монокристаллического кремния газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Рассмотрим систему на примере хлорида серебра:

$$4AgCl + N_2H_4 \rightarrow 4Ag + N_2 + 4HCl$$
(4.1)

$$N_2H_4 + HCl \rightarrow N_2H_5Cl \tag{4.2}$$

Вероятно, на первой стадии реакции гидразин взаимодействует с галогенидом серебра, восстанавливая его. При этом образующийся HCl может улетучиваться. Визуально данная стадия процесса характеризуется появлением серой окраски, характерной для частиц восстановленного серебра. Только при длительной выдержке образца в закрытой системе наблюдается формирование лент. Вероятно, это обусловлено накоплением в реакторе паров HCl и возможном протекании на следующем этапе реакции (4.3) с образованием N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl на поверхности образца. Однако известно [379], что возможный побочный продукт реакции восстановления – N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl – разлагается при температуре 241°C до NH<sub>4</sub>Cl и, при дальнейшем повышении температуры, – до HCl в соответствии с реакциями

$$2N_2H_5C1 \rightarrow 2NH_4C1 + N_2 + H_2 \tag{4.3}$$

$$2NH_4Cl \rightarrow 2NH_3 + 2HCl \tag{4.4}$$

$$2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \tag{4.5}$$

Экспериментальные результаты при этом свидетельствуют, что уже в результате термической обработки образца при 150°С, не оставалось никаких следов производных гидразина, в том числе и соли NH4Cl. Следует также принять во внимание, что гидразин способен связываться не только с водой, но и с солеобразующими оксидами, вследствие чего он активно поглощает из атмосферы влагу и углекислый газ, поэтому при рассмотрении процессов восстановления и формирования лент следует рассматривать возможность образования производных гидразина.

На основании всей совокупности экспериментальных результатов можно сделать заключение, что в процессе восстановления плёнок галогенида серебра на поверхности кремния газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> формируются частицы серебра и одноразмерные структуры – плоские ленты толщиной до 100 нм и шириной до 10 мкм, состоящие из нейтральных и заряженных кластеров восстановленного серебра, содержащих Cl<sup>-</sup> и производные гидразина.

### 4.3 Синтез тернарных соединений в результате взаимодействия поверхности водных растворов смеси солей с газообразными реагентами

#### 4.3.1 Синтез бинарных оксидов металлов

Оксил марганца с кристаллической структурой бирнессита  $(\delta - MnO_2)$ , Mn (IV, сформированной слоями III)-O полиэдров, является чрезвычайно востребованным для создания новых электродных материалов, т.к. в результате включения молекул воды и катионов других переходных металлов могут быть получены соединения с улучшенными контролируемыми характеристиками [380, 381]. Как было показано в параграфе 3.2.1, в результате обработки поверхности водного раствора Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> газообразным озоном, возможно синтезировать плёнки, состоящие из массивов нанолистов толщиной около10 нм с кристаллической структурой бирнессита. Важно, что нанолисты имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно границе раздела раствор-воздух. В работе [55] была исследована возможность синтеза плёнок оксида марганца, допированных катионами Cu<sup>2+</sup>. На первом этапе были определены условия синтеза плёнок Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O с максимальным значением величины *x*. Для этого была приготовлена серия растворов смеси солей Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в которых концентрация соли марганца была 0,02 M, а содержание Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> составляло от 0,002 М до 0,02 М. Далее был выполнен синтез плёнок Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в результате взаимодействия поверхности смесевого раствора с газообразным озоном в течение 12 минут, и методом ЭДРС микроанализа определено соотношение атомных концентраций катионов меди и марганца в синтезированных смешанных оксидах. Было установлено, что повышение доли концентрации соли меди в растворе смеси в диапазоне 0,1-0,3 по отношению к содержанию соли марганца приводит к симбатному увеличению концентрации меди в плёнке от 10 до 30 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации меди в растворе от 0,4 до 1,0 незначительно меняет величину х и максимальное её значение составляет 0,35, что наблюдается при использовании в качестве реагента смесевого раствора с соотношением  $C_{Cu(CH3COO)2}/C_{Mn(CH3COO)2} = 1/1$ . С учетом данных результатов для синтеза плёнки тернарного соединения были выбраны условия, при которых наблюдается формирование плёнки с максимальной концентрацией катионов равной 0.35. Синтезированная плёнка характеризуется электронной допанта, микрофотографией, представленной на Рисунке 4.19, на которой можно заметить

массивы ориентированных перпендикулярно по отношению к границе раздела растворвоздух 2D нанокристаллов толщиной 3-6 нм и измерить толщину самой плёнки, которая составила ~ 250 нм.



Рисунок 4.19 – СЭМ изображения (А, Б) и ЭДРС спектр (В) плёнки Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, синтезированной на поверхности раствора 0,01 M Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> / 0,01 M Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в результате обработки газообразным O<sub>3</sub> в течение 12 минут: (А) – вид сбоку; (Б) – вид снизу, на Р-Т поверхность; (В) – ЭДРС спектр плёнки с соотношением Cu<sup>2+</sup>/Mn<sup>n+</sup>=0,35

Формирование нанокристаллов оксидного соединения на границе раздела растворгаз можно заметить уже на первой стадии роста по микрофотографии, полученной методом ПЭМ (Рисунок 4.20).



Рисунок 4.20 – ПЭМ изображения при различном увеличении плёнки Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, синтезированной на поверхности раствора 0,01 M Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> / 0,01 M Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в результате обработки газообразным О<sub>3</sub> в течение 2 минут

Как следует из данных РФА, приведенных на **Рисунке 4.21** (А), синтезированная плёнка  $Cu_xMnO_2 \cdot nH_2O$  характеризуется дифрактограммой с максимумами при  $2\Theta = 12^\circ$ , 35° и 65°, соответствующими [002], [006] и [119] кристаллографическим направлениям в структуре бирнессита [308]. В представленном на Рисунке 4.21 (Б) ИК-Фурье спектре

пропускания синтезированной плёнки можно заметить полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей О-Н в молекулах воды (3400 и 1630 см<sup>-1</sup>) и связей Мn(IV)-О (при 445 см<sup>-1</sup> и 500 см<sup>-1</sup>) и Mn(III)-О (при 633 см<sup>-1</sup>) [315].



Рисунок 4.21 – (A) – Рентгенограмма плёнки Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности плавленого кварца; (Б) – ИК-Фурье спектр пропускания плёнки Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности монокристаллического кремния

На **Рисунке 4.22** представлены РФЭ спектры синтезированной плёнки Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности монокристаллического кремния.

Спектр энергии связи Mn2p электронов приведён на Рисунке 4.22 Б. Известно, что максимум смещается в сторону более высоких значений энергии связи, когда степень окисления марганца выше. Например, согласно [317], Mn<sup>4+</sup> имеет максимум при 642 эВ; Mn<sup>3+</sup> при 641 эВ; и Mn<sup>2+</sup> при 640 эВ. Максимум полосы в экспериментальном спектре составляет 641,7 эВ, поэтому можно предположить, что образец содержит Мп в степенях окисления 3+ и 4+. Учитывая отсутствие сателлита, характерного для Mn<sup>2+</sup>, можно сделать вывод об отсутствии этих ионов в составе плёнки. Спектр энергии связи Mn3s электронов представлен на Рисунке 4.22 В. Максимумы полос расположены вблизи 83,7 и 89,2 эВ. Величина мультиплетного расщепления основного уровня Mn3s подтверждает, что слой содержит Mn<sup>3+</sup> [322]. Спектр энергии связи Cu2p электронов, представленный на Рисунке 4.22 Г состоит из двух компонент, характерных ионам Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. Максимум при 532,7 эВ ближе к значению энергии связи, относящейся к состоянию Cu<sup>+</sup> (533,0 эВ), чем к состоянию Cu<sup>2+</sup> (533,5 эВ) [326]. Сателлитные особенности экспериментального спектра Cu2p электронов подтверждают присутствие Cu2+ в составе слоя. Форма и положение полос энергии связи O1s электронов (Рисунок 4.22 Д) соответствуют смешению различных состояний кислорода: О<sup>2-</sup> в составе оксидов (529,6 эВ), ОН<sup>-</sup>

структурной (530,9 эВ) и сорбированной (532,3 эВ) H<sub>2</sub>O [318]. По результатам РФЭС можно сделать вывод, что химический состав синтезированной плёнки соответствует Сизамещенному бирнесситу.



Рисунок 4.22 – РФЭ спектры Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O плёнки на поверхности монокристаллического кремния, синтезированной на поверхности раствора Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в результате взаимодействия с газообразным озоном в течение 10 минут: (A) – общий вид; (Б) – область 2*p* электронов марганца; (В) – область 3*s* электронов марганца; (Г) – область 2*p* электронов меди; (Д) – область 1*s* электронов кислорода

Представленный экспериментальный материал однозначно подтверждает, что возможно синтезировать бинарные оксиды с кристаллической структурой бирнессита на поверхности раствора смеси солей в результате взаимодействия с газообразным озоном. Бирнессит имеет слоистое строение, что позволяет легко интеркалировать катионы других металлов в межслоевое пространство, не нарушая кристаллическую структуру. При этом возможно улучшать свойства синтезированного материала, например известно [382], что допирование катионами других металлов повышает проводимость смешанного оксида.

Чтобы проверить возможность синтеза бинарных оксидов на поверхности водного раствора смеси солей в результате реакций гидролиза при действии газообразного аммиака, было проведено [58] детальное исследование системы Mn-Fe-O, поскольку оксиды данного состава обладают рядом перспективных свойств, и широко применяются для создания умных магнитных материалов, сенсоров, катализаторов. Важно, что в зависимости от соотношения элементов Mn/Fe в составе продукта реакции, можно точно «настраивать» свойства сложного оксида, например магнитные характеристики [383].

В результате взаимодействия с газообразным  $NH_3$  на поверхности водного смешанного раствора солей FeCl<sub>3</sub> и MnCl<sub>2</sub> формируется коричневая пленка. Согласно данным ЭДРС микроанализа, представленным на **Рисунке 4.23**, соотношение элементов в составе плёнки смешанного оксида можно задавать в широком диапазоне соотношением концентраций солей в исходном растворе. Характерно, что в составе продукта реакции не обнаружено атомов Cl или N, которые могли бы включаться из исходных реагентов. Для дальнейшего изучения кинетики процесса формирования плёнки на границе раздела был выбран образец с соотношением элементов, равным 1.



Рисунок 4.23 – Результаты исследования состава плёнки Мп<sub>1-х</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> методом ЭДРС микроанализа: (А) – зависимость атомного содержания Mn (1-х) в плёнке, синтезированной на поверхности раствора MnCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>, где R – доля MnCl<sub>2</sub> в смеси солей; (Б) – ЭДРС спектр образца с соотношением Mn/Fe = 1/1. По материалам [58]

Результаты исследования плёнки методом СЭМ представлены на Рисунке 4.24. Изображение вида сбоку (Рисунок 4.24 А) демонстрирует явно выраженный градиент плотности упаковки частиц. Поверхность плёнки со стороны газообразного реагента (Рисунок 4.24 Б) более гладкая, чем поверхность со стороны раствора (Рисунок 4.24 В), однако имеет многочисленные поры диаметром до 30 нм и отдельные дефекты (разрывы) размером до 100 нм. Поверхность со стороны раствора имеет рыхлую структуру, а размер частиц, не превышает 20 нм (Рисунок 4.24 Г).



Рисунок 4.24 – СЭМ изображения синтезированной плёнки Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: (A) – вид сбоку; (Б) – вид на Т-Г поверхность плёнки; (В, Г) – вид на Р-Т поверхность плёнки при различных увеличениях [58]

Для изучения кинетики процесса формирования плёнки бинарного оксида были приготовлены образцы в результате разного времени обработки. Было обнаружено, что толщина плёнки сначала быстро увеличивается и достигает 1 мкм через 2 минуты реакции. Далее скорость роста толщины снижается: плёнка толщиной 2 мкм формируется в результате 12 минутной обработки. При дальнейшем увеличении времени обработки увеличение толщины было незначительным, так как образовавшаяся плёнка твёрдого соединения препятствовала взаимодействию раствора с газом, и реакция останавливалась.

На Рисунке 4.25 приведены рентгенограммы образцов, полученных в результате 30 секунд, 1 минуты и 10 минут воздействия газообразным реагентом. В начальный момент времени образуется тонкая аморфная плёнка (линия 1) оранжевого цвета, характерного для гидроксида железа. Образование кристаллов в аморфной матрице можно заметить уже в плёнке, полученной после 1 минуты взаимодействия (линия 2). Обработка в течение 10 минут приводит к образованию толстой плёнки с кристаллами гаусманнита  $Mn_3O_4$ , рентгенограмма которой приведена на Рисунке 4.25 (линия 3). Низкотемпературная модификация  $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой  $I4_1/amd$  (141) искаженной шпинели с ионами  $Mn^{2+}$  в тетрагональных состояниях [384].



Рисунок 4.25 – Рентгенограммы плёнок Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, синтезированных на поверхности водного раствора смеси солей FeCl<sub>3</sub> и MnCl<sub>2</sub> в результате 30 секунд (1), 1 минуты (2) и 10 минут (3) взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub>

Результаты ПЭМ исследования плёнки, синтезированной в течение 10 минут обработки, представлены на **Рисунке 4.26**. Ясно видно, что только небольшие отдельные участки синтезированного образца представляют собой тонкую аморфную плёнку; а большая часть материала состоит из массива сферических наночастиц. Размер наночастиц в поле зрения составлял около 5 нм (Рисунок 4.26 Б).

Плёнка толщиной около 2 мкм, синтезированная в результате 10 минутной обработки поверхности смешанного раствора, была исследована методом РФЭС. Результаты исследования приведены на **Рисунке 4.27**. При этом спектры поверхности со стороны газовой фазы (Т-Г) показаны черным цветом, а спектры поверхности, обращенной в процессе синтеза к раствору (Р-Т) – синим цветом.



Рисунок 4.26 – ПЭМ изображения плёнки Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, полученные при различных увеличениях [58]



Рисунок 4.27 – РФЭ спектры плёнки Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, синтезированной на поверхности раствора MnCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным NH<sub>3</sub> в течение 10 минут: (А) – общий вид; (Б) – область 1s электронов углерода; (В) – область 2p электронов железа; (Г) – область 2p электронов марганца; (Д) – область 3s электронов марганца и железа; (Е) – область 1s электронов кислорода. Синим цветом маркированы спектры P-T поверхности, обращенной в процессе синтеза к раствору; черным цветом –

спектры Т-Г поверхности со стороны воздуха и газообразного реагента

Элементный состав обеих поверхностей одинаков, что подтверждается обзорными спектрами на Рисунке 4.27 А: присутствуют максимумы, характерные для энергии связи электронов Mn, Fe, O и C. Можно отметить, что соотношение ионов металлов в слое существенно отличается: для поверхности Т-Г значение Fe/Mn = 2,50/1,00 тогда как со

стороны раствора (P-T) отношение Fe/Mn = 0,95/1,00. Данный результат совпадает с исследованием состава методом ЭДРС, представленном на Рисунке 4.23 А. Углерод в составе синтезированного продукта, в соответствии со спектром на Рисунке 4.27 Б, можно отнести к типичному углерод-содержащему загрязнению поверхности образца в результате его контакта с атмосферой. Спектр C1s электронов загрязнений обычно имеет С-С, С-О-С и О-С=О компоненты [326]. С1s экспериментальные спектры имеют соответствующие максимум при 284,3 эВ, плечо при 285,9 эВ и максимум при 288,1 эВ. РФЭС спектры энергии связи электронов  $Fe2p_{3/2}$  и  $Fe2p_{1/2}$  представлены на Рисунке 4.27 В. Спектры Fe2p электронов для обеих P-T и T-Г поверхностей плёнки являются характерными для Fe(III) соединений [322, 324]. Наблюдается мультиплетное расщепление в Fe2p спектрах, имеются характерные сателлиты и пик для Fe2p<sub>3/2</sub> электронов является более узким и интенсивным чем полоса Fe2p<sub>1/2</sub> электронов. Незначительное, на 0,4 эВ смещение максимума энергии связи в спектрах может свидетельствовать о различии в координации и окружении ионов Fe<sup>3+</sup> в составе разных соединений. Спектры Mn2p электронов (Рисунок 4.27 Г) имеют максимум при 641,5 – 641,8, характерный для Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup> в соединении Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [318]. Известно [325], что при повышении среднего состояния окисления максимум полосы Mn2p<sub>3/2</sub> электронов смещается в сторону больших значений энергии связи. Согласно экспериментальным данным на Рисунке 4.27 Г, на Т-Г стороне плёнки степень окисления марганца чуть ниже, чем на Р-Т поверхности, обращенной к раствору. Этот факт находит убедительное подтверждение и в спектрах Mn3s электронов, представленных на Рисунке 4.27 Д. Данные спектры имеют две компоненты мультиплетного расщепления, и величина значения расщепления является характеристикой состояния окисления [326]. В спектре от Т-Г поверхности  $\Delta E = 5,9$  эВ, что соответствует состоянию  $Mn^{2+}$ . Для спектра от Р-Т поверхности  $\Delta E = 5.4$  эВ, что ближе состоянию  $Mn^{3+}$  в составе оксида. Следует также отметить, что полосы Fe3s и Mn3s электронов в спектре P-T поверхности (синяя линия) имеют практически одинаковую относительную интенсивность, а в спектре Т-Г энергии Fe3s электронов значительно поверхности интенсивность превышает интенсивность Mn3s полосы. Последнее наблюдение подтверждает представления о градиентном изменении состава плёнки по толщине. Спектры O1s электронов, представленные на Рисунке 4.27 Е, имеют характерные [325] максимумы: для Р-Т поверхности максимум при 529,7 эВ соответствует значению энергии связи электронов

кислорода в составе оксидных соединений. Для поверхности Т-Г спектр имеет полосу с максимумом при 529,5 эВ, точно соответствующим максимуму энергии связи электронов кислорода в составе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и плечо при 531,2 эВ, характерное для энергии связи электронов кислорода в составе ОН групп гидроксидных соединений.

Полученные экспериментальные результаты могут быть сравнительно легко объяснены моделированием процесса осаждения гидроксидов с помощью программ расчета гидрохимических равновесий в растворах. В соответствии с данными Visual Minteq, в смешанном MnCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> водном растворе с соотношением катионов 1/1 и суммарной концентрацией 0,05 M при pH =2,2 практически весь марганец (96%) находится в состоянии Mn<sup>2+</sup>, а железо существует в формах Fe<sup>3+</sup>(42%), FeCl<sup>2+</sup> (26%), и гидроксокомплексов FeOH<sup>2+</sup> and Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (30%). Как следует из зависимости логарифмов растворимости Mn (II) и Fe (III) гидроксидов от pH раствора, приведенном на **Рисунке 4.28**, при увеличении pH смешанного раствора, осаждение Fe(OH)<sub>3</sub> должно наблюдаться на первой стадии взаимодействия, в то время как осадок Mn(OH)<sub>2</sub> должен начинать формироваться при pH выше 8. Однако, в открытой системе возможно окисление Mn<sup>2+</sup> до Mn<sup>3+</sup> под действием кислорода воздуха. Как видно из расчетов, уже при pH выше 4 вероятно преимущественное осаждение гидроксосоединений Mn<sup>3+</sup>, либо осаждение смешанных оксидных соединений.



Рисунок 4.28 – Зависимости логарифмов растворимости от pH раствора  $MnCl_2/FeCl_3$ .  $C_{Mn2+} = 0,02 \text{ M}, C_{Mn3+} = 0,005 \text{ M}, C_{Fe3+} = 0,025 \text{ M}, C_{Cl-}=0,125 \text{ M}$ 

На основании экспериментальных данных и моделирования процесса осаждения можно предложить следующую модель процесса. В начальный момент времени в результате диффузии молекул NH<sub>3</sub> и диссоциации в приповерхностной зоне изменяется pH раствора (реакция 4.6) и формируется тонкая аморфная плёнка гидроксида железа (III)

в соответствии с уравнением 4.7. Поступление аммиака через поры этой тонкой плёнки продолжается, начинается формирование кристаллов шпинели Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> (реакция 4.8), в состав которой наряду с ионами Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup> входят ионы Fe<sup>3+</sup>. Возможность включения катионов железа в состав плёнки описывается уравнением 4.9. Причем, содержание железа в плёнке имеет градиент: его концентрация выше на T-Г стороне. А на P-T поверхности плёнки отношение элементов Mn/Fe близко их пропорции в растворе солей. Наблюдаемый градиент состава и плотности является причиной проявления градиента свойств плёнки.

$$\mathrm{NH}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{NH}_4^+ + \mathrm{OH}^- \tag{4.6}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$
 (4.7)

$$3Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- \rightarrow Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4 + 2H_2O$$
 (4.8)

$$(3-x)Mn^{2+} + xFe^{3+} + O_2 + 4OH^{-} \rightarrow Mn^{2+}Fe^{3+} Mn^{3+} 2-xO_4 + 2H_2O$$
(4.9)

Измерение контактного угла было выполнено, чтобы оценить смачиваемость обеих сторон градиентной плёнки. Обнаружено, что значения контактного угла изменяются от 16° на Р-Т стороне до 62° на Т-Г стороне (**Рисунок 4.29**).



Рисунок 4.29 – Оптические изображения капель воды на Р-Т (А) и Т-Г (Б) поверхностях градиентной плёнки Мп<sub>3-х</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub>

Поскольку на обеих сторонах плёнки бинарного оксида в основном наблюдаются OH- группы на поверхности, изменение контактного угла может быть обусловлено различием в морфологии поверхностей, в соответствии с изображениями на Рисунке 4.24. Развитая пористая поверхность P-T стороны подобно губке впитывает в себя воду за доли секунды. Контактный угол на гладкой менее пористой T-Г стороне остается неизменным в течение 3 минут наблюдения.

Важной особенностью синтезированной градиентной плёнки является её способность трансформироваться в микротрубки, проиллюстрированная на Рисунке 4.30 А-Г. Данный эффект наблюдается, если толщина синтезированной плёнки не превышает 1 мкм, что достигается при обработке газообразным реагентом в течение 60-80 секунд. Длина микротрубок с морфологией свитков достигает 300 мкм, а диаметр находится в диапазоне от 10 до 20 мкм (Рисунок 4.30 А, Б). Исследование состава стенок трубки методом ЭДРС микроанализа показало (Рисунок 4.30 В), что содержание железа на внутренней поверхности трубки значительно выше, чем снаружи. На основании данного факта можно сделать вывод, что при высушивании слой трансформируется в микротрубки таким образом, что Р-Т сторона, обращенная к раствору в процессе синтеза, внешней поверхностью микротрубки. Схема становится трансформирования представлена на Рисунке 4.30 Г.



Рисунок 4.30 – Трансформация Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> градиентной плёнки в микросвитки: (A) – СЭМ изображение микроструктур; (Б) – СЭМ изображение единичной трубки; (В) – СЭМ изображение стенки трубки с градиентом состава; (Γ) – схема сворачивания градиентной плёнки в процессе высушивания

Вероятно, синтезированная плёнка сворачивается в указанном направлении из-за наличия градиентов по толщине в её составе и морфологии. В первую очередь, это градиент кристаллического строения, обусловленный разницей в составе плёнки. Аморфный гель на основе Fe(OH)<sub>3</sub>, образованный в верхней части плёнки (сторона T-Г), теряет больше воды при высушивании, чем кристаллические частицы гаусманнита в нижней (P-T) части планарной напряжённой плёнки. С другой стороны, из-за различий в морфологии значительно более развитая поверхность нижней (P-T) части имеет больший

потенциал для механического растяжения, чем менее пористая поверхность Т-Г градиентной плёнки. Сочетание этих двух факторов является движущей силой преобразования градиентной планарной структуры в тубулярную.

На основании исследований, описанных в данном параграфе, можно сделать вывод, что предложенная методика синтеза на поверхности раствора смеси солей является подходящей для получения тернарных соединений. Состав плёнок можно регулировать в широком диапазоне, изменяя соотношение концентраций солей в используемом растворе. Показана возможность получения твёрдой плёнки с градиентом состава в результате конкурирующих реакций гидролиза газообразным аммиаком растворов солей металлов с различными значениями pH осаждения гидроксидов. Установлено, что синтезированные плёнки имеют градиенты морфологии, состава и кристаллического строения по толщине. Градиент состава проявляется в различном соотношении элементов Fe/Mn по толщине плёнки и наблюдался благодаря предпочтительному образование гидроксосоединений железа на начальной стадии взаимодействия. Установлено, что с помощью программ Visual Minteq и Hydra-Medusa для моделирования химических равновесий в растворе можно прогнозировать наличие градиента состава в пленке. Различие в морфологии синтезированной плёнки проявляется в том, что поверхность, обращенная к раствору в процессе синтеза, значительно менее гладкая, чем поверхность, обращенная к газовой фазе. Градиент плотности приводит к градиенту смачиваемости: контактный угол смачивания выше на Т-Г стороне плёнки. Показано, что при продолжительности синтеза 60-80 с толщина образующейся плёнки не превышает 1 мкм; такая градиентная планарная структура трансформируется в микротрубки диаметром 10-20 мкм и длиной 300 мкм при высушивании. Магнитные характеристики синтезированного тубулярного материала приведены в параграфе 6.1.

#### 4.3.2 Синтез бинарных фторидов металлов

На первом этапе изучения возможности синтеза тернарных соединений на поверхности водного раствора смеси солей были приготовлены растворы, содержащие смесь катионов La<sup>3+</sup>/M<sup>n+</sup>, где M – Sc, Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Pb, Sr, в соотношении 1/1. Суммарная концентрация катионов металлов в растворе составляла 0,05-0,1 M. Анионный состав смешанного раствора был представлен анионами одного вида из ряда Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. В результате обработки поверхностей таких растворов в

196

стационарном режиме в тефлоновом реакторе парами HF образовывались белые или бесцветные плёнки труднорастворимых фторидов, свободно лежащие на поверхности водного раствора. Состав получившихся соединений был определен методом ЭДРС микроанализа. Оказалось, что для ряда соединений состава La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3</sub>, где M – Ln, Sc, Y удается получить сложные фторидные соединения в широком диапазоне соотношений (1x) / x, в том числе и 1/1. Соотношение элементов в плёнках фторидов указанных составов, синтезированных на поверхности раствора смеси солей, практически линейно зависит от соотношения катионов в исходном водном растворе. Что касается соединений La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, где M – Pb, Sr, то в составе сложного фторида содержание таких катионов-допантов не превышает 15-25 мол. %, в зависимости от суммарной концентрации катионов в растворе и других условий синтеза, в первую очередь рН растворов, времени обработки. По всей видимости, на поверхности кислого раствора смеси солей предпочтительнее образование трифторида лантана по сравнению с индивидуальными фторидами PbF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub>, что подтверждается расчетами гидрохимических равновесий с помощью ПО Hydra-Medusa [312]. По морфологии продукты межфазного синтеза  $La_{1-x}M_xF_y$  (где M – Sc, Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Pb, Sr) представляли собой тонкие планарные плёнки или более толстые градиентные плёнки, способные образовывать тубулярные структуры с морфологией микросвитков при высушивании на воздухе. Основным определяющим морфологию фактором являются условия синтеза, как и в случае индивидуальных фторидных соединений, особенности синтеза которых подробно рассмотрены в параграфе 3.3. Установлено, что концентрации растворов и газообразного реагента в составе воздушногазовой смеси оказывают определяющее влияние на кинетику формирования плёнки.

Рассмотрим несколько примеров синтеза микротрубок сложных фторидов общей формулой La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, где M – Sc, Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Pb, Sr в условиях межфазного синтеза на поверхности водного раствора смеси солей.

1). В области низких концентраций элемента-допанта (М) в составе фторидного соединения, при 0 <x $\leq$  0,2, возможно получить микротрубки диаметром 10-60 мкм и длиной от 100 мкм до 2 мм, состоящие из нанолистов с кристаллической структурой тисонита для всех перечисленных составов La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, где M – Sc, Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Pb, Sr. Геометрические параметры синтезированных тубулярных структур зависят в большой степени от суммарной концентрации катионов и pH растворов. Морфологические особенности синтезированных соединений при малых концентрациях

элемента-допанта основном соответствуют В таковым для чистого наноструктурированного LaF<sub>3</sub>, а функциональные свойства полученных материалов при этом могут существенно отличаться. В качестве модельных объектов для изучения влияния добавки на свойства материала были выбраны системы La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, где M – Sc, Sr, Eu, а 0<x≤0,15. Так, в результате взаимодействия газообразного HF с поверхностью водного раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub> и SrCl<sub>2</sub> образуется тонкая прозрачная плёнка состава La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0<x≤0,16) [43]. Наивысшая концентрация Sr<sup>2+</sup> в составе плёнки фторида, синтезированной на границе раздела раствор-газ, составляла 16 ат. %, что наблюдалось при содержании SrCl<sub>2</sub> 20-50 мол. % в составе смеси для приготовления раствора реагента. В соответствии с данными растворимости фторидов SrF<sub>2</sub> и LaF<sub>3</sub> (Таблица 3.5) и расчетами гидрохимических равновесий при реакциях осаждения, в кислой среде в первую очередь наблюдается образование LaF<sub>3</sub>, а предел растворимости  $SrF_2$  в LaF<sub>3</sub> по данным литературы [385] составляет 2-15 мол. % в зависимости от условий синтеза. Рентгенограммы ряда соединений со структурой тисонита составов La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, где M – Sc, Sr, Eu, a 0<x≤0,15 приведены в работах [63, 43, 49] соответственно. В параграфе 6.6 приведены результаты исследования люминесцентных свойств материалов LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> с содержанием легирующего элемента в диапазоне 2,5-10,0 мол. %. В параграфе 6.7 приведены результаты исследования методом ЯМР спектроскопии подвижности ионов фтора в материалах на основе двумерных нанокристаллов со структурой тисонита составов La<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>F<sub>2,95</sub> и La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub>.

2). При более высоком содержании элемента-допанта в составе бинарного фторида наблюдаются две различные тенденции. Так, для фторидов металлов, способных при кристаллизации сформировать решетки с пространственной группой  $P \ 3cl$  и параметрами ячейки, близкими структурному типу тисонита, установлена возможность формирования микротрубок в широком диапазоне соотношений La<sup>3+</sup>/M<sup>3+</sup>, где M – Ce, Nd, Sm, Eu. Как правило, при достижении естественного окончания межфазной реакции вследствие образования на границе раздела сплошной плёнки, препятствующей контакту между реагентами, формировались относительно толстые плёнки твёрдых соединений, трансформирующиеся при высушивании в крупные микросвитки диаметром до 120 мкм и длиной до 3 мм. Некоторые примеры микротрубок указанных составов приведены на **Рисунке 4.31.** 



Рисунок 4.31 – СЭМ изображения микросвитков бинарных фторидов металлов La<sub>0,5</sub>Eu<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> (A) и La<sub>0,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> (Б)

3). Что касается соединений состава  $La_{1-x}M_xF_3$ , где M – Sc, Y, Tb, Ho, Yb, то при соотношении концентраций в растворе La<sup>3+</sup>/M<sup>3+</sup> = 1/1, на поверхности в результате взаимодействия с газообразным HF образуются плёнки с выраженным градиентом состава и морфологии по его толщине. Изучение таких плёнок методами СЭМ, РФА, РФЭС позволяет утверждать, что в данном случае формируются не гомогенные твёрдые растворы, а многофазные гетерогенные системы. В качестве модельной системы может выступать соединение xLaF<sub>3</sub>·yScF<sub>3</sub>, образующееся на поверхности раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub>; при этом соотношение х/у в составе продукта реакции зависит от соотношения и суммарной концентрации катионов в растворе. Рентгенограммы некоторых веществ, синтезированных на поверхности водного раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub> и ScCl<sub>3</sub> приведены на Рисунке 4.32 А. Можно видеть, что при незначительном содержании ионов Sc<sup>3+</sup> в составе раствора на поверхности формируется плёнка с кристаллической структурой тисонита (LaF<sub>3</sub>). При увеличении концентрации Sc<sup>3+</sup> на рентгенограмме синтезированного соединения проявляются максимумы, нехарактерные для известных индивидуальных соединений LaF<sub>3</sub> или ScF<sub>3</sub>. При синтезе на поверхности раствора ScCl<sub>3</sub> формируется смесь полиморфных модификаций *c*-ScF<sub>3</sub> (пр. гр.  $Pm\overline{3}m$ , [350]) и h-ScF<sub>3</sub> (пр. гр. P6<sub>3</sub>/mmc, [50]), охарактеризованных в параграфе 3.3.2, обе из которых могут присутствовать и в составе плёнки, образующейся на поверхности водного раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub>. На рисунке 4.32 Б приведены рентгенограммы фторидных соединений LaF<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub>, полученных при барботировании газообразного HF в такие же растворы, которые были использованы для межфазного синтеза на поверхности жидкости. Нужно отметить, что продукт барботирования газообразного HF в смесевой раствор LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub> с соотношением 1/1 содержит только смесь LaF<sub>3</sub> (пр. гр.  $P\overline{3}cl$ ) и c-ScF<sub>3</sub> (пр. гр. Pm  $\overline{3}m$ ). Рентгенограмма полученного соединения представлена на Рисунке 4.32 черной линией. Из сравнения экспериментальных рентгенограмм на Рисунке 4.32 A (2,3) и Б (2) очевидно, что в случае синтеза на поверхности раствора наблюдается образование нового фторидного соединения La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub>, на рентгенограмме которого можно отметить интенсивный максимум при 2Θ=16,4 градуса, нехарактерный для известных фторидных соединений лантана или скандия и ряд других, менее интенсивных неидентифицированных максимумов.



Рисунок 4.32 – Рентгенограммы фторидных соединений, синтезированных (A) – на поверхности водного раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub> при различном соотношении (9/1, 3/1, 1/1) концентраций катионов в растворе в результате взаимодействия с газообразным HF и (Б) – в результате барботирования газообразного HF в растворы LaCl<sub>3</sub> (1), LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub>=1/1 (2), ScCl<sub>3</sub> (3)

Исследование методом СЭМ морфологии продуктов реакции с НF на поверхности смешанного раствора LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub> подтвердило, что форма образующихся нанокристаллов не является характерной для хорошо изученных индивидуальных LaF<sub>3</sub> или ScF<sub>3</sub>. Микрофотографии продуктов реакции с различным соотношением x и у в составе  $xLaF_3 \cdot yScF_3$  представлены на **Рисунке 4.33**. Вероятно, что игольчатые кристаллы, наблюдающиеся на изображениях (Рисунок 4.33 Б, В) представляют собой новое соединение состава La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub>. Исследование данных кристаллов методом ПЭМ показало (**Рисунок 4.34**), что игольчатые частицы действительно представляют собой кристаллические образования, а соотношение в них элементов, определенное методом РФЭ спектроскопии, близко к La/Sc = 1/2. К сожалению, более полно охарактеризовать синтезированные кристаллы на данном этапе не представляется возможным, поскольку задача синтеза нового соединения в кристаллографически чистом виде, без примесных фаз LaF<sub>3</sub> или ScF<sub>3</sub> представляет собой отдельную сложную задачу.



Рисунок 4.33 – СЭМ изображения соединений, синтезированных на поверхности водного раствора смеси солей LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным НF при различном соотношении концентраций катионов La<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> в растворе: (A) – 9/1; (B) – 3/1; (B) – 1/1



Рисунок 4.34 – ПЭМ изображение игольчатых нанокристаллов La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub>

На основании приведенных в параграфе 4.3 экспериментальных данных можно сделать вывод, что, в результате взаимодействия поверхности многокомпонентного смесевого раствора с реагентом в газообразном состоянии можно синтезировать тернарные соединения, содержащие в своем составе значительную концентрацию элемента-допанта, по крайней мере до 10 мол. %. Его содержание зависит от различий в растворимостях соответствующих индивидуальных соединений, возможности кристаллизации в изоморфных кристаллических решётках и/или существования в форме твёрдого раствора. В некоторых случаях, как это было продемонстрировано на примере соединений  $Sc_xLa_{1-x}F_3$  и  $Mn_{1-x}Fe_xO_y$ , возможно получить композитные материалы с градиентом состава по толщине синтезированной плёнки. Такие градиентные плёнки имеют тенденцию к трансформации в микротрубки.

### 4.4 Получение композитных материалов в результате взаимодействия поверхности раствора соли лантана со смесью газообразных реагентов

Если в качестве газообразного реагента использовать воздушно-газовую смесь, содержащую молекулы SiF<sub>4</sub> и HF, то на поверхности водного раствора LaCl<sub>3</sub> образуется тонкая прозрачная плёнка. После операций отмывки, в процессе высушивания при комнатной температуре синтезированная плёнка трансформируется в микротрубки диаметром около 20 мкм и длиной до 300 мкм. При этой трансформации сторона Т-Г плёнки становилась внешней поверхностью стенок микротрубок, а сторона Р-Т, процессе синтеза, контактировавшая с раствором в становилась внутренней поверхностью стенок микротрубок. Исследование морфологии микротрубок методом СЭМ, результаты которого частично представлены на Рисунке 4.35 А, Б, показало, что стенка микротрубки образована в основном плоскими наночастицами толщиной порядка 20 нм и диаметром до 600 нм, что совпадает с толщиной синтезированной плёнки вследствие ориентации частиц перпендикулярно стенке трубки (Рисунок 4.35 Б). В соответствии с данными микроанализа и результатами, изложенными в параграфе 3.3.1. можно уверенно утверждать, что такие наночастицы представляют собой нанокристаллы LaF<sub>3</sub>. Исследование микротрубок с помощью РФА (результаты не приведены здесь) подтвердило данное предположение [44]. Более того, никаких других кристаллических фаз при исследовании порошков и плёнок на поверхности монокристаллического кремния методом рентгеновской дифракции обнаружено не было. Наряду с двумерными частицами в материале стенок микротрубок наблюдаются сферические включения размером от 15-30 нм до 180 нм, отчетливо различимые на изображении, представленном на Рисунке 4.35 А. Исследование состава вещества стенок микротрубок методом рентгеноспектрального микроанализа показало, что в его состав входят атомы La, F и Si, причем соотношение La/Si составляет 6/1 (Рисунок 4.35 В). В соответствии с данными РФА и ЭДРС можно предположить, что сферические включения представляют собой частицы гидратированного оксида кремния SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в аморфном состоянии. Результаты синтезированного материала ИК-Фурье исследования метолом спектроскопии пропускания, приведенные на Рисунке 4.35 Г, подтверждают последнее предположение. Широкие полосы поглощения с максимумами при 3370 см<sup>-1</sup> и 1642 см<sup>-1</sup> в этом спектре следует отнести, соответственно, валентным и деформационным

колебаниям связей О-Н в составе молекул воды. Полосы при 430 см<sup>-1</sup>, 793 см<sup>-1</sup> и 1076 см<sup>-1</sup> можно отнести характеристическим колебаниям связей Si-O-Si в SiO<sub>2</sub>. Небольшое плечо при 950 см<sup>-1</sup> может отвечать валентным колебаниям связи Si-F. Полоса при 348 см<sup>-1</sup> относится связям La-F.



Рисунок 4.35 – (А, Б) – СЭМ изображения нанокомпозита LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности пластины никеля; (В) – ЭДРС спектр LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности никеля; (Г) – ИК-Фурье спектр пропускания плёнки нанокомпозита LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O на поверхности монокристаллического кремния (по отношению к исходной поверхности

#### кремния)

Собранный экспериментальный материал свидетельствует о протекании на границе раздела раствор соли лантана – смесь газообразных реагентов следующих возможных реакций.

$$La^{3+}_{aq} + SiF_4 + (n+2)H_2O \rightarrow LaF_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + HF + 3H^+$$

$$La^{3+}_{aq} + 3HF \rightarrow LaF_3 + 3H^+$$

$$(4.10)$$

Как известно, в слабокислом водном растворе лантан находится преимущественно в виде гидратированных катионов и способен вступать в реакции (4.10) и (4.11) с образованием на поверхности раствора плёнки нанокомпозита LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O. В процессе высушивания на воздухе при комнатной температуре наблюдается сворачивание планарной плёнки с образованием микротрубок диаметром около 20 мкм и длиной до 300 мкм.

### 4.5 Получение композитных материалов в результате последовательных обработок поверхности многокомпонентных растворов различными газообразными реагентами

Другим примером композитного материала, имеющего градиент состава по толщине синтезированной плёнки или, в случае образования тубулярных структур – по толщине стенки трубки, может являться LaF<sub>3</sub>-CdS, результаты исследования которого методом СЭМ представлены на **Рисунке 4.36**. Синтез был проведен таким образом, что первоначально на поверхности водного раствора смеси солей лантана и кадмия в результате действия газообразного HF, образовывалась плёнка фторида лантана с характерной морфологией нанолистов. После продувки реактора и замены газообразного реагента на H<sub>2</sub>S на нижней поверхности плёнки фторида лантана со стороны раствора образовались сферические частицы сульфида кадмия. После стадии высушивания данная композитная плёнка трансформировалась в микротрубки фторида лантана, таким образом, что внешняя сторона микротрубок являлась декорированной частицами сульфида кадмия с диаметром 200-260 нм.



Рисунок 4.36 – СЭМ изображения стенки микротрубки нанокомпозита LaF<sub>3</sub>-CdS: (A) – внутренняя поверхность; (Б) – внешняя поверхность; (В) – вид стенки сбоку

Аналогичный подход к синтезу композитных материалов с использованием реакций на границе раздела раствор-газ был использован и при получении микротрубок состава LaF<sub>3</sub>-CuS. Для этого на первом этапа синтеза проводили на границе раздела раствор смеси солей лантана и меди с воздухом реакцию взаимодействия катионов данных металлов с газообразным HF. В результате на поверхности раствора формировалась плёнка LaF<sub>3</sub> с включенными в её состав катионами меди. Далее переносили плёнку на поверхность дистиллированной воды, где выдерживали для удаления избытка реагентов. Затем плёнку помещали на поверхность кремния для высушивания с образованием микротрубок. На заключительной стадии синтезированные микротрубки выдерживали в атмосфере H<sub>2</sub>S. Исследование таких микротрубок методом РФА показало (**Рисунок 4.37**), что материал содержат кристаллы как тисонита LaF<sub>3</sub>, так и ковеллита CuS с пространственной группой (194) *P6<sub>3</sub>/mmc* (карта ICDD № 01-075-2235). Как следует из данных ЭДРС микроанализа соотношение атомных концентраций меди и лантана в составе стенок составляет 1:10.



Рисунок 4.37 – Рентгенограмма порошка, полученного в результате обработки газообразным H<sub>2</sub>S микротрубок, синтезированных на поверхности смешанного (1/1) водного раствора 0,05 M La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> / 0,05 M Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> под действием газообразного HF

На основании результатов, представленных в параграфе 4.5, можно утверждать, что возможно синтезировать композитные микротрубки с использованием последовательной обработки поверхности водного смесевого раствора различными газообразными реагентами, каждый из которых способен образовать труднорастворимое соединение с одним из компонентов жидкофазного реагента.

# 4.6 Получение композитных материалов в результате проведения реакций ИН на поверхности плёнок гидроксида железа

Возможность синтеза гибридного соединения на основе FeOOH на поверхности твёрдой планарной подложки по методологии ИН впервые была показана в работе [386], а особенности послойного синтеза наночастиц серебра на подложках различного химического состава и морфологии хорошо изучены ранее [34, 35]. Основываясь на этих экспериментальных результатах, а также на данных работ [42, 45], были выбраны условия синтеза методом ИН наночастиц серебра на нижней стороне плёнки твёрдого соединения, сформированной в результате проведения межфазного синтеза на границе раздела раствор-газ и свободно лежащей на поверхности жидкости. В такой модификации метод ИН был применен для формирования наночастиц серебра впервые в работе [61]. В качестве свободно лежащей на поверхности раствора подложки была выбрана плёнка FeOOH, результаты синтеза и исследования которой приведены в параграфе 3.2.2. Синтез наночастиц серебра проводили, используя водные растворы аммиаката серебра и гидразина в качестве реагентов. Синтез по методике ИН проводили перенесением плёнки на поверхности соответствующих растворов и промывных жидкостей, а не полным погружением подложки в растворы реагентов. СЭМ изображения поверхности плёнки после одного и трех циклов синтеза приведены на Рисунке 4.38. В результате одного цикла ИН образуются наночастицы размером не более 15 нм (Рисунок 4.38 А, Б). После двух циклов синтеза размер частиц достигает 24 нм (не приведено здесь). В результате трех циклов обработки по методу ИН диаметр частиц достигает 35 нм (Рисунок 4.38 В, Γ).



**Рисунок 4.38** – СЭМ изображения поверхности плёнки FeOOH после проведения одного (А, Б) и трёх циклов синтеза наночастиц серебра по методике ИН (В, Г) [61]

На рентгенограмме плёнки, синтезированной на поверхности раствора FeCl<sub>2</sub> в результате взаимодействия с парами аммиака и обработанной по методике ИН (**Рисунок 4.39**), можно отметить доминантные максимумы при  $2\Theta = 38,1^{\circ}$ , 44,3°, 64,5° и 77,4°, которые относятся гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решётке Ag [359], а также многочисленные пики, характерные для  $\gamma$ -FeOOH с ромбической кристаллической решёткой [319].



Рисунок 4.39 – Рентгенограмма плёнки FeOOH после проведения трёх циклов синтеза наночастиц серебра по методике ИН

Результаты исследования методом ПЭМ плёнки FeOOH, модифицированной наночастицами серебра по методике ИН, представлены на Рисунке 4.40. На светлопольном ПЭМ изображении (Рисунок 4.40 А, Г), где контраст образуется из-за поглощения электронов, более темные области принадлежат наночастицам серебра. В режиме темного поля, где контраст обусловлен различием атомных номеров элементов, напротив, светлые области соответствуют серебру (Рисунок 4.40 Б). Согласно изображениям, полученном и в первом, и во втором режимах, оксид железа имеет морфологию нанолистов с толщиной около 6 нм, а частицы серебра имеют округлую форму с диаметром 6-25 нм. Данные дифракции электронов (Рисунок 4.40 В) находятся в согласии с результатами РФА, согласно которым образец является поликристаллическим. ПЭМ изображение высокого разрешения единичного нанолиста у-FeOOH подтверждает его монокристаллическую природу (Рисунок 4.40 Д). Значение 0,29 нм соответствует параметру решетки (110) кристаллической структуры у-FeOOH. Наночастицы серебра исследования слишком велики для качественного методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения, однако изображение края наночастицы (Рисунок 4.40

Е) подтверждает ее кристаллическую структуру. Межплоскостное расстояние 0,23 нм согласуется с расстоянием между плоскостями (111) ГЦК кристаллической решётки серебра. В результате вакуумной сушки синтезированная плёнка превращается в микротрубки диаметром около 10 мкм и длиной до 150 мкм, СЭМ изображение которых приведено на **Рисунке 4.41**. Сворачивание происходит таким образом, что сторона, модифицированная наночастицами серебра, трансформируется во внутреннюю поверхность трубки.



Рисунок 4.40 – ПЭМ изображения плёнки FeOOH, модифицированной наночастицами Ад в результате проведения 3 циклов синтеза по методу ИН: (А) – в режиме светлого поля; (Б) – в режиме темного поля; (В) – дифракция электронов; (Г-Е) – ПЭМ изображения с высоким разрешением [61]



Рисунок 4.41 – СЭМ изображения микротрубок FeOOH с внутренней поверхностью, модифицированной наночастицами серебра: (А) – общий вид; (Б) – вид сбоку на единичную микротрубку [61]

В процессе последовательных обработок по методике ИН поверхность плёнки со стороны раствора подвергается воздействию различных реагентов. На первой стадии синтеза, при обработке раствором аммиаката серебра происходит сорбция катионов Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, и они преимущественно осаждаются на гранях двумерных кристаллов лепидокрокита. Затем, после удаления избытка раствора соли серебра, на стадии восстановления водным раствором гидразина образуются частицы Ag. На этой стадии также возможно частичное восстановление Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> в составе синтезированной плёнки. В результате трех циклов ИН размер частиц серебра достигает 25-35 нм. Вероятно, на втором и последующем циклах ИН наблюдается как увеличение размеров частиц, появившихся на первом цикле ИН, так и формирование новых, меньших по размерам, частиц. Различия между поверхностями модифицированной плёнки усиливаются после синтеза наночастиц Ад. Синтезированная плёнка имеет хорошо выраженную разницу между состояниями двух поверхностей, не только в морфологии (Т-Г гладкая / Р-Т развитая), но и в химическом составе (наличие или отсутствие частиц серебра), обусловленном модифицированием поверхности по методу ИН. Кроме этого, очевидно, что плёнка, свободно лежащая на поверхности воды, имеет градиент влажности по толщине. Вероятно, наличие этих градиентов плотности, состава и влажности является движущей силой процесса скручивания. В процессе высушивания плёнка превращается в микротрубки с морфологией свитков в большой степени и за счет удаления воды из пористой структуры. Вместе с этим, при высушивании вероятно наблюдается и окончательное полное окисление ионов железа до Fe<sup>3+</sup>. Таким образом, синтезированный материал имеет сложную иерархическую структуру: полые микротрубки, стенки которых состоят из двумерных нанокристаллов оксида железа с внутренней поверхностью, модифицированной наночастицами Ад.

Приведенный в Главе 4 экспериментальный материал демонстрирует, что дизайн условий экспериментов по синтезу тернарных соединений и композитных материалов позволяет значительно расширить круг твёрдых веществ, получаемых с использованием химических реакций на границе раздела раствор-газ. Важно отметить, что зачастую удаётся сохранить заданную пространственную морфологию при химической трансформации тубулярных микроструктур, в том числе и при высокотемпературных обработках. С другой стороны, наиболее простая и перспективная возможность модифицирования состава при сохранении условий «мягкой» химии – это использование многокомпонентных реагентов, например водных растворов смеси солей катионов, не взаимодействующих между собой, но способных формировать труднорастворимые соединения под действием газообразного реагента. При этом газообразные реагенты или их смеси в атмосфере воздуха могут подаваться как одновременно, так и последовательно, по заданной программе, что определенным образом влияет на морфологию, состав и строение синтезированных твердофазных соединений. Такой подход позволяет увеличить различия в состоянии двух поверхностей формирующихся плёнок и развивает их градиентно-функциональные характеристики.

## ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАНАРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

### 5.1 Систематизация экспериментальных данных по синтезу соединений с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ

# 5.1.1 Классификация реакций образования твердофазных соединений при взаимодействии на границе раздела раствор-газ

Накопленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что в условиях межфазного синтеза на границе раздела между поверхностью водного раствора и газообразным реагентом в атмосфере воздуха возможна реализация различных реакций. По аналогии с классификацией неорганических реакций это могут быть обменные реакции получения труднорастворимых соединений, которые протекают без изменения степени окисления реагентов. Например, к таким реакциям можно отнести образование труднорастворимых галогенидов серебра AgCl и AgBr в результате взаимодействия поверхности водного раствора AgNO<sub>3</sub> с газообразными HCl и HBr соответственно. Результаты такого взаимодействия приведены в параграфе 3.4. настоящей работы. Широкий ряд фторидов переходных металлов, условия получения которых рассматриваются на примере соединений ScF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, LnF<sub>3</sub> в параграфе 3.3, также может быть получен в результате проведения реакций без изменения степени окисления реагентов на поверхности водного раствора соли металла под действием газообразного HF. Другой большой класс соединений, образующихся на поверхности водного раствора соли соответствующего катиона в результате обменных реакций без изменения степени окисления под действием газообразного H<sub>2</sub>S рассмотрен в параграфе 3.1 на примере плёнок и микротрубок сульфидов ZnS, PbS, CdS, SnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Способ получения As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> основан на реакции разложения тиосоли мышьяка (III) NaAsS<sub>2</sub> под действием газообразного реагента (HCl).

Большой класс реакций, возможных к реализации на поверхности раздела водный раствор-газообразный реагент представлен взаимодействиями с изменением степени окисления реагентов. Так, при использовании, например, озона в качестве газообразного окислителя, удается получить оксиды переходных металлов в высшей степени окисления по сравнению с раствором соли-прекурсора. В качестве типичного примера подобной реакции подробно описаны в параграфе 3.2 условия получения оксида марганца со структурой бирнессита ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) на поверхности водного раствора соли марганца (II). Примером реакции с использованием газообразного восстановителя может служить предложенный способ получения двумерных нанокристаллов серебра и микроструктур с морфологией «цветов» на их основе, синтез которых рассматривается в параграфе 3.5 работы. В качестве восстановителя в данном случае был использован газообразный N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Значительное число реакций взаимодействия между поверхностью водного молекулами газообразного раствора И реагента осуществляется В условиях конкурирующих или сопряженных реакций. Конкурирующими реакциями в данном процессы, которые могут наблюдаться, контексте считаются если возможно взаимодействие двух (или более) различных компонентов одной фазы с одним и тем же образованием В обоих компонентом другой фазы с (или более) случаях труднорастворимых соединений. К сопряженным реакциям относятся последовательные или параллельные взаимодействия вблизи поверхности, которые не конкурируют друг с другом, т.е. происходят с участием различных компонентов двух фаз. Данный факт, характеризующий совокупность сложных взаимодействий обусловлен в первую очередь особенностью проведения синтеза на границе раздела в атмосфере воздуха, где многие компоненты воздушно-газовой смеси могут вносить свой вклад в протекание межфазных реакций. Так, в параграфе 3.2.2 предложен способ получения гидроксосоединения FeOOH со структурой лепидокрокита в результате взаимодействия водного раствора соли железа (II) с молекулами аммиака на воздухе. В данном случае реакция протекает через стадию осаждения в результате реакций гидролиза гидроксида железа (II), неустойчивого к окислению под действием кислорода воздуха. По такой же схеме (осаждение и окисление) происходит образование частиц TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в результате реакций гидролиза раствора соли титана (III) на воздухе, особенности которого рассматриваются в параграфе

3.2.3. Такие последовательные реакции, тем не менее приводят к формированию монофазного продукта определенного состава, соответствующего реакции индивидуальному оксидному соединению. Однако, в подобных условиях возможно получение и нанокомпозитных материалов, включающих составляющие с различным кристаллическим строением и химическим составом. Примером таких композитных материалов могут выступать микротрубки и плёнки, содержащие наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в аморфной матрице гидратированного оксида железа (III), особенности синтеза которых приведены в параграфе 3.2.2. В данном случае присутствующие в растворе гидроксоформы катионов железа (II, III) являются конкурентами в реакциях гидролиза, и условия проведения реакций позволяют регулировать соотношение различных по кристаллическому строению продуктов реакции в составе нанокомпозита. В параграфе 4.5 изложены результаты синтеза микротрубок нанокомпозита LaF<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, полученного на поверхности водного раствора соли LaCl<sub>3</sub> в результате взаимодействия с воздушно-газовой смесью, содержащей в своем составе молекулы HF и SiF<sub>4</sub>. Последний нанокомпозитного соединения пример характеризует получение В результате сопряженных реакций осаждения LaF<sub>3</sub> и разложения SiF<sub>4</sub> в результате гидролиза.

Конкуренция между различными катионами наблюдается, если в качестве реагента использовать раствор смеси их солей, а в качестве газообразного прекурсора – реагент, способный с каждым из катионов образовать труднорастворимое соединение. Такая ситуация разрешает возможность получения допированных соединений или твёрдых растворов. Формирование бинарных фторидов металлов подробно рассматривается в параграфе 4.3.2. В частности, на примере синтеза соединений состава La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>y</sub> выделены основные параметры, которые могут оказывать наибольшее влияние на формирование в условиях конкурирующих реакций монофазных твердых растворов или гетерофазных композитных материалов, содержащих в своем составе смесь соответствующих фторидов и/или ИХ твёрдых растворов. Наиболее индивидуальных сложной представляется изучение системы, в которой возможно протекание комплекса конкурирующих и сопряженных реакций. Например, композитный материал состава  $Fe(OH)_3$ · Fe<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>· *n*H<sub>2</sub>O образуется на поверхности водного раствора смеси солей FeCl<sub>3</sub> и MnCl<sub>2</sub> в результате взаимодействия с воздушно-газовой смесью, содержащей газообразный NH<sub>3</sub>. Конкуренция между катионами в растворе и возможность протекания

как реакций гидролиза, так и окисления приводят к формированию толстой градиентной плёнки, особенности строения и морфологии которой рассмотрены в параграфе 4.3.1.

На **Рисунке 5.1.** приведены экспериментально обоснованные примеры возможных реакций взаимодействия на границе раздела водный раствор-газообразный реагент с образованием труднорастворимого соединения.



Рисунок 5.1 – Основные типы и экспериментальные примеры реакций образования твердофазных соединений в результате взаимодействия между компонентами водных растворов и газообразными реагентами

### 5.1.2 Классификация по типу кристаллического строения соединений, синтезированных на границе раздела раствор-газ

Твердофазные продукты взаимодействия между компонентами водного раствора и газообразными реагентами могут иметь различное кристаллическое строение (**Рисунок 5.2**). Многие вещества из ряда халькогенидов, оксидов, фторидов металлов оказались рентгеноаморфными непосредственно после синтеза, но способны приобрести кристаллическую структуру в результате температурной обработки.



Рисунок 5.2 – Классификация продуктов межфазных реакций по типу кристаллического строения

Так, в параграфе 4.1 описана химическая трансформация микротрубок аморфного гидроксида железа в поликристаллические микроструктуры с сохранением тубулярной морфологии. Для некоторых соединений удалось найти условия формирования непосредственно в процессе синтеза при комнатной температуре довольно крупных монокристаллов с низкой мерностью. Так, можно считать гигантскими двумерные наночастицы серебра, изображение которых представлено на Рисунке 3.68 в параграфе 3.5, достигающие площади 3 мкм<sup>2</sup>. Одномерные стержнеобразные монокристаллы ScF<sub>3</sub>, оптическая фотография которых приведена на Рисунке 3.51 в параграфе 3.3.2, достигают 20 мкм в длину. Следует отметить и возможность получения полых микротрубок фторида скандия с тонкими стенками, описанными в параграфе 3.3.2, которые можно также отнести к группе монокристаллических микроструктур. Значительное большинство синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ соединений являются поликристаллическими. Важная особенность соединений, синтезированных в таких условиях межфазного синтеза – формирование массивов нанокристаллов с преимущественной ориентацией, причем в ряде изученных в рамках работы химических систем управление условиями синтеза позволяет регулировать В ориентацию упаковку нанокристаллов. качестве примера И таких поликристаллического соединения с различными вариантами упорядочения нанокристаллов можно рассматривать микротрубки и плёнки фторида лантана, подробное описание морфологии и строения которых приведено в параграфе 3.3.1. Частично вопрос влияния некоторых параметров синтеза на особенности формирования

на границе раздела неорганических поликристаллических соединений также рассматривается ниже в тексте текущей главы.

# 5.1.3 Классификация по типу морфологии твердофазных соединений и материалов, полученных с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ

На основании представленного экспериментального материала можно утверждать, что морфология продуктов реакций взаимодействия на поверхности водных растворов солей металлов очень разнообразна. Конечно, в каждой конкретной химической системе значительное влияние на морфологию продуктов реакции оказывают особенности кристаллического строения продуктов реакции. С другой стороны, проведение взаимодействия на планарной границе раздела двух фаз устанавливает определенные пространственные ограничения на формирование продукта реакции в твёрдом агрегатном состоянии. Это позволяет, в частности, объединить все синтезированные неорганические соединения различных классов в несколько групп по общим морфологическим признакам организации нано- и микроструктур. Классификация продуктов межфазных реакций в соответствии с типом их морфологии представлена на **Рисунке 5.3**.

Первая группа включает в себя плотные сплошные планарные плёнки (Рисунок 5.3. А-В). Такие плёнки имеют толщину от нескольких десятков нм до 100-200 нм. После стадий формирования и удаления избытка реагента выдерживанием на поверхности дистиллированной воды, эти плёнки легко можно перенести на поверхность плоской подложки, например стекла, монокристаллического кремния, ITO и т.д. При высушивании такие плёнки образуют планарные покрытия, обладающие различными, соответствующими природе соединения, функциональными свойствами. Так, в параграфе 6.4 обсуждаются электрохимические характеристики плёнок на основе бирнессита  $MnO_2$ , допированного ионами  $Cu^{2+}$ . В параграфе 6.6 приведены результаты исследования люминесценции плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.




разделения на короткие фрагменты; (Ж) – упорядоченная сеть из двумерных нанокристаллов MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O; (3) – сеть из двумерных нанокристаллов Ag; (И) – сеть из стержнеобразных нанокристаллов ScF<sub>3</sub>; (К) – агрегат из 1D кристаллов ScF<sub>3</sub>; (Л) – 2D кристаллы Ag; (М) – 3D микроструктура ScF<sub>3</sub>

Плёнки по кристаллическому строению могут быть аморфными, например,  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , синтез которых представлен в параграфе 3.2.3, или поликристаллическими. Поликристаллические плёнки, образованные двумерными нанокристаллами, могут демонстрировать упорядоченное строение. Так, для покрытий на основе гидратированного оксидного соединения кобальта характерна преимущественная ориентация кристаллов перпендикулярно плоскости плёнки (Рисунок 5.3 A), а покрытия на основе LaF<sub>3</sub> образованы ориентированными двумерными нанокристаллами, плотно упакованными горизонтально, в плоскости плёнки (Рисунок 5.3 Б).

Следующая группа синтезированных соединений в зависимости ОТ морфологических признаков включает в себя вещества, обладающие тубулярной структурой: микротрубки с морфологией свитков и микроспирали. Изображения типичных представителей данного типа синтезированных соединений приведены на Рисунке 5.3 Г-Е. Формируются такие тубулярные структуры в результате сворачивания планарной плёнки в процессе высушивания. Представители типа тубулярных структур имеют различные геометрические параметры: длина микротрубок от 10 мкм до 2 мм, диаметр от долей мкм до 100 мкм, различное, как правило от 1 до 10, количество витков в многостенном свитке, варьируемое соотношение длина/диаметр свитка или спирали. Все эти геометрические характеристики микротубулярных структур зависят в большей степени от состава соединения, особенностей его кристаллического строения и условий синтеза. Влияние последнего фактора подробно рассматривается в параграфах 5.2 и 5.3 настоящей главы, а также в недавнем обзоре [64].

Следующий морфологический тип синтезированных соединений содержит несплошные плёнки или фрактальные сети, представленные на Рисунке 5.3 Ж-И. Формирование подобных микроструктур происходит, если в процессе взаимодействия не сформировалось плотной сплошной плёнки. Такое явление наблюдается, если взаимодействие имеет дополнительные ограничения, например недостаток реагентов для формирования сплошной межфазной плёнки, или временные искусственные ограничения продолжительности взаимодействия. Примерами таких структур могут служить упорядоченные сотоподобные микроструктуры, в т.ч. с упорядоченным расположением ячеек [59], или сети, сформированные массивами кристаллов [60].

К последней структурной группе по типу морфологии можно отнести примеры формирования отдельных относительно крупных кристаллов низкой мерности (1D или

2D), друзы кристаллов, а также 3D полые микроструктуры фторида скандия с тонкими монокристаллическими стенками. Изображения таких кристаллов и микроструктур представлены на Рисунке 5.3 К-М.

## 5.2 Влияние условий синтеза на морфологию, состав и кристаллохимические особенности твердофазных соединений, синтезированных при взаимодействии на границе раздела раствор-газ

## 5.2.1 Влияние концентрации водного раствора реагента и длительности реакции на морфологию соединений, образующихся на границе раздела раствор-газ

Как показали эксперименты, для большинства синтезированных в условиях межфазного взаимодействия на границе раздела раствор-газ соединений удаётся получить продукты реакции различных морфологических типов, представленных на Рисунке 5.3. Безусловно, наибольшее влияние на морфологию синтезированных соединений оказывают концентрации реагентов и продолжительность процесса. Рассмотрим наиболее характерные ситуации. На первом этапе будем считать, что газообразный реагент взят с избытком по отношению к прекурсору в жидкой фазе, и концентрация газообразного реагента остаётся постоянной. Другим допущением является утверждение, что скорость взаимодействия между компонентами раствора и газовой фазы значительно превышает скорости диффузии реагентов объёме раствора.

1. Низкая концентрация соли прекурсора в растворе. Очевидно, что вероятность формирования твердого соединения в таком случае довольно низкая, т.к. не достигается произведение растворимости, и системе сложно преодолеть энергетический барьер для зародышеобразования. В том случае, если зародыши сформировались, они удерживаются на поверхности раствора силами поверхностного натяжения воды. В результате образования новой фазы концентрация катионов в области формирования твёрдого тела уменьшается, и дефицит ионов должен восполняться за счёт их диффузии из раствора. Вероятность формирования нового зародыша по соседству становится ещё более низкой. Поэтому при условии неограниченной продолжительности процесса во времени за счет постоянной диффузии реагента в зону реакции наблюдается увеличение объёма частицы твёрдого тела, или рост кристалла. Как правило, количество таких кристаллов на поверхности раствора с низкой концентрацией не является значительным,

а при дальнейшем увеличении объема и массы под действием силы тяжести такие частицы опускаются на дно реактора. Как показали экспериментальные результаты, подобная ситуация может наблюдаться при концентрациях соли прекурсора ниже 0.01 – 0,001 М в водном растворе, в зависимости от свойств образующегося соединения. Количество соединений, синтезированных в указанных условиях, не является большим, что объясняется сложностью контроля за процессом формирования твёрдого соединения и переходом частиц и кристаллов с поверхности в глубину раствора. В качестве примера такого синтеза можно рассматривать образование совокупности стержнеобразных кристаллов ScF<sub>3</sub>, растущих из одного общего центра кристаллизации. За несколько часов кристаллы вырастали до 20 мкм длины, но их количество на поверхности оставалось незначительным (Рисунок 5.3 К). На Рисунке 5.3 Л представлено изображение 2D частиц серебра площадью в несколько мкм. Как можно видеть, такие частицы имеют хорошо ограненные правильные контуры. Другим интересным результатом можно считать синтез 3D полых наноструктур ScF<sub>3</sub> с монокристаллическими стенками. В соответствии с предложенной в [51] моделью роста такая морфология обусловлена пространственными ограничениями и дефицитом прекурсора в зоне реакции. Особенности синтеза и строения полученных микроструктур приведены в параграфе 3.3.2.

2. Для некоторых химических систем удалось определить условия формирования на поверхности раствора с концентрацией соли в диапазоне 0,01 – 0,002 М в результате межфазной реакции несплошной плёнки или сети, сформированной частицами или кристаллами синтезируемого соединения. Примеры таких фрактальных структур приведены на Рисунке 5.3 Ж-И. Образование сетей на границе раздела происходит при такой концентрации соли прекурсора, которая является достаточной для поверхности ряда гидрофобных одновременного формирования на зародышей нанокристаллов, которые имеют одинаковые размеры и одноименный заряд и, благодаря последнему обстоятельству, взаимно отталкиваются и образуют на поверхности раствора совокупность находящихся на одинаковых расстояниях наночастиц. С течением времени в результате диффузии катионов к поверхности, а также проникновения газообразного реагента в раствор соли через свободную поверхность жидкости может наблюдаться рост кристаллов, формирующих сеть, благодаря чему происходит их укрупнение. В соответствии с работами [59, 60], рост нанокристаллов на границе раздела поверхности раствора с воздухом можно описать с помощью реакционно-диффузионной модели [387],

которая описывает фрактальный рост кристаллов в условиях одновременно происходящих химической реакции и процесса диффузии реагентов в зону реакции. Как известно, в таких условиях могут возникать условия для упорядоченного периодического расположения в пространстве продуктов химической реакции [388, 389]. Так, на Рисунке 5.3 Ж представлено изображение упорядоченной сотоподобной сети, образованной нанокристаллами H<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, синтезированными на поверхности водного 0,002 М раствора Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в результате взаимодействия с газообразным О<sub>3</sub>. Изображение ПЭМ, представленное на Рисунке 5.3. З характеризует образование сети из двумерных нанокристаллов Ag. В отличие от хорошо огранённых частиц Ag (Рисунок 5.3 Л), в данном случае при образовании фрактальной сети частицы сращиваются между собой, образуя кристаллиты причудливой формы со множеством дефектов. ПЭМ изображение таких кристаллов представлено в параграфе 3.5 на Рисунке 3.68 В, Г. На Рисунке 5.3 И приведена сеть, сформированная кристаллами ScF<sub>3</sub> на поверхности 0,01 М раствора. Можно отметить, что на первом этапе формируется сеть кубических кристаллов ScF<sub>3</sub>, которые являются активными центрами для последующего роста стержнеобразных кристаллов ScF<sub>3</sub>.

3. В области более высоких концентраций прекурсора на поверхности водного раствора в результате взаимодействия с газообразным реагентом формируются плёнки, способные градиентные относительно толстые при высушивании трансформироваться в микротубулярные структуры. Примеры структур такой морфологии приведены на Рисунке 5.3 Г-Е. Наличие градиента в таких плёнках подтверждается, в частности, различием морфологии поверхностей плёнки со стороны раствора (Р-Т) и газовой фазы (Т-Г), хорошо заметное, например на Рисунках 3.34 Б, 3.42, 5.3 Д и др. Подробнее вопрос о градиентах, которые могут присутствовать в синтезированной в неравновесных условиях на границе раздела раствор-газ плёнке 5.3 В рассматривается В параграфе настоящего соответствии раздела. с экспериментальными результатами, на первом этапе формирования такой структуры наблюдается образование несплошной плёнки, состоящей из массивов аморфных наночастиц или нанокристаллов. На втором этапе реакция продолжается в свободные промежутки на поверхности раствора. СЭМ изображения, представленные на Рисунках 3.16 Г, Д и 3.41 подтверждают такую модель совокупности протекающих реакций. Толщина синтезированных плёнок составляет 200 нм-4 мкм, в зависимости от природы

синтезируемого соединения и условий проведения реакции. После образования сплошной плёнки реакция останавливается естественным образом из-за отсутствия контакта между реагентами. После стадий отмывки и переноса на поверхность твёрдой подложки в процессе высушивания, такие плёнки имеют тенденцию к изгибанию и трансформированию в свитки. Интересный эффект наблюдается, если высушивание проводить не при комнатной температуре, а при нагревании до температур 60-130°С. В этом случае можно наблюдать явление разделения свернувшегося свитка на короткие фрагменты, с образованием микроспиралей. Данный эффект продемонстрирован на Рисунке 5.3 Е и описан в параграфе 3.2.2 на примере синтеза спиралей гидроксосоединений железа.

4. При концентрации водного раствора соли порядка 0,05 – 0,1 М и выше, для большинства изученных систем при обработке газообразным реагентом на поверхности раствора стремительно формируется тонкая сплошная плёнка твердого соединения и реакция останавливается вследствие отсутствия контакта между реагентами. Толщина плёнок составляла, по данным СЭМ, от 10 до 200 нм для различных соединений. В таких плёнках вследствие их малой толщины не наблюдается значительного градиента, поэтому при высушивании на поверхности плоской подложки они образуют планарные сплошные покрытия с соответствующими функциональными свойствами. Примеры изображений плёнок приведены на Рисунке 5.3 А-В.

Влияние концентрации раствора реагента и продолжительности взаимодействия на морфологию образующихся продуктов реакции в условиях избытка газообразного реагента схематично представлено на **Рисунке 5.4**.



Рисунок 5.4 – Гипотетические представления зависимости морфологии продуктов взаимодействия на границе раздела между компонентами водного раствора и молекулами газообразного реагента от концентрации соли прекурсора

## 5.2.2 Влияние концентрации газообразного реагента на морфологию и состав соединений, образующихся в результате химических реакций на поверхности водного раствора

Влияние концентрации газообразного реагента изучалось в реакциях получения гидроксосоединений переходных металлов (Ті, Fe) и галогенидов серебра. Частично

результаты этого исследования представлены в параграфах 3.2.2, 3.2.3 и 3.4. В условиях избытка прекурсора в растворе по отношению к содержанию газообразного реагента, наблюдается следующая тенденция: с уменьшением концентрации газообразного реагента в смеси становится ниже степень заполнения поверхности раздела твердофазными продуктами реакции, а с учетом относительно высокой ионной силы раствора формирующиеся частицы твёрдых соединений имеют тенденцию к оседанию на дно ёмкости с реагентом. Наряду с этим наблюдается образование примесных продуктов, например, при синтезе галогенидов серебра – Ag<sub>2</sub>O, при синтезе оксидных соединений лантана было зафиксировано образование карбонатов. При этом, относительно высокая концентрация прекурсора в жидкой фазе может приводить к загрязнению продукта реакции избыточным количеством ионов, сорбированных из раствора соли металла, и часто требует более тщательного удаления избытка реагента на стадии промывки. Поэтому в качестве стандартных условий синтеза были выбраны такие условия, при которых молекулы газообразного реагента находятся в избытке по отношению к участвующим в реакции компонентам раствора. Что касается межфазного синтеза сульфидов и фторидов переходных металлов, уже первые опыты по исследованию влияния содержания H<sub>2</sub>S и HF соответственно в воздушно-газовой смеси показали, что взаимодействие в условиях недостатка этих газов приводит к частичному образованию на поверхности раствора кислородных соединений, оксисульфидов и оксифторидов соответственно. Поэтому синтез фторидов и сульфидов осуществлялся только в условиях насыщения атмосферы реактора соответствующим газообразным реагентом.

### 5.2.3 Влияние рН водных растворов реагентов на морфологию соединений, синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ

pH водных растворов реагентов может оказывать значительное влияние на морфологию соединений, синтезированных в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ.

Так, в параграфе 3.2 при изучении реакций получения гидроксидных соединений в результате реакций гидролиза отмечено, что на первой стадии реакции происходит изменение pH в тонком слое раствора, в котором в дальнейшем могут протекать реакции гидролиза. Если начальный pH раствора недостаточно высок, то наблюдается значительное увеличение толщины приповерхностного реакционного слоя с градиентом

рН. Это приводит, в первую очередь, к увеличению толщины плёнки синтезированного твёрдого соединения и способствует в конечном итоге к концентрированию осадка на дне сосуда под действием силы тяжести. При изучении условий получения  $TiO_2 \cdot nH_2O$  было показано, что смещение начального pH раствора соли прекурсора на доли единицы, с 1,1 до 1,4, приводит, при прочих равных условиях синтеза, к изменению толщины образующейся плёнки с 4 мкм до 1 мкм (параграф 3.2.3). Важно учитывать и гидрохимические равновесия, характерные для водных растворов солей переходных металлов, например, приведенные на Рисунках 3.21 и 3.31. На основании этих диаграмм можно точнее устанавливать некоторые условия синтеза, в частности pH растворов определённых концентраций и составов, оптимальные для осаждения твёрдых веществ.

При изучении особенностей синтеза на границе раздела раствор-газ двумерных нанокристаллов LaF<sub>3</sub> было установлено, что их толщина в большой степени зависит от рН водного раствора соли лантана. В Таблице 3.4 приведены средние значения толщины двумерных кристаллов, установленные первоначально методом СЭМ, а затем подтвержденные результатами расчетов на основании измерений удельной поверхности методом БЭТ. Так, наименьшее значение толщины кристаллов, около 6 нм, наблюдалось при использовании 0,035 М раствора LaCl<sub>3</sub>, содержащего HCl с концентрацией, соответствующей 0,001 М раствору соляной кислоты. рН такого солевого раствора составлял 3,1. При увеличении рН раствора реагента, что было апробировано в экспериментах при использовании равновесного, не содержащего добавленной кислоты, 0,035 М раствора LaCl<sub>3</sub> с pH около 5, наблюдалось частичное образование примеси карбоната лантана наряду с LaF<sub>3</sub>. При уменьшении pH раствора до 2,1-2,2 толщина образующихся кристаллов составляла в среднем около 10 нм. При использовании кислых растворов с pH=1,1, что достигалось увеличением концентрации дополнительно введенной в раствор HCl до 0,1 M, среднее значение толщины образующихся нанокристаллов увеличилась до 18 нм. Этот факт можно объяснить совокупностью различных факторов: во-первых, уменьшается растворимость HF в солянокислом растворе по сравнению с водным; во-вторых, в более кислой среде незначительно повышается растворимость LaF<sub>3</sub> [342], т.е. количество зародышей и растущих кристаллов уменьшается на поверхности сильнокислого раствора по сравнению с раствором с более высоким pH; в-третьих, дополнительно введенное значительное количество протонов и хлорид-ионов экранируют поверхность первичных, горизонтально ориентированных

частиц LaF<sub>3</sub>, фактически препятствуя росту кристаллов с ориентацией перпендикулярно границе раздела, в глубину раствора.

Приведенные примеры показывают, что pH раствора оказывает значительное влияние на морфологию образующихся соединений на микро- и наноуровне. Поэтому для каждой конкретной химической системы значения pH растворов подбирались очень тщательно, с учетом множества факторов.

### 5.2.4 Влияние состава водного раствора на химический состав, морфологию и кристаллохимические особенности соединений, синтезированных с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ

Работа строилась таким образом, чтобы по возможности избегать использования ПАВ, поэтому только для некоторых химических систем было проведено изучение на поверхности многокомпонентных растворов, содержащих реакций анионы органических кислот. Некоторые результаты, характеризующие влияние состава раствора, а именно присутствия веществ, не вступающих в конкурирующее с основным компонентом раствора взаимодействие с газообразным реагентом, суммированы в настоящем параграфе. При этом использованные вещества, добавленные в водный раствор прекурсора, применялись не для упорядочения структурных единиц на границе раздела раствор-газ, а, в большинстве случаев, для стабилизации раствора реагента. Следует отметить значительное влияние на состав, морфологию и кристаллохимические особенности продуктов межфазных реакций реакции таких компонентов водных растворов, как ионы аммония, анионы уксусной, аскорбиновой, лимонной кислот.

1. При изучении особенностей образования галогенидов серебра было установлено, что при синтезе на поверхности раствора аммиаката серебра Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> в результате взаимодействия с газообразным галогеноводородом, например HCl, образуется смесь наночастиц AgCl и NH<sub>4</sub>Cl. Поэтому в данном случае для достижения чистоты продукта реакции предпочтительнее использовать раствор AgNO<sub>3</sub>. Однако, при получении гидроксосоединений металлов в результате реакций гидролиза парами аммиака, никаких примесей аммиачных солей в продуктах реакции обнаружено не было. Данный факт можно объяснить большей устойчивостью аммиачного комплекса серебра по сравнению с другими переходными металлами, его непосредственным участием в реакции с галогеноводородом и обеспечением таким образом транспортировки катиона аммония в зону реакции.

2. При изучении особенностей получения гидроксосоединений переходных металлов было проведено исследование влияния добавления в раствор реагента солей или кислот слабых электролитов. Так, в параграфе 3.2.1. в Таблице 3.1 приведены характеристики оксидов марганца, синтезированных на поверхности растворов различных солей:  $Mn(CH_3COO)_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $MnSO_4$ . Показано, что использование растворов именно соли  $Mn(CH_3COO)_2$  приводит к получению  $\delta$ - $MnO_2$  с кристаллической структурой бирнессита. Возможным объяснением этого факта может служить разница в константе диссоциации соответствующих солей. Вероятно, вследствие большой устойчивости  $Mn(CH_3COO)^+$  ацетат-анион частично может удерживаться на поверхности растущих кристаллов, способствуя формированию двумерных кристаллов бирнессита, а не сферических агломератов *є*- $MnO_2$ , формирующихся на поверхности растворов более сильных электролитов.

При синтезе гидроксосоединений железа в результате взаимодействия с парами аммиака на воздухе состав раствора решает ключевую роль. Так, на поверхности водного раствора FeCl<sub>2</sub> формируются кристаллы  $\gamma$ -FeOOH, на поверхности смешанного раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> – композитная градиентная плёнка состава Fe(OH)<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; а если в состав раствора ввести незначительное количество AK, то можно получить Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O трубки и спирали. Подробнее эти результаты описаны в параграфе 3.2.2. Если останавливаться на роли AK в составе жидкофазного реагента, то её присутствие способствует сохранению форм Fe<sup>2+</sup> в растворе и на нижней поверхности градиентной плёнки. Особенности синтеза TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O плёнок и трубок, в том числе с добавлением AK в состав раствора реагента, описаны в параграфе 3.2.3. Там же отмечено, что в присутствии AK можно получить микротрубки с большим количеством витков и меньшей толщиной стенок.

3. Основной массив экспериментальных результатов, посвященных синтезу материалов на основе LaF<sub>3</sub> нанокристаллов, представленный в параграфе 3.2.1, свидетельствует, что при использовании растворов солей LaCl<sub>3</sub> или La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в качестве реагентов, на поверхности раствора формируется плёнка, состоящая из массивов упорядоченных кристаллов, как показано на Рисунке 3.41. Однако, если проводить синтез на поверхности раствора LaCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH в широком диапазоне pH от 1,0 до 4,0, то не

наблюдается упорядочения двумерных нанокристаллов с преимущественной ориентацией в плотно упакованные массивы. СЭМ изображения стенок микротрубок, полученных в присутствии уксусной кислоты, представлено ниже, в параграфе 5.3 (Рисунок 5.5).

4. Исследование возможности проведения реакций восстановления на поверхности водного раствора соли серебра, результаты которого изложены в параграфе 3.5, показало, что состав раствора оказывает значительное влияние на кристаллическое строение и морфологию восстановленных наночастиц серебра. Так, на поверхности раствора AgCH<sub>3</sub>COO образуется сеть из двумерных наночастиц серебра с традиционной ГЦК кристаллической решёткой. Если использовать водный раствор AgNO<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>Cit в качестве реагента, то формируется сеть из совокупности кристаллов, напоминающих цветы по морфологическим особенностям. Характерно, что отдельные «лепестки» таких цветов ориентированы перпендикулярно границе раздела раствор-газ. Более того, серебряных «лепестков» кристаллическая структура содержит гексагональную полиморфную модификацию серебра, отличающуюся от кубической, в частности, характеристиками. Объяснение наблюдаемого эффекта изменения оптическими морфологии и кристаллического строения, предложенное в параграфе 3.5, основано на преимущественной адсорбции цитрат-аниона на (111) поверхности кристаллов серебра. Вследствие этого наблюдается анизотропный рост кристаллов в направлении [110] с образованием характерных лепестков.

На основании совокупности результатов по исследованию влияния добавления анионов уксусной, лимонной и аскорбиновой кислот можно утверждать, что данные специфические добавки могут влиять на состав продуктов реакции, их кристаллохимические и морфологические особенности.

### 5.3 Предпосылки для механической трансформации планарных структур в тубулярные

Наибольший интерес для изучения представлял впервые обнаруженный эффект трансформации плёнки твёрдого соединения, синтезированной в результате взаимодействия без участия ПАВ поверхности водного раствора с газообразным реагентом, в микротрубки с морфологией свитков. Сворачивание плёнок происходит в результате деформации, обусловленной механическим напряжением. Вероятное происхождение механической напряжённости – различие в состоянии поверхностей плёнки, градиент по её толщине. Оказалось, что большинство изученных соединений обладают способностью формировать тубулярные структуры в узком диапазоне условий синтеза, при которых образующаяся на границе раздела плёнка твёрдого вещества обладает определенным градиентом, способствующим её трансформации, по аналогии со скручиванием бислойных структур [270, 298]. Однако, существенным отличием плёнок, полученных с помощью развиваемого метода синтеза, является относительная однородность химического состава вместе с плавным изменением некоторых характеристик по толщине. Следует отметить следующие основные особенности градиентной плёнки, которые могут играть роль движущих сил в процессе её трансформирования в тубулярные структуры.

Градиент морфологии, выражающийся в различии характеристик двух её поверхностей. Как правило для всех синтезированных градиентных плёнок, поверхность, находившаяся в контакте с воздухом в процессе синтеза, более гладкая, чем поверхность со стороны водного раствора реагента. Это характерно как для поликристаллических плёнок, вид сбоку которых после высушивания и трансформации представлен на Рисунках 3.5, 3.14, 3.41 и др., так и для аморфных плёнок, изображение тубулярных структур которых можно видеть на Рисунках 3.26 и 3.33. В случае поликристаллических соединений, В соответствии c моделью на Рисунке 5.4, эта разница В гладкости/шероховатости поверхности происходит из-за особенностей упаковки кристаллов. Интересный эффект был обнаружен для градиентных плёнок на основе двумерных нанокристаллов LaF<sub>3</sub>, имеющих преимущественную ориентацию перпендикулярно границе раздела и плотно упакованных в массивы по 20-50 листов, типичные изображения которых приведены на Рисунках 3.41 и 3.42. При высушивании таких плёнок они трансформируются в микротрубки таким образом, что внешней стороной трубок становится более гладкая сторона плёнки, в процессе синтеза контактировавшая воздухом и газообразным реагентом. При исследовании влияния присутствия ацетат-ионов в растворе реагента на морфологию продуктов синтеза, был отмечен эффект изменения направления скручивания плёнки. СЭМ изображение стенки такой трубки приведено на Рисунке 5.5. Как можно видеть, данная градиентная плёнка

229

была сформирована из 2D нанокристаллов, разупорядоченных друг относительно друга и неупакованных в массивы.



Рисунок 5.5 – СЭМ изображения микротрубки LaF<sub>3</sub>, синтезированной на поверхности раствора соли лантана в 50 % уксусной кислоте: (А) – вид трубки сбоку; (Б) – внешняя поверхность микротрубки; (В) – схема изменения направления сворачивания плёнок LaF<sub>3</sub> в процессе высушивания. Насыщенностью серого цвета показан градиент плотности плёнок

На основании данного наблюдения можно сделать вывод, что способ упорядочения (упаковки) кристаллов, формирующих плёнку, определяет направление её скручивания. При высушивании плёнки, сформированной на поверхности раствора LaCl<sub>3</sub> с pH 2, характеризующейся упорядоченным расположением кристаллов, при высушивании доминируют силы стягивания нижней части плёнки, с образованием водородных связей между соседними нанолистами. В случае плёнок с разупорядоченным расположением кристаллов, сформированных в присутствии значительного количества слабо диссоциирующей уксусной кислоты при pH раствора равном 2, в процессе высушивания доминирующими являются силы расталкивания между нанокристаллами в нижней части плёнки, со стороны уксуснокислого раствора. Нельзя исключать и влияние изменения поверхностного натяжения раствора при добавлении значительного количества кислоты. Возможно, что вариации поверхностного натяжения уксуснокислого раствора в процессе

синтеза также способствует формированию плёнки из разупорядоченных, хаотично ориентированных, «расталкивающихся» между собой нанокристаллов. Во всех случаях, в процессе синтеза образуется плёнка с градиентом по толщине, выраженном, в частности, **плотностью упаковки** нанокристаллов: более плотная упаковка характерна для поверхности, контактирующей с воздухом в процессе синтеза, по сравнению с развитой поверхностью со стороны раствора. В процессе высушивания такого слоя возникают механические силы стягивания/растяжения различных участков слоя и деформация его планарной структуры.

Для плёнок, сформированных аморфными частицами, также наблюдается **градиент плотности** упаковки частиц. Как видно из изображений на Рисунке 3.32, в верхней, обращенной к воздуху и газообразному реагенту части плёнки, частицы упакованы плотнее, чем в нижней, контактировавшей с раствором, части, которая выглядит более рыхлой и развитой. Как было показано на примере синтеза аморфных соединений  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $TiO_2 \cdot nH_2O$  в параграфе 3.2, образование твердого вещества в таких случаях включает в себя стадию золь-гель перехода. Более того, на примере синтеза диоксида титана было показано, что выдерживание плёнки после синтеза на поверхности дистиллированной воды в течение 24 часов позволяет увеличить количество витков свитка при её высушивании. Вероятно, в процессе длительного выдерживания на поверхности воды верхняя часть плёнки частично переходит в ксерогель, при этом градиент между состояниями двух поверхностей плёнки усиливается, что увеличивает механические напряжения в плёнке и в конечном итоге, развивает способность к сворачиванию.

Очевидно, что сразу после синтеза такие плёнки обладают и градиентом степени гидратации: поверхность, контактирующая с воздухом и газообразным реагентом при достаточной плёнки фактически воздушно-сухой, толшине является в противоположность нижней поверхности плёнки, находящейся в состоянии ионного обмена с раствором. Очевидно, что высушивание такой градиентной плёнки происходит неравномерно, способствуя тем самым её трансформации. Градиенты морфологии, плотности, содержания воды приводят к тому, что даже после высушивания состояние поверхностей плёнки не выравнивается. Так, было проведено измерение углов смачивания некоторых плёнок, полученных в результате гидролиза. Результаты измерения углов смачивания двух поверхностей плёнок TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O после их трансфера на поверхности пластин монокристаллического кремния и высушивания при комнатной температуре на воздухе в течение 1 часа представлены в **Таблице 5.1**. Измерение проводили на образцах плёнок сразу после синтеза, а также после температурных обработок при 150° и 450 °C. В соответствии с данными Таблицы 5.1 можно утверждать, что поверхности плёнки Т-Г и Р-Т непосредственно после синтеза имеют значительные различия в значениях угла смачивания поверхности, что подтверждает наличие градиентов морфологии и плотности в плёнке. В результате термической обработки образцов монокристаллического кремния с нанесёнными плёнками различия между двумя поверхностями становятся менее выраженными.

Таблица 5.1 – Значения углов смачивания и фотографии капель на поверхности плёнок TiO₂·*n*H₂O на подложках монокристаллического кремния

Поверхность плёнки / температура обработки	После синтеза и высушивания при 25°С	После обработки при 150°С	После обработки при 450°С
Р-Т (со стороны раствора)	$(9,5 \pm 0,5)^{\circ}$	$(8,9 \pm 0,9)^{\circ}$	$(8,3 \pm 0,5)^{\circ}$
Т-Г (со стороны газообразного реагента)	$(41,5 \pm 1,4)^{\circ}$	$(25,1\pm0,3)^{\circ}$	(15,3 ± 0,3)°

Обнаруженные различия в гидрофобности/гидрофильности поверхностей плёнок свидетельствуют, что в результате синтеза на поверхности раствора под действием газообразного реагента формируются функционально-градиентные плёнки.

**Градиент химического состава** по толщине плёнок, синтезируемых в результате межфазной реакции на поверхности водного раствора менее выражен, чем для бислойных структур, являющихся объектами rolled-up технологии. Однако, как было показано, например при исследовании особенностей плёнок  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  методом РФЭС, результаты которого приведены на рисунке 3.9 в параграфе 3.2.1, существует небольшая

разница в химическом состоянии двух поверхностей плёнки. Эта разница выражается в том, что среднее состояние окисления ионов Mn<sup>n+</sup> выше на стороне плёнки, при синтезе контактировавшей с газообразным реагентом, чем на поверхности контакта с жидкой средой. Это связано и с небольшим различием в состоянии кислорода: большее содержание оксидной формы О<sup>2-</sup> в верхней части плёнки по сравнению с преобладающими в нижней части плёнки ОН- группами. Таким образом можно констатировать наличие градиента химического состава по толщине данной плёнки. Градиент химического состава был также обнаружен в плёнке состава Fe(OH)<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что продемонстрировано в параграфе 3.2.2. Можно предположить, что такой градиент наблюдается в большинстве плёнок, синтезированных в результате окислительновосстановительных реакций. Однако, если градиент химического состава выражен слабо, можно его усилить, например введением в раствор стабилизатора. Такой приём был использован при получении тубулярных микроструктур состава  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , когда добавленная к раствору реагента АК способствовала сохранению в растворе и в нижней части плёнки катионов Fe<sup>n+</sup> и Ti<sup>n+</sup> в низшей степени окисления, в противоположность их окисленному состоянию в верхней части плёнки. Характерно, что при реализации заложенного градиента, в процессе скручивания такой плёнки, химическое состояние её выравнивается. Так, методом ЯГР спектроскопии (Рисунок 3.24  $\Gamma$ ) достоверно установлено отсутствие ионов Fe<sup>2+</sup> в составе микротрубок гидроксидного соединения железа сразу после синтеза и высушивания в течение часа на воздухе при комнатной температуре. В параграфе 4.3.1 представлены результаты синтеза и исследования плёнки бинарного Mn-Fe оксидного соединения с градиентом химического состава, способных трансформироваться в микротрубки диаметром 10-20 мкм и длиной до 300 мкм. Другие методические приёмы, предложенные в параграфах 4.4-4.6, позволяют получать композитные микротрубки, в том числе декорированные наночастицами другого химического соединения. Такие материалы также можно уверенно отнести к материалам с градиентом химического состава по толщине стенки микротрубки.

На основе приведенного экспериментального материала можно сделать заключение, что сворачивание наблюдается для тех плёнок, которые уже в процессе синтеза приобретают градиенты состояний по толщине, что, в свою очередь, является

кумулятивной движущей силой для 2D-3D перехода при реализации системой стремления к равновесному состоянию за счет механической трансформации в процессе высушивания. Важно подчеркнуть, что вместе с наблюдаемыми градиентами состояния плёнок в качестве одной из движущих сил сворачивания планарной плёнки могут служить микронеоднородности и/или складки, возникающие на поверхности плёнок уже в процессе их формирования, как было отмечено, в частности, в параграфе 3.2.3. на примере синтеза плёнок TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Такие «буклированные» или «сморщенные» плёнки возникают вследствие волнового характера процесса взаимодействия на границе раздела жидкой и газообразной сред, который соответствует реакционно-диффузионной модели. Известно, что при таком типе реакций сочетается распространение взаимодействия в пространстве вместе с диффузией реагентов. Модели диффузионных реакций используются при описании различных процессов, происходящих в биологии, геологии, физике. Как правило, результатом большинства таких реакций является характерное изображение, известное как отпечаток Тьюринга. На оптическом изображении плёнки диоксида титана, представленном на Рисунке 3.36, видна периодическая структура образующейся плёнки, характеризующая протекание реакционно-диффузионных процессов в соответствии с моделями реакций в нелинейных диссипативных системах.

Таким образом следует сделать вывод, что развиваемый метод синтеза позволяет сравнительно легко получать анизотропные градиентные материалы, в которых может быть реализован больший набор функциональных характеристик, чем в индивидуальных химических соединениях.

Формирование нано- и микроструктурированных неорганических соединений в условиях синтеза на планарной границе раздела жидкость-газ в результате взаимодействия между компонентами водного раствора и газообразными реагентами происходит в соответствии со следующими **основными принципами**:

 На поверхности водного раствора при взаимодействии с газообразным реагентом могут быть получены труднорастворимые неорганические соединения в нано- и микроструктурированном состоянии, обладающие многоуровневой иерархической организацией. В зависимости от условий синтеза на границе раздела раствор-газ возможно формирование тонких протяжённых плёнок неорганических соединений, несплошных плёнок с

234

морфологией фрактальных сетей, а также градиентно-функциональных плёнок. Пространственные ограничения зоны взаимодействия приводят к иерархической организации вещества: все образующиеся структуры состоят из аморфных наночастиц или нанокристаллов, в том числе с преимущественной ориентацией, а также их упорядоченных массивов.

- Реакции образования твердых соединений в условиях синтеза на границе раздела раствор-газ протекают по диффузионно-кинетическому механизму. Особенности диффузионно-ограниченного и реакционно-ограниченного режимов осаждения определяют морфологию продуктов синтеза.
- При синтезе не требуется использование ПАВ, способствующих организации компонентов раствора на границе раздела. Соединения в твёрдом состоянии образуются в результате обменных и/или окислительно-восстановительных реакций химического взаимодействия, а не процессов самосборки.
- Поверхность водного раствора электролита выступает в качестве своеобразной «подложки», а твердофазные продукты реакции удерживаются силами поверхностного натяжения жидкости.
- 5. Контроль морфологии и состава образующихся соединений может быть обеспечен параметрами массопереноса реагентов в жидком и газообразном состояниях в зону реакции. Граница раздела жидкость-газ позволяет динамически управлять диффузией реагентов в широком диапазоне.
- 6. Вариативность и многообразие химического состава продуктов синтеза определяется возможностью использования многокомпонентных систем реагентов как в жидком, так и в газообразном состоянии. При этом химический состав взаимодействующих фаз вблизи поверхности раздела является изотропным на всём протяжении границы.
- 7. При образовании твёрдого соединения формируются новые границы раздела газ-твёрдое тело и твёрдое тело-жидкость, с участием которых возможно осуществить дальнейшие превращения синтезированного твёрдого вещества в результате взаимодействия с компонентами раствора и/или газовой фазы. При этом возможно получение композитных материалов при выполнении последовательности обработок различными реагентами по заданной программе.

- 8. Получение нано- и микроструктурированных неорганических соединений в условиях синтеза на границе раздела жидкость-газ происходит в три этапа: формирование плёнки твёрдого соединения в результате химического взаимодействия, удаление избытков реагентов и продуктов реакции, трансфер на твёрдую подложку и высушивание.
- 9. Существует диапазон условий, приводящих к формированию на границе раздела жидкость-газ градиентных плёнок, способных при высушивании трансформироваться в тубулярные микроструктуры с морфологией свитков. Основными факторами, характеризующими такие плёнки являются градиенты химического состава, морфологии, плотности, степени гидратации по их толщине.

## ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С УЧАСТИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР-ГАЗ, ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

#### 6.1 Изучение магнитной активности материалов на основе Fe и его оксидов

Особенности синтеза плёнок и микротрубок, содержащих наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, приведены в параграфе 3.2.2. Исследование магнитного поведения микротубулярного порошка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированного в результате 5 минут взаимодействия поверхности раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> с газообразным NH<sub>3</sub>, и толстой плёнки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированной в взаимодействия результате 10-минутного И образующей на поверхности монокристаллического кремния планарное покрытие, было выполнено с помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Кривые намагничивания плёнки и микротубулярного порошка М (Н) в диапазоне от -20 кЭ до 20 кЭ представленные на Рисунке 6.1 А, показывают, что кривые имеют S-образную форму, а ширина петли гистерезиса близка к нулю. На этом основании можно предположить, что полученные материалы обладают суперпарамагнитными характеристиками. На Рисунке значения намагниченности вблизи напряженности Н=0. 6.1 Б представлены Намагниченность насыщения ( $M_s$ ) плёнки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 15,0 эму/г, а микротублярного порошка – 9,5 эму/г. Измеренные значения значительно ниже, чем известные параметры намагниченности насыщения нанокристаллических частиц магнетита M<sub>s</sub> ~ 60-98 эму/г [390, 391]. Уменьшение значения М(Н) в области насыщения может объясняться диамагнитной природой аморфной Fe(OH)<sub>3</sub> матрицы, которая наряду с наночастицами присутствует в составе исследуемых материалов. Следует отметить, что подобный эффект изучался многими авторами для структур типа «ядро-оболочка». В частности, для частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в диамагнитной оболочке SiO<sub>2</sub> значение  $M_s$  составляло 10-40 эму/г [392,

393]. В случае синтезированных микротрубок и плёнок, содержащих наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, наблюдаемое значение намагниченности насыщения выше в материалах, в которых больше содержание кристаллических наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по отношению к аморфной матрице Fe(OH)<sub>3</sub>. Данный факт находится в соответствии с выводом [394], что намагниченность насыщения  $M_s$  увеличивается с ростом отношения ядра Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к толщине диамагнитной оболочки.



Рисунок 6.1 – Кривые перемагничивания (A, Б) – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> микротрубок, синтезированных в результате 5 минут взаимодействия между поверхностью раствора FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> и газообразным NH<sub>3</sub> (черная линия 1) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> плёнки, синтезированной в результате 10 минут взаимодействия (красная линия 2); (B, Г) – Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> микротрубок, синтезированных в результате 1 минуты взаимодействия между поверхностью раствора MnCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> и газообразным NH<sub>3</sub>

Изменение условий развиваемого газ-раствор межфазного синтеза позволяет таким образом «настраивать» магнитные характеристики в следующем диапазоне: намагниченность насыщения от 9,0 эму/г до 15,0 эму/г, остаточная намагниченность от 0,2 эму/г до 0,3 эму/г, коэрцитивная сила от 10 Э до 3 Э.

В параграфе 4.3.1 данной работы приведены результаты синтеза и характеризации микротрубок оксида состава Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> с кристаллической структурой гаусманнита. Магнитное поведение синтезированного материала кривой описывается намагниченности, представленной на Рисунке 6.1 В, Г. Можно отметить нелинейную зависимость намагниченности, характерную для суперпарамагнитных материалов. Величина намагниченности насыщения составляет около 4,5 эму/г. На Рисунке 6.1 Г показана увеличенная петля гистерезиса вблизи нулевого поля. Величина остаточной намагниченности составляет 0,2 эму/г, а коэрцитивная сила близка 60 Э. Эти параметры указывают на то, что синтезированный материал имеет суперпарамагнитную природу. Известно, что химически чистый гаусманнит в объёмном состоянии является парамагнитным при комнатной температуре [395], но наночастицы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при пониженных температурах могут проявлять суперпарамагнитное поведение с большой коэрцитивной силой [396, 397]. В то же время гаусманнит, обогащенный железом, Mn<sup>2+</sup>(Mn, Fe)<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> может демонстрировать необычные магнитные свойства из-за замещения Mn<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях [383]. Относительно слабое суперпарамагнитное поведение синтезированного материала Мп<sub>3-х</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> можно объяснить присутствием значительного количества аморфного гидроксида железа (III), который экранирует марганец-железо (III) оксидные магнитные наночастицы в стенках микротрубок.

В параграфе 4.1 данной работы приведены результаты химической трансформации микротрубок и микроспиралей гидроксида железа, в частности показана возможность их восстановления с сохранением тубулярной морфологии до металлического железа. Результаты изучения магнитных свойств железных спиралей, проведенного при комнатной температуре с помощью вибрационного магнитометра, представлены на Рисунке 6.2. На Рисунке 6.2 Б приведено увеличенное изображение петли гистерезиса вблизи нулевого поля. Значение намагниченности насыщения для синтезированного материала составляет около 200 эму/г, остаточная намагниченность  $(M_r)$  около 40 эму/г и коэрцитивная сила 130 Э. Значение намагниченности насыщения несколько ниже, чем в объемном железе [398]. Коэрцитивная сила, при близка этом, магнитным характеристикам наночастиц восстановленного железа, описанным в литературе, например [399], что подтверждает данные СЭМ и РФА об образовании металлических кластеров железа в наноразмерном состоянии. Экспериментальная зависимость М(H)

очевидно подтверждает ферромагнитное поведение синтезированных микроспиралей металлического железа с нулевой степенью окисления.



Рисунок 6.2 – Кривые перемагничивания порошка микроспиралей α-Fe, полученных в результате термического восстановления микроспиралей Fe(OH)<sub>3</sub> в среде H<sub>2</sub>/Ar при 500°C [52]

Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют возможность получения с использованием реакций на границе раздела суперпарамагнитных материалов с морфологией плёнок и микротрубок с магнитными характеристиками, настраиваемыми условиями синтеза.

Восстановление микротрубок и микроспиралей оксида железа приводит к получению металлических ферромагнитных структур с сохранением их тубулярной морфологии.

## 6.2 Исследование электрокаталитических свойств электродов на основе микроспиралей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Порошок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроспиралей, получение и исследование которого описаны в параграфе 3.2.2 данной работы, использовался для приготовления электрода для изучения электрокаталитических свойств методом линейной вольтамперометрии. Значение перенапряжения было определено из поляризационной кривой, полученной при линейной развертке потенциала со скоростью развертки 5 мB/с для различных плотностей тока.

Как следует из поляризационной кривой (Рисунок 6.3), перенапряжение в реакции выделения водорода при электролизе воды в кислой области для электрода на основе

никелевой фольги и спиралей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составило, соответственно, -42, -84, -218 и -320 мВ при плотностях тока 5, 10, 50 и 100 мА/см<sup>2</sup>. Важно отметить относительно низкие значения перенапряжения для данного образца при высоких значениях плотности тока по сравнению с оксидами благородных металлов, например катализатором на основе  $IrO_2$  (-145 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>) [400]. Данный эффект может объясняться меньшей величиной энергии связи Fe-H, по сравнению с энергией связи водорода с благородными металлами, что облегчает десорбцию водорода и улучшает каталитическую активность [401]. Кроме того, значительное понижение величины перенапряжения может быть вызвано особенностями морфологии полученного каталитического материала, а именно его специфически развитой поверхностью, что способствует образованию пузырьков газа меньшего размера, и как следствие, их более легкому удалению с поверхности катализатора [402].



Рисунок 6.3 – Поляризационная кривая для электрода на основе никелевой фольги и спиралей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная при линейной развертке потенциала со скоростью сканирования 5 мB/с

Для изучения микрокинетики процесса разложения воды из зависимостей логарифма плотности тока от перенапряжения по линейному участку в области низкого перенапряжения (0-100 мВ) был рассчитан наклон Тафеля [52]. Из полученной линейной зависимости можно сделать вывод, что реакция выделения водорода в данном случае протекает преимущественно по механизму Вольмера-Хейровского [403]:

$$M-H + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O + M$$
(6.1)

Изучение электрокаталитических свойств электрода на основе никелевой фольги и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроспиралей показывает, что синтезированный материал является эффективным электрокатализатором (-84 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>) для реакций выделения водорода в кислой среде.

## 6.3 Изучение особенностей движения микротрубок FeOOH и Ag/FeOOH при каталитическом разложении перекиси водорода

Микротрубки γ-FeOOH могут разлагать перекись (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) на воду и кислород, образуя системы, реактивно движущиеся в результате производства пузырьков кислорода [404]. В качестве объектов для изучения подвижности были выбраны микротрубки FeOOH длиной  $105 \pm 5$  мкм и диаметром  $10 \pm 2$  мкм. Установлены скорости передвижения в 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> микротрубок из чистого *у*-FeOOH и модифицированных наночастицами Ag, синтезированными на поверхности Р-Т градиентной плёнки FeOOH в результате одного цикла ИН. Обнаружено несколько различных типов передвижения каталитических микротрубок. Траектории хаотичных перемещений, подобных броуновскому движению, были наиболее характерными для микротрубок у-FeOOH. Для модифицированных микротрубок Ag/FeOOH чаще всего наблюдалось движение по криволинейной траектории и иногда отмечалось вращение по типу пропеллера. Видеозапись движения микротрубок размещена в свободном доступе на сайте журнала ACS Omega [61], а соответствующая ссылка приведена в Приложении А. Экспериментальные результаты частично представлены на Рисунке 6.4, где обозначены траектории движения двух микротрубок одинакового размера, состав которых соответствует химически чистому у-FeOOH и Ag/FeOOH полученному в результате одного цикла модифицирования по методу ИН.

 $H_2O_2$  каталитически разлагается на активных центрах хорошо развитой внутренней поверхности трубок, в результате чего в канале трубки образуются газообразные пузырьки  $O_2$ . Пузырьки движутся к открытому концу трубки, заставляя ее двигаться в противоположном направлении. В 10% растворе  $H_2O_2$  средняя скорость микротрубок увеличилась с 69 мкм/с, характерной для чистых микротрубок  $\gamma$ -FeOOH до 117 мкм/с,

установленной для модифицированных микроструктур Ag/FeOOH. Максимальная скорость передвижения микротрубок составила 132 мкм/с.



**Рисунок 6.4** – Траектории движения микротрубок γ-FeOOH (1) и Ag/FeOOH (2). Пути, полученные в течение 14 с, отмечены точками с интервалом Δt = 1 с [61]

Зафиксированные значения скорости передвижения меньше, чем для микромоторов на основе многослойных наномембран состава Ti/Fe/Au/Ag [271] или тубулярных микромоторов с катализатором Pt (110-180 мкм/с в 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [405]. Однако, по сравнению с каталитическими двигателями на основе Ag [406], в среднем скорость микротрубок Ag/FeOOH в растворе с аналогичной концентрацией H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> немного выше. Это явление можно объяснить синергетическим эффектом состава и иерархической морфологии микротрубок Ag/FeOOH. Разложение перекиси может происходить не только за счет наночастиц Ag, но и на гранях нанокристаллов у-FeOOH внутри трубки [407]. Более того, можно предположить по аналогии с [402], что нанокристаллическая структура катализатора способствует образованию пузырьков газа меньшего размера, и, следовательно, облегчает их удаление с поверхности катализатора.

### 6.4 Определение аналитических характеристик плёнок Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O в составе электродов электрохимических сенсоров

Как было показано в параграфах 3.2.1 и 4.3, возможно получить в результате межфазного синтеза плёнки оксида марганца, которые состоят из массивов 2D

нанокристаллов кристаллической структурой бирнессита, ориентированных с преимущественно перпендикулярно по отношению к границе раздела раствор-воздух. Внедрение ионов переходных металлов позволяет увеличить электропроводность плёнок со структурой бирнессита [408, 409]. Такие плёнки бирнессита с интеркалированными в межслоевые пространства ионами переходных металлов перспективны ЛЛЯ использования в качестве электроактивного вещества сенсора, например, ЛЛЯ определения пероксида водорода. Электрохимические свойства полученных с помощью синтеза на поверхности водного раствора в результате взаимодействия с газообразным реагентом планарных электродов на основе плёнок бирнессита с интеркалированными ионами Cu<sup>2+</sup> на поверхности ITO были изучены в группе электрохимических методов исследования СПбГУ под руководством д.х.н. профессора С.С. Ермакова. Частично результаты этой совместной работы опубликованы в [55].

На Рисунках 6.5 и 6.6. представлены результаты исследования электрохимических свойств синтезированных плёнок на основе бирнессита для использования их в качестве рабочего электрода для определения пероксида водорода. Как видно из вставки на электрод, покрытый Нафион, обеспечивает подходящее Рисунке 6.5 А, ІТО исследования вольтамперометрического потенциальное окно ДЛЯ поведения синтезированного наноматериала. Вольтамперограмма, записанная на рабочем электроде Нафион/MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O/ITO в холостом фоновом растворе электролита (представлена черной линией), демонстрирует сложный окислительно-восстановительный отклик, типичный для электродов оксидов марганца [410-412]. Красная линия на том же рисунке - вольтамперограмма, полученная на электроде, легированном медью, в таком же фоновом растворе электролита. Можно заметить, что значение анодного тока около +1 В и значение катодного тока около 0 В выше по сравнению с вольтамперограммой электрода, не содержащего катионов Cu<sup>2+</sup>. Это означает, что для аналитических целей целесообразно действительно рабочий электрод использовать состава Нафион/нанокристаллы Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O/ITO, поскольку в этом случае исходный аналитический сигнал выше, чем на электроде, содержащем чистые нанокристаллы бирнессита. Введение в раствор даже минимальных количеств перекиси водорода приводит к заметному изменению анодного тока при + 1,05 В и катодного тока при -0,15 В (Рисунок 6.5 Б). Как сообщалось ранее [413], наблюдаемое уменьшение тока при

увеличении содержания аналита может быть объяснено химическими реакциями между оксидом марганца и адсорбированными на его поверхности молекулами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Рисунок 6.5 – Сравнение циклических вольтамперограмм: (A) – полученных в фоновом растворе электролита 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на электродах ITO/Нафион (зеленая линия), ITO/MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/Haфuoн (черная линия) и ITO/Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/Haфuoн (красная линия); на вставке увеличенный вид вольтамперограммы, записанной на ITO-электроде, покрытом Нафион; (Б) – характеризующих электроаналитическое поведение ITO/Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/Haфuoн электрода по отношению к обнаружению H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с концентрацией от 1 до 12 нМ при скорости развертки потенциала 50 мB/c [55]



Рисунок 6.6 – Изменение величины аналитического сигнала ΔI при потенциале +1,05 В на анодной кривой от концентрации (А) и от логарифма концентрации (Б) и при потенциале -0,15 В на катодной кривой в зависимости от концентрации (В) и логарифма концентрации (Г) пероксида водорода [55]

Возможные реакции представлены в уравнениях 6.2-6.5. В частности, может наблюдаться восстановление Mn (IV) в составе бирнессита до низших степеней окисления:

$$2\mathrm{MnO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{2\ a\partial c} \to \mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{O}_{2\ a\partial c} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{6.2}$$

$$MnO_2 + H_2O_2_{a\partial c} \to Mn(OH)_2 + O_2_{a\partial c}$$
(6.3)

Образующийся в реакции (6.2) кислород  $O_{2a\partial c}$  на стадии обратной развертки потенциала при отрицательных значениях потенциала восстанавливается до  $O_2^-_{a\partial c}$ , который, в свою очередь, восстанавливает Mn (III) до Mn (II):

$$O_{2a\partial c} + e^{-} \rightarrow O_{2^{-}a\partial c} \tag{6.4}$$

 $2O_{2^{-}a\partial c} + Mn_{2}O_{3} + 3H_{2}O \rightarrow 2Mn(OH)_{2} + 2OH^{-} + 2O_{2}$ (6.5)

В результате все соединения марганца трансформируются до гидроксида  $Mn(OH)_2$ , и значение тока, соответствующее окислению Mn (III) до Mn (IV), уменьшается. В таком случае разность  $\Delta I$  между значением тока на вольтамперограмме, записанной в растворе с добавлением  $H_2O_2$ , и значением тока на холостой вольтамперограмме для определенного потенциала используется в качестве аналитического сигнала. Значения  $\Delta I$ при +1,05 В и -0,15 В использовались, чтобы показать связь между концентрацией аналита и изменением тока. Логарифмический характер этих зависимостей (Рисунок 6.6) подтверждает предположение о химических взаимодействиях в слое адсорбированных молекул и ионов.

Полученные зависимости позволяют оценить аналитические характеристики предложенного электрода: предел обнаружения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, линейный диапазон определяемых концентраций и чувствительность. Зависимость значения аналитического сигнала от концентрации аналита при потенциале детектирования  $E_{dem} = +1,05$  В содержит узкий линейный диапазон, который характеризуется достаточным для аналитических целей значением коэффициента  $r^2 = 0,996$  и уравнением регрессии, выраженным как  $\Delta I$ , мкA =  $(15,2 \pm 0,6) \times ($ Концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нM) +  $(38 \pm 2)$ . Линейный диапазон составляет от 2 до 5 нМ. Теоретический предел обнаружения рассчитан в соответствии с обычным уравнением его расчета =  $3\sigma/b$ , где  $\sigma$  – стандартное отклонение, а b – наклон

калибровочной кривой. Значение предела обнаружения составило 0,4 нМ. С учетом геометрической площади рабочего электрода наклон рассматриваемого линейного диапазона показал значение чувствительности 117 мкА/нМ·см<sup>2</sup>. В случае изменения катодного тока при  $E_{dem} = -0,15$  В были получены близкие аналитические характеристики: линейное уравнение:  $\Delta I$ , мкА = (12,6 ± 0,6) × (Концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нМ) + (3 ± 2),  $r^2 = 0,990$ .

Экспериментальные характеристики синтезированных электродов приведены в Таблице 6.1, в которой проведено их сравнение с аналитическими характеристиками некоторых других бесферментных амперометрических сенсоров пероксида водорода на основе наноструктурированных оксидов марганца. На основе анализа представленных данных можно сделать заключение, что предложенный электрод Нафион/Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/ITO имеет значительные преимущества для обнаружения наномолярных количеств H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Новый электродный материал обеспечивает лучшие значения чувствительности и предела обнаружения. Например, самое низкое значение предела обнаружения, указанное в работе других авторов [414], в десять раз выше, чем достигнутое в настоящем исследовании. Следует также отметить, что предлагаемый электрод позволяет проводить анализ при очень низком потенциале, -0,15 В, что подходит для анализа биологических образцов. Можно предположить, что высокие аналитические характеристики сенсора обусловлены большой площадью поверхности массивов вертикально ориентированных двумерных нанокристаллов, обеспечивающей контакт раствора аналита с поверхностью электрода, в результате наблюдается эффективная адсорбция и химическое разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности этих нанокристаллов. Не менее важно, что приготовленное электроактивное вещество с указанной морфологией обеспечивает кратчайший свободный пробег электрона от области, где происходит аналитическая реакция, до электрода, на котором генерируется аналитический сигнал. Более того, массив таких относительно плотно упакованных нанокристаллов толщиной 3-6 нм дает максимальную плотность тока, служащего аналитическим сигналом.

На данном этапе исследования проводились испытания на воспроизводимость результатов с использованием трех разных образцов электродов, изготовленных по одной и той же методике в разное время. Полученные данные показали, что во всем линейном диапазоне относительная погрешность определения концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не превышает 4%. Этот результат подтверждает, что предложенная процедура синтеза электрода подходит для изготовления сенсора.

**Таблица 6.1** – Сравнение аналитических параметров синтезированных электродов Нафион/Си<sub>х</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O/ITO с некоторыми другими амперометрическими датчиками

Рабочий электрод	E <sub>dem</sub> , B	Предел обнаружения, нМ	Линейный диапазон определения	Ссылка	
Hadwon / Cu MnO2. H2O / ITO	+1,05	0,4	2-5 нМ	[55]	
	-0,15	0,5	1-5 нМ		
УНТ* / MnO <sub>2</sub> / стеклоуглерод	-0,4	952	5-4530 мкМ	[415]	
$Mn\Omega_{r}/C$	+0,3	500	2,5 мкМ-1мМ	[416]	
		500	2-5 мМ		
α-MnO <sub>2</sub> / стеклоуглерод	-0,5	175000	0,67 мкМ-0,02 мМ	[417]	
Графит / а-MnO <sub>2</sub> / стеклоуглерод	-0,6	1250	-0,1-11 мМ	[418]	
Нафион / Графен / MnO <sub>2</sub> /	+0,75	480	4 9 мкM-4 5 мМ	[419]	
стеклоуглерод		400	+,) MIRIVI +,5 MIVI	[+1)]	
Hadron / $Mn\Omega_2$ / creviovergenou	-0,6	5	25 нМ-2 мкМ	[414]	
		5	10-454 мкМ	['*']	
УНТ / δ-MnO <sub>2</sub> / стеклоуглерод	-0,3	1000	0,05-22 мМ	[420]	

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на основе наноструктурированных оксидов марганца

\* УНТ, углеродные нанотрубки

На основе полученных экспериментальных результатов можно прогнозировать эффективность использования тонких плёнок, образованных массивами вертикально ориентированных двумерных нанокристаллов Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O со структурой бирнессита для бесферментного определения сверхнизких концентраций пероксида водорода. Несомненным достоинством развиваемой методики синтеза является возможность легкого внедрения катионов переходных металлов в кристаллическую решетку бирнессита непосредственно в процессе его получения. Подобные композитные наноматериалы имеют высокие перспективы для применения в качестве электроактивных платформ при изготовлении сенсоров для определения различных аналитов.

## 6.5 Исследование эффекта усиления сигнала КРС микроструктурами Ag с морфологией «цветов»

Чтобы проверить возможность использования синтезированных структур серебра с морфологией «цветов» выступать в качестве платформы для усиления сигнала КРС, в роли молекулы зонда был выбран родамин (R6G). Спектры КРС R6G на чистой стеклянной подложке и на такой же подложке, покрытой синтезированными серебряными наноструктурами, представлены на **Рисунке 6.7.** Оба спектра показывают характерные положения максимумов для R6G [421].



Рисунок 6.7 – Спектры КРС, полученные от Т-Г (1) и Р-Т (2) поверхностей серебряных наноструктур на стеклянных подложках; спектры КРС R6G (3-5) с концентрацией 10<sup>-3</sup> М на стеклянной подложке (3); с концентрацией 10<sup>-7</sup> М на Т-Г (4) и Р-Т (5) сторонах серебряных структур на поверхности стеклянных подложек [53]

Можно отметить, что спектр, зарегистрированный от поверхности родамина на чистой стеклянной подложке (кривая 3), не демонстрирует высокоинтенсивных полос при уменьшении концентрации молекул R6G ниже, чем 10<sup>-2</sup> М. В противоположность чистой подложке, на поверхности образцов, покрытых серебряными структурами с морфологией «цветов», присутствие молекул R6G можно легко обнаружить даже при концентрации раствора 10<sup>-7</sup> М. Следует отметить, что интенсивности сигнала Рамановского сдвига при 610 см<sup>-1</sup> от P-T поверхности синтезированной плёнки (спектр 5) примерно на 50% выше, чем от T-Г стороны плёнки (спектр 4). В **Таблице 6.2** приведены значения коэффициентов

усиления для наноструктур серебра с морфологией «цветов», полученных с привлечением различных методик.

Ад структуры	Метод получения (реагенты)	Тест	EF	Ссылка
Цветы Ад	Восстановление в растворе (AgNO <sub>3</sub> , AK, ПВП)	R6G	1,3·10 <sup>5</sup>	[422]
Цветы Ад	Восстановление в растворе (AgNO <sub>3</sub> , AK, Na <sub>3</sub> Cit)	R6G	10 <sup>6</sup>	[423]
Дендриты Ag	Восстановление в растворе (AgNO <sub>3</sub> , Na <sub>3</sub> Cit)	R6G	1,2·10 <sup>5</sup>	[424]
Цветы Ад	Восстановление в растворе (AgNO <sub>3</sub> , AK, органические кислоты)	R6G	$1,5 \cdot 10^5 - 2,5 \cdot 10^5$	[425]
Цветы Ад	Восстановление на границе раздела раствор-газ (AgNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cit, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	R6G	$2,4\cdot 10^5 - 4,4\cdot 10^5$	[53]

**Таблица 6.2** – Сравнение аналитических характеристик структур Ag с морфологией «цветов» при использовании их в качестве платформ для усиления КРС

На основании представленных данных можно сделать вывод, что плёнки серебра, синтезированные в результате реакций восстановления газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на поверхности водного раствора соли серебра, могут быть использованы в качестве платформы гигантского комбинационного рассеяния для обнаружения молекул R6G. Наблюдаемое в экспериментах увеличение КРС на P-T поверхности плёнки по сравнению со значениями коэффициента усиления EF на T-Г поверхности плёнки, вероятно, связано с особенностями морфологии плёнки, а именно влиянием эффекта локального поля вокруг острых углов и краёв двумерных нанокристаллов.

# 6.6 Изучение фотолюминесценции плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, образованных ориентированными нанокристаллами

Плёнки LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, образованные ориентированными нанокристаллами, были синтезированы на поверхности сильнокислых (1 M HNO<sub>3</sub>, 0,035 M La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) растворов, содержащих 2,5-10,0 мол. % Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [49]. На **Рисунке 6.8** А приведены спектры

возбуждения фотолюминесценции ионов Eu<sup>3+</sup>, внедренных в матрицу LaF<sub>3</sub> ( $\lambda_{em} = 590$  нм) при различных концентрациях Eu<sup>3+</sup> в матрице LaF<sub>3</sub>. Спектр состоит из серии острых максимумов, относящихся к переходам с основного уровня <sup>7</sup>F<sub>0</sub> на следующие возбужденные уровни: <sup>5</sup>L<sub>8</sub> (315 нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (360 нм), <sup>5</sup>L<sub>7</sub> (375 нм), <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (394 нм), <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (414 нм), <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (462 нм), <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (523 нм). Также наблюдался переход с более высокого уровня: <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-<sup>5</sup>D<sub>1</sub> (523 нм). Наиболее эффективное возбуждение получено при переходе <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>L<sub>6</sub>.



Рисунок 6.8 – Спектры возбуждения (А) и люминесценции (Б) плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> с различным содержанием легирующего элемента [49]

Спектры фотолюминесценции плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> представлены на Рисунке 6.8 Б. Измерения проводились в спектральном диапазоне 500-750 нм при возбуждении 394 нм. Все наблюдаемые полосы относятся к внутри-конфигурационным переходам 4f-4f ионов Eu<sup>3+</sup>. В спектрах излучения преобладает магнитный дипольный переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub> с центром при 590 нм. Хорошо известно, что ионы Eu<sup>3+</sup> замещают La<sup>3+</sup> в матрице LaF<sub>3</sub> [426]. Таким образом, ионы  $Eu^{3+}$  расположены в узлах симметрии  $C_2$ , и разрешены как магнитные, так вынужденные электрические дипольные переходы [427]. Вынужленные И электродипольные переходы в плёнках LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> наблюдались при 615 нм ( ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ ) и 692 нм ( ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ ). Следует отметить, что были обнаружены слабые эмиссионные линии, соответствующие переходам с возбужденных уровней  $^{5}D_{1}$  на основные уровни  $^{7}F_{J}$  (J=0-2). Как видно из спектров, представленных на Рисунке 6.8 Б, интенсивность люминесценции растет с увеличением концентрации допирующего элемента, а затем уменьшается вследствие концентрационного тушения. Такое поведение типично для образцов, содержащих редкоземельные элементами [428]. Следует отметить, что спектральное положение и форма экспериментальных линий излучения и возбуждения

плёнок LaF<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> хорошо совпадает с данными, относящимися монокристаллам LaF<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> [429].

Коэффициент асимметрии ( $R_{21}$ ) предоставляет информацию об окружении ионов Eu<sup>3+</sup>. Он определяется как отношение интенсивности вынужденных электродипольных переходов <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> и магнитодипольных <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Чем выше параметр асимметрии  $R_{21}$ , тем дальше от центросимметричной геометрии располагается люминесцентный центр [430]. Таким образом, если использовать ионы Eu<sup>3+</sup> в качестве структурного зонда, то возможно изучать локальную структуру, анализируя спектр излучения. Расчетные значения коэффициентов асимметрии для серии образцов с разной концентрацией допанта приведены в **Таблице 6.3.** Можно отметить, что коэффициент асимметрии увеличивается с увеличением концентрации легирующих ионов. Наблюдаемое ухудшение симметрии узлов можно объяснить различием девятикоординированных ионных радиусов La<sup>3+</sup> (0,1216 нм) и Eu<sup>3+</sup> (0,1120 нм) [431].

**Таблица 6.3** – Коэффициенты асимметрии ( $R_{21}$ ) структуры плёнок LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, образованных двумерными наночастицами, в зависимости от содержания допанта

Eu <sup>3+</sup> концентрация, мол. %	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> – <sup>7</sup> F <sub>1</sub> intensity	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> intensity	$R_{21}$
2,5	81,1	65,5	0,81
5,0	124,8	102,5	0,82
7,5	26,2	31,6	1,21
10,0	8,1	8,7	1,07

Можно сделать вывод, что интенсивность люминесценции плёнок, образованных ориентированными двумерными нанокристаллами  $LaF_3:Eu^{3+}$  зависит от концентрации легирующего элемента, а максимум люминесценции наблюдается в материале, содержащем около 5 мол. %  $Eu^{3+}$ .

## 6.7 Исследование подвижности ионов фтора в материалах на основе двумерных нанокристаллов LaF<sub>3</sub> со структурой тисонита

На первом этапе исследований подвижности ионов фтора в синтезированных наноструктурированных материалах со структурой тисонита были отработаны методики
ЯМР исследований. Оценка отношения интенсивностей на одной частоте сигналов <sup>1</sup>Н и <sup>19</sup>F в образцах сразу после синтеза показала (**Рисунок 6.9**), что образцы могут содержать значительное количество молекул сорбированной воды. Так, при соотношении <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F  $\approx$  0,5 (кривая синего цвета на Рисунке 6.9 A) химический состав образца отвечает формуле (LaF<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,4</sub>. При температурной обработке около 150°C (Рисунок 6.9 Б) образец легко теряет воду и отношение *R* интенсивностей <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F становится меньше 0,1. Данный факт подтверждает, что молекулы воды не входят в структуру материала, а сорбируются на поверхности двумерных кристаллов. Для последующих ЯМР исследований была увеличена продолжительность высушивания образцов после синтеза в атмосфере сухого воздуха при комнатной температуре, что привело к значительному падению соотношения <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F, соответствующего чистому LaF<sub>3</sub>.



Рисунок 6.9 – (А) – ЯМР спектры в зависимости от позиции образца в градиентном магнитном поле при 80 Тл/м; (Б) – зависимость отношения *R* интенсивностей <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F от температуры

Результаты исследования методом ЯМР спектроскопии с использованием градиента магнитного поля показали (Рисунок 6.10), что подвижность ионов <sup>19</sup>F в синтезированном LaF<sub>3</sub> значительно выше, чем в традиционном монокристаллическом объёмном образце со структурой тисонита. Коэффициенты диффузии для образца, состоящего из двумерных кристаллов толщиной 10 нм, примерно на два порядка больше, чем для объемного LaF<sub>3</sub> [432]. Энергия активации для наноструктурированного образца составила  $0,72 \pm 0,03$  эB, в то время как для массивного образца известно значение около  $1,10 \pm 0,05$  эB [432].



Рисунок 6.10 – Графики Аррениуса коэффициентов диффузии, определенных в соответствии с 2D и 3D моделями, для синтезированного LaF<sub>3</sub> с толщиной кристаллов 10 нм и для объемного LaF<sub>3</sub> [41]

Для исследования влияния времени релаксации на затухание эха были выполнены измерения при различных временах смещения  $t_m$  для разных значений времени эволюции  $t_e$  и показано [41], что коэффициенты диффузии при каждой температуре не зависят от времени диффузии. Более того, расчеты продемонстрировали, что экспериментально наблюдаемые значения диффузии соответствуют модели неограниченной двумерной диффузии: во-первых, типичное время диффузии (в диапазоне мс) много больше, чем время, необходимое иону для движения перпендикулярно поверхности двумерной частицы; а во-вторых, при этом недостаточно велико, чтобы отслеживать движения ионов на расстояниях более 1 мкм, превышающих диаметр типичной частицы. В соответствии с [433], для случая двумерной диффузии ( $t_m >> t_e$ ) амплитуда *S* может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$S_{2D} \approx \int_0^1 \exp(q^2 Dtm(x^2 - 1)) dx$$
, (6.6)

где  $q = \gamma g t_e$ , обобщённый вектор рассеяния [305]. На Рисунке 6.10 приведены результаты расчетов диффузии, выполненные на основании как 2D модели в соответствии с уравнением (6.6), так и традиционной трёхмерной модели по уравнению (2.3). Можно видеть, что различия в значениях коэффициентов диффузии не являются значительными, что является дополнительным фактором, подтверждающим преимущественную реализацию двумерной диффузии в синтезированном материале.

Интересные результаты были получены с помощью исследования синтезированных на границе раздела раствор-газ нанокристаллов LaF<sub>3</sub> методом MAS ЯМР спектроскопии. Известно [434], что MAS спектр объёмного LaF<sub>3</sub> состоит из трёх линий, которые характеризуют три структурно неэквивалентные позиции F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> с интенсивностями 6:2:1, пропорциональными числу ионов в соответствующем положении подрешетки фтора кристаллической структуры тисонита. В согласии с литературными данными, химический сдвиг для них соответствует  $\delta(F_1)$ =-23,6 ppm,  $\delta(F_2)$ =25,3 ppm,  $\delta$ (F<sub>3</sub>)=16,9 ppm. Спектр синтезированного образца, приведенный на **Рисунке 6.11**, имеет существенные отличия. Все спектральные линии для наноструктурированного образца значительно шире, чем для объёмного. Полоса F<sub>1</sub> находится в ожидаемой позиции, но полосы F<sub>2</sub> и F<sub>3</sub> различить не удаётся. Дополнительно зафиксирована полоса с интенсивностью менее 4% при значении сдвига около 3 ррт, которая может LaF<sub>2</sub>OH И  $LaF(OH)_2$ соответствовать группам или ассоциатам  $(HF)_n(H_2O)_m$ , сорбированным на поверхности нанокристаллов сразу после синтеза. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что MAS спектр синтезированного образца после его обработки при температуре 525°С оказался полностью идентичным спектру объемного LaF<sub>3</sub> с ещё более резкими максимумами, указывающими на высокую атомного упорядочения на локальном Примечательно, что степень уровне. преобразование в упорядоченную структуру тисонита происходит при температуре почти на 900 градусов ниже точки плавления объемного материала.

Чтобы объяснить наблюдаемый эффект было проведено [62] исследование изменения морфологии и структуры синтезированных на границе раздела раствор-газ микротрубок LaF<sub>3</sub>, состоящих из двумерных нанокристаллов со средней толщиной 10 нм.

Методом СЭМ установлено (**Рисунок 6.12** A), что прогрев при температурах до 500°С не оказывает значительного влияния на морфологию двумерных кристаллов, упакованных в массивы. В результате обработок при более высоких температурах можно констатировать последовательно: увеличение толщины кристаллов за счет их слипания (Рисунок 6.12 Б), с образованием однородных массивов (Рисунок 6.12 В), контуры которых становятся округлыми при 850°С (Рисунок 6.12 Г), а при температуре около 1000°С кристаллиты приобретают шарообразную форму и достигают размеров более микрона (Рисунок 6.12 Д, Е). Характерно, что в результате такой высокотемпературной

обработки стенка трубки представляет собой 1-2 слоя кристаллитов, т.е. толщина стенки естественным образом ограничивает рост кристаллитов (Рисунок 6.12 Е).



**Рисунок 6.11** – <sup>19</sup>F MAS ЯМР спектры нанокристаллического LaF<sub>3</sub> после синтеза (1) и после прогрева при температуре 525°C (2) в сравнении со спектром монокристалла (3). Все спектры записаны при комнатной температуре [62]



**Рисунок 6.12** – СЭМ изображения поверхности микротрубок LaF<sub>3</sub> после термообработки при 500 (А), 650 (Б), 750 (В), 850 (Г) и 1000°С (Д, Е) [62]

В соответствии с данными терморентгенографии, кристаллическая структура синтезированного материала остается неизменной при прогреве до 600°С (Рисунок 6.13 А). Данные РФА для образцов, подвергшихся более высокотемпературной обработке, представлены на Рисунке 6.13 Б. Их обработка по методу Ритвельда и моделирование с использованием MAUD ПО показало, что при температуре около 650°С наблюдается рост

кристаллитов вдоль оси с до 20-40 нм; при этом кристаллиты продолжают иметь уплощённую форму. В результате прогрева при 750°С большинство кристаллитов имеет сферическую форму. Обработка при 1000°С приводит к росту кристаллитов в направлении [00/].



Рисунок 6.13 – (A) – Терморентгенограммы порошка микротрубок LaF<sub>3</sub>, образованных двумерными нанокристаллами с толщиной около 10 нм до (красная линия) и после прогревов при 150-600°С; (Б) – Рентгенограммы порошка микротрубок LaF<sub>3</sub> после термообработки при 650-1000°С; (В) – Моделирование формы кристаллитов по данным РФА, представленным на рисунке 6.13 Б, слева направо: после обработки при 650 °С, 750 °С и 1000°С, соответственно [62]

Основные характеристики кристаллической структуры синтезированных нанокристаллов до и после термообработки, полученные посредством моделирования данных рентгенографических исследований, приведены в **Таблице 6.4**.

Для анализа влияния морфологических особенностей на подвижность ионов фтора было проведено [57] исследование методом ЯМР диффузиометрии динамики ионов в образцах с различной толщиной кристаллов, синтез которых описан в параграфе 3.3.1, а характеристики кристаллической структуры и значения удельной поверхности приведены в Таблицах 3.3 и 3.4 соответственно. Оказалось, что ионная подвижность в наноструктурированных материалах значительно увеличивается при уменьшении толщины наночастиц. Так, диффузия вблизи 800 К почти на три порядка быстрее в образце с усредненной толщиной частиц «6 нм», чем в объемном LaF<sub>3</sub>. Соответственно, для образца «6 нм» энергия активации составляет 0,23 эВ, что в 3 раза меньше, чем для образца с толщиной частиц «18 нм» и намного меньше значения 1,2 эВ, характерного для объемного материала LaF<sub>3</sub>. Полученные результаты включены в обобщающую **Таблицу 6.5**, приведенную ниже в тексте данного параграфа.

Температура обработки, °С	Размер кристаллитов, нм		
	[100]	[001]	
25	47	10	
650	47	26	
750	127	127	
1000	202	333	

Таблица 6.4 – Размер кристаллитов в частицах LaF<sub>3</sub> после синтеза и термообработки

Традиционным маршрутом для увеличения ионной проводимости является допирование материала ионами меньшего радиуса. Так, включение 5 мол. % SrF<sub>2</sub> в кристаллическую решетку тисонита является хорошо известным способом повышения проводимости [432, 435]. При проведении синтеза на поверхности раствора смеси солей SrCl<sub>2</sub>/LaCl<sub>3</sub> удается реализовать традиционный подход, основанный на гетеровалентном допировании материалов: в условиях межфазной реакции образуются микротрубки La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0<x≤0,16), состоящие из двумерных нанокристаллов с кристаллической структурой тисонита. Для исследования подвижности был синтезирован микротубулярный порошок состава La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, который показал высокое значение коэффициента диффузии, превышающее как значения диффузии в монокристаллах с таким же содержанием элемента-допанта, так и характеристики чистого LaF<sub>3</sub> с аналогичной морфологией двумерных кристаллов. Результаты изложены в работе [43] и частично приведены в Таблице 6.5 ниже в тексте данного параграфа.

Что касается изовалентного допирования, данный подход хорошо известен и широко применяется для улучшения проводимости фторидных материалов со структурой флюорита, например MF<sub>2</sub> (M – Mg, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb) [436, 437]. При этом работ по изучению фторионной диффузии в изовалентно допированном LaF<sub>3</sub> со структурой

тисонита в мировой литературе не обнаружено. В качестве элемента-допанта в исследуемой системе был выбран Sc, т.к. он обладает наименьшим ионным радиусом среди 3-валентных элементов. Sc<sup>3+</sup> в VI-координационном состоянии имеет ионный радиус 0,745 Å, что на 1/3 меньше ионного радиуса La<sup>3+</sup> в той же координации [431]. Поскольку работы, в которых были бы изучены проводимость, подвижность ионов или фазовое состояние системы LaF<sub>3</sub>-ScF<sub>3</sub> в объёмном состоянии, неизвестны, поэтому в данной работе можно определенно сравнить только свойства чистого LaF<sub>3</sub> и допированного La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (0<x≤0,1) в нанокристаллических состояниях с подобной морфологией, синтезированных на границе раздела водный раствор соли – газообразный HF в рамках развиваемого подхода.

На первом этапе работы мы изучили возможность получения бинарного фторида  $La_{1-x}Sc_xF_3$  на поверхности смешанного  $LaCl_3/ScCl_3$  водного раствора в диапазоне концентраций ScCl\_3 от 1,6 до 15,0 мол. %. Результаты представлены на **Рисунке 6.14**, согласно которому соотношение элементов в составе синтезированной плёнки пропорционально соотношению катионов солей в растворе. Для дальнейших экспериментов мы выбрали отношение солей  $LaCl_3/ScCl_3$  в растворе равное 10. Согласно данным ЭДРС микроанализа (Рисунок 6.14 Б), состав синтезированного соединения может быть записан как  $La_{0.93}Sc_{0.07}F_3$ .

Согласно результатам РФА, синтезированный La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub> микротубулярный порошок соответствует кристаллической структуре тисонита *P-3c1* с параметрами решетки a = 7,1656 Å, c = 7,3457 Å. Разница в параметрах решетки чистого LaF<sub>3</sub> и твердого раствора La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub> незначительна. Примесных кристаллических фаз не обнаружено. Данные порошковой рентгеновской дифракции подтверждают фазовую чистоту La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub>, полученного в результате реакции на границе раздела, и указывают на то, что ионы Sc<sup>3+</sup> равномерно распределены в позиции La<sup>3+</sup> тисонитовой структуры. Согласно результатам исследования методом СЭМ (**Рисунок 6.15**), порошок имеет морфологию микротрубок диаметром около 100 мкм и длиной до 1,5 мм с толщиной стенок до 1,5 мкм, состоящих из нанокристаллов толщиной около 10 нм, обладающих преимущественной ориентацией.



Рисунок 6.14 – (A) – Зависимость содержания Sc<sup>3+</sup> (x) в наноразмерном La<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub> от доли содержания ScCl<sub>3</sub> (*R*, мол. %) в смешанном водном растворе LaCl<sub>3</sub>/ScCl<sub>3</sub>. Суммарная концентрация катионов в растворе составляла 0,035 M; (Б) ЭДРС спектр синтезированного La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub> [63]



Рисунок 6.15 – СЭМ изображения микротубулярного порошка La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub>: (A) – общий вид; (Б) – вид на внутреннюю поверхность стенки трубки

Результаты измерения коэффициентов диффузии с использованием <sup>19</sup>F ЯМР диффузиометрии синтезированного  $La_{0,93}Sc_{0,07}F_3$ , вместе с ранее опубликованными значениями для  $LaF_3$  материалов в объёмном и наноразмерном состоянии, полученных по методике синтеза на границе раздела газ-раствор представлены на **Рисунке 6.16**.

Экстраполированные к 700К коэффициенты диффузии и энергии активации материалов с кристаллической структурой тисонита собраны в **Таблице 6.5**. Как можно видеть, диффузия в наноматериале, допированном ионами Sc<sup>3+</sup>, почти на 4 порядка выше, чем у объемного LaF<sub>3</sub>, и на 1-2 порядка выше, чем у всех ранее полученных на границе раздела раствор-газ наноматериалов, не содержащих Sc.



Рисунок 6.16 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии, измеренные методом <sup>19</sup>F ЯМР диффузиометрии на объемных и наноразмерных образцах LaF<sub>3</sub>: значения для монокристаллов (D bulk) взяты из работы [438], значения остальных наноматериалов были получены в рамках данного исследования [63]

**Таблица 6.5** – Экстраполированные к 700К коэффициенты диффузии и энергии активации для динамики <sup>19</sup>F в объемных и наноструктурированных материалах на основе LaF<sub>3</sub>

Описание материала		<i>Е</i> <sub>a</sub> , эВ	Ссылка
Монокристаллический LaF <sub>3</sub>		1,1	[438]
Нанокристаллический LaF <sub>3</sub> с толщиной листов 18 нм		0,76	[57]
Нанокристаллический LaF <sub>3</sub> с толщиной листов 10 нм		0,75	[41]
Нанокристаллический LaF <sub>3</sub> с толщиной листов 6 нм		0,24	[57]
Нанокристаллический La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> F <sub>2,95</sub> с толщиной листов 10 нм		0,32	[43]
Нанокристаллический La <sub>0,93</sub> Sc <sub>0,07</sub> F <sub>3</sub> с толщиной листов 10 нм		0,31	[63]

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о реализации сверхбыстрой фторионной подвижности в наноструктурированных образцах трифторида лантана, допированного ионами трехвалентного скандия. Высокие коэффициенты диффузии и существенно пониженные значения энергии активации процесса переноса ионов фтора можно объяснить тем, что ионы Sc<sup>3+</sup>, находясь в позиции La<sup>3+</sup>, приводят к локальной деформации кристаллической решётки около ионов малого радиуса, значительно

увеличивая структурную разупорядоченность в данных твёрдых растворах и уменьшая тем самым высоту потенциального барьера для перескока иона. Таким образом изовалентное допирование представляется перспективным подходом в ионике твёрдого тела для создания нового поколения суперионных проводников с заданным носителем заряда. Наноматериалы, синтезированные в рамках данного исследования обладают рекордными значениями коэффициентов диффузии ионов среди материалов со структурой тисонита. Разрабатываемый маршрут синтеза имеет большие перспективы для поиска новых перспективных твердотельных материалов с ионным и смешанным типами проводимости.

### 6.8 Исследование КТР кристаллов ScF<sub>3</sub> гексагональной модификации

Синтез кристаллов ScF<sub>3</sub> в новой гексагональной полиморфной модификации описан в параграфе 3.3.2. данной работы. Известно [439], что кубическая модификация ScF<sub>3</sub> демонстрирует эффект отрицательного термического расширения. Результаты исследования термического поведения синтезированной на границе раздела раствор-газ новой гексагональной модификации приведены на Рисунке 6.17. На графиках показано изменение констант элементарной ячейки *h*-ScF<sub>3</sub>, определенных во время циклических изменений температуры от 93К до 773К для двух образцов, синтезированных в двух независимых экспериментах. Для сравнения также приведены данные для *c*-ScF<sub>3</sub> из пересчитанные литературных источников, для удвоенного параметра  $a_{cub}$ кристаллической решетки для выравнивания масштаба.

На основании формы кривых, представленных на Рисунке 6.17, можно выделить две особенности: 1) изотропное изменение параметров решетки при нагреве из низкотемпературной области сменяется сильно анизотропным около 500 К; и 2) наблюдается гистерезисоподобное поведение при нагреве и охлаждении материалов. Поведение постоянной решетки  $c_{hex}$  достаточно хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для  $a_{cub}$  [439, 440] во всем исследованном диапазоне температур 93-773 К. Этот факт можно было ожидать, поскольку в обеих фазах соответствующий параметр является функцией от размера октаэдра ScF<sub>6</sub>. Величина коэффициента теплового расширения (КТР) сравнима как в кубической, так и в гексагональной фазе и составляет примерно -7·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.



Рисунок 6.17 – Константы решётки гексагональной фазы *h*-ScF<sub>3</sub> при различных температурах во время нагрева и охлаждения синтезированных независимо образцов 1 (символы без заливки) и 2 (закрашенные символы) в вакууме или в атмосфере азота соответственно. Серыми линиями и символами приведены данные для кубической фазы *c*-ScF<sub>3</sub>, пересчитанные для двойной решетки *a<sub>cub</sub>* для выравнивания масштаба, взятые из литературных источников [\*] – [439] и [\*\*] – [440]. Адаптировано из [50]

Поведение  $a_{hex}$  (Рисунок 6.17, нижний ряд кривых) значительно отличается от поведения  $a_{cub}$  и  $c_{hex}$ , поскольку расположение октаэдров в плоскостях гексагональной структуры сильно анизотропно. Действительно, КТР [100] =  $-6,8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> в диапазоне температур 93-473 К увеличивается до КТР [100] =  $-2,3 \cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup> при 560 К, но падает почти до нуля примерно при 673 К. Режим охлаждения воспроизводит ситуацию, наблюдаемую при нагревании со смещением температуры на 150 К для образца 1 и 110 К для образца 2, что создает петли гистерезиса. При повторном нагревании образца 1 снова наблюдалась узкая петля. Больше информации об исследовании эффекта отрицательного КТР в синтезированном ScF<sub>3</sub> с гексагональной кристаллической решеткой изложено в работе [50], в том числе обсуждение вопросов о значениях КТР при различных температурах в различных кристаллографических направлениях и об изменении напряженности в кристаллах в зависимости от температур обработки. Там же высказана гипотеза, предлагающая объяснение наблюдаемого эффекта отрицательного термического расширения. В кратком изложении можно отметить следующее. Изотропное сжатие в 93-473 К объясняет простая геометрическая диапазоне температур модель, предполагающая небольшие наклоны октаэдров ScF<sub>6</sub> (на Рисунке 3.56 для наглядности значения углов отклонения показаны значительно больше, чем зарегистрировано экспериментально), что приводит к одновременному сжатию структуры во всех направлениях. Наличие петель гистерезиса свидетельствуют о многократном воспроизведении структурных изменений. Как правило, подобное гистерезисное поведение связано с фазовыми переходами первого рода, кинетически контролируемыми зарождением и ростом новой фазы внутри старой матрицы. В экспериментах, связанных с дифракцией рентгеновских лучей, не наблюдалось никаких признаков появления дополнительной новой фазы вплоть до температуры 773 К. Исследование методом ДТА также не предоставило никаких данных о возможных фазовых переходах. Анизотропное тепловое расширение, наблюдаемое выше 473 К, само по себе не является неожиданным поведением гексагонального (анизотропного) кристалла. В упомянутой работе [50] высказаны определенные гипотезы, объясняющие гистерезисный характер термического сжатия, однако переход от практически изотропного к сильно анизотропному режиму теплового расширения при повышенных температурах требует более подробного анализа локальной структуры и динамики решетки.

Показано, что синтезированные кристаллы ScF<sub>3</sub> имеют отрицательный KTP, анизотропно изменяющийся от температуры. Полученные соединения могут быть перспективны для дизайна новых материалов, например, с нулевым термическим расширением или в качестве защитных покрытий или контейнеров, предотвращающих деградацию высокоточных микроэлементов при воздействии высоких температур.

Анализируя экспериментальные результаты, изложенные в Главе 6, возможно сделать следующее заключение. При осуществлении синтеза на поверхности водных растворов в результате взаимодействия с газообразными реагентами реализуется ряд с пространственными диффузионными уникальных условий, связанных И ограничениями. В результате такого подхода синтезированные материалы обладают сложной иерархической структурой. Представляется наиболее важной установленная микросвитков, возможность получения относящихся К различным классам соединений. Такие тубулярные микроструктуры чрезвычайно неорганических

востребованы и имеют обширные перспективы практического применения в качестве оптических резонаторов, химических сенсоров, каталитических машин, элементов микроэлектроники и микрофлюидики. В недавнем обзоре [64], посвященном синтезу микротрубок в условиях межфазного синтеза на границе раздела раствор-газ проиллюстрированы некоторые области возможного практического применения синтезированных материалов с морфологией микротрубок (**Рисунок 6.18**).



Рисунок 6.18 – Области возможного практического применения микротрубок, полученных в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ. Адаптировано из [64]

Существенным отличием микротрубок, синтезированных с помощью развиваемого метода синтеза на границе раствор-газ, от неорганических свитков, полученных с использованием известных маршрутов сворачивания бислойных плёнок, являются особенности их нанокристаллического строения. Тубулярные материалы со стенками из двумерных кристаллов имеют чрезвычайно высокие значения удельной поверхности. Это обстоятельство позволяет получать нанокристаллические материалы с улучшенными функциональными характеристиками. Показано, например, что за счет 2D морфологии

нанокристаллов значительно увеличены коэффициенты диффузии ионов фтора по сравнению с объёмными материалами со структурой тисонита. Важно, что разрабатываемый метод синтеза позволяет легко получать соединения сложного состава для улучшения функциональных характеристик материала. Этот подход оказался актуальным для получения микротрубок состава  $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$  и  $La_{0,93}Sr_{0,07}F_3$  с повышенной подвижностью фтор-ионов. Фторид лантана является важным материалом не только для ионики, но и для оптики: нанокристаллы,  $LaF_3$ :  $Eu^{3+}$ , синтезированные в рамках исследования, могут быть использованы в качестве люминесцентного материала.

Величина удельной поверхности – одно из важнейших свойств сорбентов, катализаторов, конденсаторов, сенсоров. Различные неорганические оксидные и гидроксидные соединения с морфологией микротрубок представляют особый интерес для дизайна материалов энергетики, сенсоров, очистки сточных вод.

большое Контроль теплового расширения материалов также имеет технологическое значение. Известно, что ScF<sub>3</sub> относится к классу материалов с отрицательным КТР. Синтезированные микротрубки фторида скандия диаметром до 1 мкм и толщиной стенки от 25 до 70 нм могут найти применение для создания конструкционных материалов с нулевым КТР, прозрачных оптических компонентов, контейнеров, транспортных или защитных например, ДЛЯ предохранения высокочувствительных элементов микроэлектронных систем от тепловых колебаний.

В настоящее время миниатюризация компонентов является важным направлением развития электронных технологий. Микроразмерные тубулярные структуры могут использоваться в качестве микромагнитов для точного определения положения в робототехнике, в качестве антенны, индуктора, исполнительного механизма, генератора и переключателя в НЭМС или МЭМС, в качестве элемента систем микрофлюидики. Одним из наиболее перспективных направлений использования неорганических микротрубок является активно развивающаяся в последние годы область создания микромашин или микромоторов, способных совершать механическое движение за счет преобразования энергии. Подобно тому, как совокупность молекул в природе обеспечивает жизненно важные макропроцессы, миниатюрные трехмерные массивы полых тубулярных структур, интегрированные в функциональные устройства и системы, могут обеспечивать новые свойства, эффекты и функции. Изучение возможностей реального применения микротрубок является очень перспективной тематикой современного материаловедения, и приведенные примеры использования синтезированных соединений только намечают круг таких актуальных областей. При этом не стоит ограничивать возможности развиваемого метода синтеза только получением микротубулярных структур, они значительно шире.

Способ синтеза на границе раздела жидкость-газ в результате взаимодействия реагентов в различных агрегатных состояниях открывает новые перспективы для простого получения неорганических твердофазных материалов, обладающих сложной иерархической структурой с широким спектром потенциальных применений:

- В качестве новых материалов, демонстрирующих неизвестные эффекты, которые требуют дополнительного исследования для определения перспектив их использования. Примерами таких материалов могут служить стержнеобразные кристаллы, плёнки, микротрубки на основе ScF<sub>3</sub>. гексагональной модификации демонстрирующей эффект отрицательного анизотропного термического расширения (параграф 6.8).
- В качестве наноматериалов, обладающих улучшенными свойствами по сравнению с материалами, полученными при традиционных подходах. Такой эффект продемонстрирован, например, при изучении фторионной подвижности в материалах на основе LaF<sub>3</sub> со структурой тисонита (параграф 6.7).
- В качестве отдельных тубулярных или планарных микроструктур: электродов, моторов, сенсоров. Этот подход реализован при создании планарного электрохимического сенсора (параграф 6.4) и тубулярного каталитического мотора (параграф 6.3).
- В качестве объёмных порошкообразных материалов с микротубулярной морфологией. Такие материалы перспективны при дизайне новых сенсоров, катализаторов, сорбентов, что продемонстрировано при изучении электрокаталитических характеристик порошка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с морфологией микроспиралей (параграф 6.2).
- В качестве функционально-градиентных материалов, для дизайна новых интеллектуальных и самодвижущихся материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что процесс образования труднорастворимых веществ в результате реакции между газообразным реагентом и раствором сравнительно хорошо известен при проведении реакции в смесевом режиме, его осуществление вблизи планарной поверхности раздела фаз позволяет значительно расширить возможности современной препаративной химии твёрдого тела и получать неорганические соединения в наноструктурированном состоянии с морфологией, определяемой условиями реакции и ограничениями, обусловленными пространственными и диффузионно-кинетическими особенностями реакций на границе раздела жидкость-газ. В данной работе впервые предпринята попытка установить основные закономерности взаимодействия на планарной границе раздела водный раствор соли-газообразный реагент и предложить методологию синтеза неорганических соединений для обоснования возможностей их применения при создании новых нано- и микроструктурированных твердофазных материалов. Подводя итог работы, можно сформулировать следующие основные **выводы и результаты**.

1. При взаимодействии между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии на планарной границе раздела жидкость-газ реализуется ряд пространственно-диффузионных ограничений, которые приводят к формированию твердофазных соединений, обладающих многоуровневой иерархической организацией. Установлены условия получения плёнок, состоящих из массивов нанолистов толщиной 3-30 нм, имеющих преимущественную ориентацию, для следующих соединений:  $H_xMnO_2$  с кристаллической структурой бирнессита на поверхности раствора соли Mn (II) под действием газообразного O<sub>3</sub>; FeOOH (лепидокрокит) и CeO<sub>2</sub> (флюорит) – на поверхности растворов соответственно FeCl<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> под действием NH<sub>3</sub>; LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub> и EuF<sub>3</sub> с кристаллической структурой тисонита – на поверхности растворов солей солей под действием HF; металлического Ag (ГЦК) – на поверхности растворов его солей при взаимодействии с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

2. Сформулированы основы методологии получения микротрубок с морфологией микросвитков посредством самопроизвольного сворачивания при высушивании градиентных плёнок, синтезированных на границе раздела в результате взаимодействия между компонентами водного раствора и молекулами газообразного

реагента. Показано, что сворачивание происходит в результате механической деформации, обусловленной наличием в плёнке градиентов по толщине, среди которых наибольшее значение имеют градиенты состава, морфологии, способа и плотности упаковки структурных единиц плёнки (наночастиц или нанокристаллов) и степени гидратации. С помощью предлагаемого подхода получены тубулярные структуры диаметром 10-100 мкм и длиной до 1,5 мм труднорастворимых неорганических соединений, в том числе гидратированных оксидов и гидроксидов металлов  $M_xO_y \cdot nH_2O$  [M – Ti (III, IV), Mn (II-IV), Fe (II, III), Ni (II, III), Ce (IV)], сульфидов металлов  $M_xS_y$  [M – Zn (II), Co (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), Sn (II), Bi (III)], фторидов металлов  $MF_3$  [M – La, Ce, Nd, Sm, Eu], металлов Rh, Pd, Ag.

3. Разработанная методология синтеза позволяет получить тернарные соединения с использованием растворов смеси прекурсоров, взятых в заданных соотношениях. Большое значение такой подход имеет для получения наноматериалов с функциональными характеристиками, улучшенными за счет изменения состава. Так, рекордсменом по подвижности ионов фтора среди материалов со структурой тисонита являются 2D нанокристаллы состава La<sub>0,93</sub>Sc<sub>0,07</sub>F<sub>3</sub>, синтезированные в рамках настоящей работы. Коэффициент диффузии фтора для данного материала при температуре 700K составляет  $3,3\cdot10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, что почти на два порядка выше, чем для микротрубок чистого LaF<sub>3</sub> с такой же морфологией, и более чем на 4 порядка превышает значения коэффициента диффузии в объёмных монокристаллах LaF<sub>3</sub> при той же температуре.

4. Синтезированные в результате взаимодействия на границе раздела растворгаз плёнки, свободно лежащие на поверхности жидкости, могут быть обработаны со стороны раствора по методу ИН. Процедура такого синтеза была впервые применена для получения композитных микротрубок Ag/FeOOH с модифицированной внутренней поверхностью. Такие микротрубки могут быть использованы в качестве каталитических микромоторов при движении в растворе, поскольку средняя скорость их перемещения в 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляет 117 мкм/с, что сравнимо с характеристиками микротубулярных моторов на основе Pt при передвижении последних в 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

5. При осуществлении синтеза на границе раздела раствор-газ реализуются особые условия для роста ориентированных нанокристаллов и их массивов. Так, значительный практический интерес представляют найденные условия синтеза массивов нанокристаллов Ag с морфологией «цветов», содержащих в дополнение к стандартной

фазе с ГЦК кристаллической решёткой до 7% гексагональной полиморфной модификации 4H-Ag; способ синтеза 1D кристаллов *h*-ScF<sub>3</sub>, обладающих новой полиморфной кристаллической структурой с пр. гр. *P6/mmm* или *P6<sub>3</sub>/mmc*, демонстрирующей отрицательный КТР в диапазоне температур 93-773К, а также 3D структур *h*-ScF<sub>3</sub> с морфологией полых трубок с монокристаллическими стенками толщиной 10-25 нм.

6. С участием химических реакций на границе раздела водный раствор-газ могут быть получены функциональные покрытия на поверхностях твёрдых подложек и материалы с тубулярной морфологией, имеющие широкие перспективы применения в качестве ионопроводящих и магнитных материалов с диапазоном характеристик, регулируемым условиями синтеза, электрокатализаторов, катализаторов разложения перекиси водорода, аналитических платформ для электрохимического бесферментного определения перекиси водорода, усиления сигнала КРС от молекул родамина, оптических, люминесцентных и др. материалов.

В заключение необходимо отметить, что именно сочетание относительной простоты реализуемого подхода к синтезу, широкой вариативности морфологии образующихся твердофазных продуктов реакции, их состава и иерархического строения открывает большие перспективы для создания новых практически важных функциональных наноматериалов.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1D, 2D, 3D, (1, 2, 3) - dimensional, одно-, дву-, трёхмерный, соответственно AILE, Adaptive Ionic Layer Epitaxy, адаптивная ионно-слоевая эпитаксия EF, Enhancement Factor, коэффициент усиления FIB, Focused Ion Beam, сфокусированный ионный луч GO, Graphene Oxide, окисленный графен GSIT, Gas-Solution Interface Technique, газ-раствор межфазная технология ICDD, International Centre for Diffraction Data, международный центр данных дифракции ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, база данных неорганических кристаллов ILE, Ionic Layer Epitaxy, ионная слоевая эпитаксия INA, Isonicotinate, изоникотинат ITO, Indium tin oxide, оксид индия-олова JMAK, Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (уравнение JMAK) LSS, Liquid-Solid-Solution, жидкость-твёрдое тело-раствор MAS, Magic Angle Spinning, вращение под магическим углом MBE, Molecular Beam Epitaxy, молекулярно-лучевая эпитаксия R6G, Rhodamine 6G, родамин 6G SFG, Static Field Gradient, градиент магнитного поля SLS, Solution-Liquid-Solid, раствор-жидкость-твёрдое тело VLS, Vapor-Liquid-Solid, пар-жидкость-твёрдое тело АДФ, аденозиндифосфат АК, аскорбиновая кислота

БЭТ, Брунауэр-Эммет-Теллер (метод БЭТ)

ВОС, Вагнер-Онзагер-Самарас (теория ВОС)

ВТМ, вирус табачной мозаики

ГМТА, гексаметилентетрамин

ГЦК, гранецентрированная кубическая (решётка)

ДО, диффузное отражение

ДТГ, дифференциальная термогравиметрия

ЖТР, жидкость-твёрдое тело-раствор

ИК, инфракрасный

ИН, ионное наслаивание

КРС, комбинационное рассеяние света

КТР, коэффициент термического расширения

ЛК, лимонная кислота

МЭМС, микроэлектромеханические системы

НЭМС, наноэлектромеханические системы

ПАВ, поверхностно-активное вещество

ПВК, поливинилкарбазол

ПВП, поливинилпирролидон

ПДМС, поли(диметилсилоксан)

ПЖК, пар-жидкость-кристалл

ПМАК, поли(метакриловая кислота)

ПО, программное обеспечение

ПСС, полистиренсульфонат

ПУК, поли(уксусная кислота)

ПЭГ, поли(этиленгликоль)

ПЭИ, поли(этиленимин)

ПЭМ, просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР, ПЭМ высокого разрешения

Р-Т, раствор-твердое тело (интерфейс, граница раздела)

РЖТ, раствор-жидкость-твёрдое тело

РНФ, Российский научный фонд

РФА, рентгенофазовый анализ

РФФИ, Российский фонд фундаментальных исследований

РФЭС, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СИМ, сканирующая ионная микроскопия

СЭМ, сканирующая электронная микроскопия

Т-Г, твёрдое тело-газ (интерфейс, граница раздела)

ТГ, термогравиметрия, термогравиметрический (анализ),

ТМОС, тетраметоксисилан

ТПВ, термопрограммируемое восстановление

ТСФП, тетрастеариновой кислоты фенилпорфирин

ТЭОС, тетраэтилортосилан

УНТ, углеродные нанотрубки

УФ, ультрафиолетовый

- ФГЭЭ, фосфорилированный поли(гидроксиэтилэтилен)
- ЦТАБ, бромид цетилтриметиламмония
- ЦТАХ, хлорид цетилтриметиламмония
- ЭДРС, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭДТА, этилендиаминтетраацетат
- ЭСХА, электронная спектроскопия химического анализа
- ЯГР, ядерный гамма-резонанс
- ЯМР, ядерный магнитный резонанс

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность научному консультанту д.х.н., профессору Валерию Павловичу Толстому за ценные советы и обсуждение результатов; коллегам по научной группе к.х.н. Е.В. Толстобров, к.х.н. Л.И. Кукло, к.х.н. А.А. Лобинскому и инженеру В.Е. Гуренко; всем сотрудникам Кафедры химии твёрдого тела СПбГУ и, особенно, заведующему кафедрой, д.х.н., профессору Игорю Васильевичу Мурину за создание благоприятной атмосферы и всестороннюю поддержку в научных исследованиях.

Автор благодарит заведующего Кафедрой аналитической химии СПбГУ д.х.н., профессора С.С. Ермакова и сотрудников кафедры к.х.н., ст. преп. Д.В. Наволоцкую, аспиранта А.А. Голубеву – за совместную работу по изучению электрохимической активности материалов на основе оксида марганца, д.ф.-м.н., профессора В.Г. Семенова и к.ф.-м.н., доцента В.В. Панчука – за исследование микроструктур оксида железа методом ЯГР спектроскопии. Цикл работ по изучению ионной подвижности в структурах тисонита не реализовался бы без активного участия в ЯМР исследованиях сотрудника Института физики конденсированного состояния Технического Университета Дармштадта Dr. Alexei Privalov (группа Prof. Dr. Michael Vogel), которому автор признательна за проявленный интерес к новым наноматериалам ионики твёрдого тела и доброжелательную атмосферу обсуждений результатов.

Значительная часть работы по характеризации синтезированных веществ была выполнена с использованием возможностей ресурсных центров научного парка СПБГУ, сотрудникам которых автор выражает благодарность за поддержку. Особую ценность представляла высококвалифицированная помощь специалистов РЦ РДМИ к.г.-м.н. И.А. Касаткина и к.г.-м.н. Н.В. Платоновой, сотрудников РЦ «Нанотехнологии» к.ф.-м.н. Ю.В. Петрова, В.Ю. Михайловского и Д.В. Данилова.

Самые тёплые слова автор адресует своей семье за веру в плодотворность научных исследований.

В заключение считаю своим долгом обратиться к светлой памяти о чл.-корр. РАН Валентине Борисовиче Алесковском, которому удалось привить автору настоящей работы устойчивый интерес к химии твёрдого тела и высокоорганизованных веществ.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Xia, Y. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan // Advanced Materials. – 2003. – V. 15, № 5. – P. 353-389.

Tan, C. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials / C. Tan, X. Cao, X. J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G. H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang // Chemical Reviews. – 2017. – V. 117, № 9. – P. 6225-6331.

3. Rao, C. N. R. Synthesis of inorganic nanotubes / C. N. R. Rao, A. Govindaraj // Advanced Materials. – 2009. – V. 21, № 42. – P. 4208-4233.

4. Chen, C. H. Microfluidic assembly of magnetic hydrogel particles with uniformly anisotropic structure / C. H. Chen, A. R. Abate, D. Lee, E. M. Terentjev, D. A. Weitz // Advanced Materials. – 2009.
– V. 21, № 31. – P. 3201-3204.

5. Parviz, D. Gradient films of pristine graphene/pyrene-functional copolymers with Janus electrical properties / D. Parviz, Z. Yu, S. Verkhoturov, M. J. Green, R. C. Hedden // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – V. 8, № 46. – P. 31813-31821.

6. Binks, B. P. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles / B. P. Binks, P. D. I. Fletcher // Langmuir. – 2001. – V. 17, № 16. – P. 4708-4710.

7. Yu, N. Flat optics with designer metasurfaces / N. Yu, F. Capasso // Nature Materials. – 2014. – V.
13, № 2. – P. 139-150.

8. Chen, Q. Supracolloidal reaction kinetics of Janus spheres / Q. Chen, J. K. Whitmer, S. Jiang, S. C. Bae, E. Luijten, S. Granick // Science. – 2011. – V. 331, № 6014. – P. 199-202.

9. Soto, F. Smart materials for microrobots / F. Soto, E. Karshalev, F. Zhang, B. Esteban Fernandez de Avila, A. Nourhani, J. Wang // Chemical Reviews. – 2021.10.1021/acs.chemrev.0c00999.

10. Алесковский, В. Б. Химико-информационный синтез. Начатки теории. Методы. / В. Б. Алесковский. – СПб. : Изд-во Санкт-Петербургского университета, 1998. – 72 с.

11. Lvov, Y. M. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents / Y. M. Lvov, D.
G. Shchukin, H. Möhwald, R. R. Price // ACS Nano. – 2008. – V. 2, № 5. – P. 814-820.

12. Красилин, А. А. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния / А. А. Красилин, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1222-1226.

13. Krasilin, A. A. Comparative energy modeling of multiwalled Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> and Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> nanoscroll growth / A. A. Krasilin, V. N. Nevedomsky, V. V. Gusarov // Journal of Physical Chemistry C. -2017. - V. 121, No 22. - P. 12495-12502.

14. Prinz, V. Y. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays / V. Y. Prinz, V. A. Seleznev, A. K. Gutakovsky, A. V. Chehovskiy, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, T. A. Gavrilova // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2000. – V. 6, N 1. – P. 828-831.

15. Принц, В. Я. Нанооболочки и прецизионные наносистемы на основе напряженных гетероструктур : автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. Наук : 01.04.10. / Принц Виктор Яковлевич. – Новосибирск, 2005. – 44 с.

16. Wang, J. Three-dimensional microtubular devices for Lab-on-a-Chip sensing applications / J. Wang,
D. Karnaushenko, M. Medina-Sánchez, Y. Yin, L. Ma, O. G. Schmidt // ACS Sensors. – 2019. – V. 4,
№ 6. – P. 1476-1496.

17. Xu, C. H. Rolled-up nanotechnology: materials issue and geometry capability / C. H. Xu, X. Wu, G.
S. Huang, Y. F. Mei // Advanced Materials Technologies. – 2019. – V. 4, № 1. – 1800486.

18. Xu, B. Versatile rolling origami to fabricate functional and smart materials / B. Xu, X. Lin, Y. Mei // Cell Reports Physical Science. – 2020. – V. 1, № 11. – 100244.

19. Miao, S. Microtubular fuel cell with ultrahigh power output per footprint / S. Miao, S. He, M. Liang,
G. Lin, B. Cai, O. G. Schmidt // Advanced Materials. – 2017. – V. 29, № 34. – 1607046.

20. Böttner, S. Rolled-up nanotechnology: 3D photonic materials by design / S. Böttner, M. R. Jorgensen, O. G. Schmidt // Scripta Materialia. – 2016. – V. 122. – P. 119-124.

21. Schwaiger, S. Rolled-up metamaterials / S. Schwaiger, A. Rottler, S. Mendach // Advances in OptoElectronics. – 2012. – V. 2012. – 782864.

22. Deng, J. Introducing rolled-up nanotechnology for advanced energy storage devices / J. Deng, X. Lu, L. Liu, L. Zhang, O. G. Schmidt // Advanced Energy Materials. – 2016. – V. 6, № 23. – 1600797.

23. Wang, X. Interface-mediated growth of monodispersed nanostructures / X. Wang, Q. Peng, Y. Li // Accounts of Chemical Research. – 2007. – V. 40, № 8. – P. 635-643.

24. Malygin, A. A. The molecular layering nanotechnology: Basis and application / A. A. Malygin // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2006. – V. 12, № 1. – P. 1-11.

25. Malygin, A. A. From V. B. Aleskovskii's "framework" hypothesis to the method of molecular layering / Atomic Layer Deposition / A. A. Malygin, V. E. Drozd, A. A. Malkov, V. M. Smirnov // Chemical Vapor Deposition. – 2015. – V. 21, № 10-12. – P. 216-240.

26. Knapp, C. E. Solution based CVD of main group materials / C. E. Knapp, C. J. Carmalt // Chemical Society Reviews. – 2016. – V. 45, № 4. – P. 1036-1064.

27. Pang, J. CVD growth of 1D and 2D sp2 carbon nanomaterials / J. Pang, A. Bachmatiuk, I. Ibrahim,
L. Fu, D. Placha, G. S. Martynkova, B. Trzebicka, T. Gemming, J. Eckert, M. H. Rümmeli // Journal of
Materials Science. – 2016. – V. 51, № 2. – P. 640-667.

28. Толстой, В. П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания / В. П. Толстой // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 3. – С. 260-266.

29. Ariga, K. Don't forget Langmuir-Blodgett films 2020: interfacial nanoarchitectonics with molecules, materials, and living objects / K. Ariga // Langmuir. – 2020. – V. 36, № 26. – P. 7158-7180.

30. Хомутов, Г. Б. Биомиметические наносистемы и новые композитные нанобиоматериалы / Γ.
Б. Хомутов // Биофизика. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 881-898.

31. Хомутов, Г. Б. Неорганические наночастицы и наноструктуры в планарных наносистемах / Г.
Б. Хомутов // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2012. – Т. 4, № 2. – С. 58-70.

32. Ким, В. П. Планарные наносистемы на основе комплексов амфифильного полиамина, наночастиц магнетита и молекул ДНК / В. П. Ким, А. В. Ермаков, Е. Г. Глуховской, А. А. Рахнянская, Ю. В. Гуляев, В. А. Черепенин, И. В. Таранов, П. А. Кормакова, К. В. Потапенков, Н. Н. Усманов, А. М. Салецкий, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9, № 5-6. – С. 47-52.

33. Pawar, S. H. Growth of thin films by solution-gas interface: A new technique / S. H. Pawar, P. N. Bhosale // Materials Chemistry and Physics. – 1984. – V. 11, № 5. – P. 461-479.

34. Гулина, Л. Б. Наноленты серебра, синтезированные на поверхности кремния по методике «слой-за-слоем» / Л. Б. Гулина, Е.В. Толстобров, В. П. Толстой // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 6. – С. 979-981. (Gulina, L. B. Silver nanoribbons synthesized on a silicon surface by the "layer-by-layer" technique / L. B. Gulina, E. V. Tolstobrov, V. P. Tolstoi // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, № 6. – Р. 1149-1151.)

35. Gulina, L. B. Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization / L. B. Gulina, G. Korotcenkov, B. K. Cho, S. H. Han, V. P. Tolstoy // Journal of Materials Science. -2011. - V. 46, No 13. - P. 4555-4561.

36. Толстой, В. П. Взаимодействие озона с поверхностью раствора ацетата марганца. Образование слоев  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  и микротрубок на их основе / В. П. Толстой, Л. Б. Гулина // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1409-1413. (Tolstoi, V. P. Ozone interaction with manganese acetate solution. Formation of  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  layers and microtubes based on them / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – Vol. 83, № 9. – Р. 1635-1639.) 37. Tolstoy, V. P. New way of  $As_2S_3$  microtubules preparation by roll up thin films synthesized at the air-solution interface / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5, № 1. – 01003. 38. Гулина, Л. Б. Взаимодействие газообразного фтористого водорода с поверхностью раствора хлорида лантана с образованием слоя LaF<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и получение микротрубок на его основе / Л. Б. Гулина, В. П. Толстой // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 8. – С. 1243-1246. (Gulina, L. B. Reaction of gaseous hydrogen fluoride with the surface of lanthanum chloride solution to form LaF<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O film and microtubes thereof / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – Vol. 84, № 8. – Р. 1472-1475.)

39. Tolstoy, V. P. Synthesis of birnessite structure layers at the solution-air interface and the formation of microtubules from them / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // Langmuir. – 2014. – V. 30, № 28. – P. 8366-8372.

40. Gulina, L. B. Facile synthesis of LaF<sub>3</sub> strained 2D nanoparticles and microtubes at solution-gas interface / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, I. A. Kasatkin, Y. V. Petrov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – V. 180. – P. 117-121.

41. Gulina, L. B. Synthesis of LaF<sub>3</sub> nanosheets with high fluorine mobility investigated by NMR relaxometry and diffusometry / L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy, I. V. Murin // Journal of Chemical Physics. -2015. - V. 143, No 23. -234702.

42. Korotcenkov, G. The influence of gold nanoparticles on the conductivity response of SnO<sub>2</sub>-based thin film gas sensors / G. Korotcenkov, V. Brinzari, L. B. Gulina, B. K. Cho // Applied Surface Science. – 2015. – V. 353. – P. 793-803.

43. Gulina, L. B. Synthesis and NMR investigation of 2D nanocrystals of the LaF<sub>3</sub> doped by SrF<sub>2</sub> / L.
B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy, I. V. Murin, M. Vogel // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – V. 188. – P. 185-190.

44. Гулина, Л. Б. Взаимодействие газообразных SiF<sub>4</sub> и HF с поверхностью водного раствора хорида лантана с образованием слоя нанокомпозита LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и микротрубок на его основе / Л. Б. Гулина, В.П. Толстой, А. А. Лобинский, Ю.В. Петров // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 12. – С. 2057-2060. (Gulina, L. B. The interaction of gaseous SiF<sub>4</sub> and HF with surface of aqueous solution of LaCl<sub>3</sub> leading to the formation of the LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O nanocomposite and microtubes on its basis / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, A. A. Lobinskiy, Y. V. Petrov // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Vol. 86, № 12. – P. 2689-2692.)

45. Gulina, L. B. A brief review on immobilization of gold nanoparticles on inorganic surfaces and Successive Ionic Layer Deposition / L. B. Gulina, A. A. Pchelkina, K. G. Nikolaev, D. V. Navolotskaya, S. S. Ermakov, V. P. Tolstoy // Reviews on Advanced Materials Science. – 2016. – V. 44, № 1. – P. 46-53.

46. Gurenko, V. E. The effect of microtube formation with walls, containing  $Fe_3O_4$  nanoparticles, via gas-solution interface technique by hydrolysis of the  $FeCl_2$  and  $FeCl_3$  mixed solution with gaseous

ammonia / V. E. Gurenko, V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // Nanosystems-Physics Chemistry Mathematics. – 2017. – V. 8, № 4. – P. 471-475.

47. Gulina, L. B. Facile synthesis of 2D silver nanocrystals by a gas-solution interface technique / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, E. V. Tolstobrov // Mendeleev Communications. – 2017. – V. 27, № 6. – P. 634-636.

48. Gulina, L. B. Facile synthesis of scandium fluoride oriented single-crystalline rods and urchin-like structures by a gas-solution interface technique / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, I. A. Kasatkin, I. V. Murin // CrystEngComm. – 2017. – V. 19, № 36. – P. 5412-5416.

49. Gulina, L. B. Formation of oriented LaF<sub>3</sub> and LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals at the gas-solution interface / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, I. A. Kasatkin, I. E. Kolesnikov, D. V. Danilov // Journal of Fluorine Chemistry. -2017. - V. 200. - P. 18-23.

50. Kasatkin, I. A. Strong negative therlal expansion in the hexagonal polymorph of ScF<sub>3</sub> / I. A. Kasatkin,
L. B. Gulina, N. V. Platonova, V. P. Tolstoy, I. V. Murin // CrystEngComm. – 2018. – V. 20, № 20. –
P. 2768-2771.

51. Gulina, L. B. Interface-assisted synthesis of single-crystalline ScF<sub>3</sub> microtubes / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, Y. V. Petrov, D. V. Danilov // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57, № 16. – P. 9779-9781.

52. Gulina, L. B. Formation of Fe and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspirals via interfacial synthesis / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, A. A. Lobinsky, Y. V. Petrov // Particle and Particle Systems Characterization. -2018. - V. 35,  $N_{\rm P} 9. - 1800186$ .

53. Gulina, L. B. Flower-like silver nanocrystals: facile synthesis via a gas-solution interface technique
/ L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, I. A. Kasatkin, S. A. Fateev // Journal of Materials Science. – 2018. – V.
53, № 11. – P. 8161-8169.

54. Gulina, L. Synthesis of Fe(OH)<sub>3</sub> microtubes at the gas–solution interface and their use for the fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe microtubes / L. Gulina, V. Tolstoy, L. Kuklo, V. Mikhailovskii, V. Panchuk, V. Semenov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 2018, № 17. – P. 1842-1846.

55. Tolstoy, V. P. Thin layers formed by the oriented 2D nanocrystals of birnessite-type manganese oxide as a new electrochemical platform for ultrasensitive nonenzymatic hydrogen peroxide detection / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina, A. A. Golubeva, S. S. Ermakov, V. E. Gurenko, D. V. Navolotskaya, N. I. Vladimirova, A. V. Koroleva // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – V. 23, № 2. – P. 573-582.

56. Gurenko, V. Sol-gel-xerogel transformations in the thin layer at the salt solution-gaseous reagent interface and the synthesis of new materials with microtubular morphology / V. Gurenko, L. Gulina, V. Tolstoy // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – V. 92, No 2. – P. 342-348.

57. Gulina, L. B. Influence of morphology of LaF<sub>3</sub> nanocrystals on fluorine dynamics studied by NMR diffusometry / L. B. Gulina, M. Schikora, A. F. Privalov, M. Weigler, V. P. Tolstoy, I. V. Murin, M. Vogel // Applied Magnetic Resonance. – 2019. – V. 50, № 4. – P. 579-588.

58. Gulina, L. B. Interface-assisted synthesis of the  $Mn_{3-x}Fe_xO_4$  gradient film with multifunctional properties / L. B. Gulina, V. E. Gurenko, V. P. Tolstoy, V. Y. Mikhailovskii, A. V. Koroleva // Langmuir. -2019. - V. 35, No 47. - P. 14983-14989.

59. Tolstoy, V. P. Formation of ordered honeycomb-like structures of manganese oxide 2D nanocrystals with the birnessite-like structure and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in an alkaline medium / V. P. Tolstoy, N. I. Vladimirova, L. B. Gulina // ACS Omega. – 2019. – V. 4, No 26. – P. 22203-22208.

60. Tolstoy, V. P. Ordered honeycomb-like network of  $MnO_2 \cdot nH_2O$  nanocrystals formed on the surface of a  $Mn(OAc)_2$  solution drop upon interaction with  $O_3$  gas / V. P. Tolstoy, N. I. Vladimirova, L. B. Gulina // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29, No 6. – P. 713-715.

61. Strykanova, V. V. Synthesis of the FeOOH Microtubes with Inner Surface Modified by Ag Nanoparticles / V. V. Strykanova, L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, E. V. Tolstobrov, D. V. Danilov, I. Skvortsova // ACS Omega. – 2020. – V. 5, № 25. – P. 15728-15733.

62. Gulina, L. B. Morphological and dynamical evolution of lanthanum fluoride 2D nanocrystals at thermal treatment / L. B. Gulina, M. Weigler, A. F. Privalov, I. A. Kasatkin, P. B. Groszewicz, I. V. Murin, V. P. Tolstoy, M. Vogel // Solid State Ionics. – 2020. – V. 352. – 115354.

63. Gulina, L. B. Anomalously high fluorine mobility in tysonite-like LaF<sub>3</sub>:ScF<sub>3</sub> nanocrystals: NMR diffusion data / L. B. Gulina, A. F. Privalov, M. Weigler, I. V. Murin, V. Tolstoy, M. Vogel // Applied Magnetic Resonance. -2020. - V. 51, No 12. - P. 1691-1699.

64. Gulina, L. B. Gas-Solution Interface Technique as a simple method to produce inorganic microtubes with scroll morphology / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, A. A. Solovev, V. E. Gurenko, G. Huang, Y. Mei // Progress in Natural Science: Materials International. – 2020. – V. 30, № 3. – P. 279-288.

65. Franklin, B. XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, L. L. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish / B. Franklin, W. Brownrigg, Farish // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1774. – V. 64. – P. 445-460.

66. Langmuir, I. Two-dimensional gases, liquids and solids / I. Langmuir // Science. – 1936. – V. 84, № 2183. – P. 379-383.

67. Langmuir, I. Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films / I. Langmuir // The Journal of Chemical Physics. – 1933. – V. 1, № 11. – P. 756-776.

68. Heydweiller, A. Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. II.
Oberflächenspannung und elektrisches Leitvermögen wässeriger Salzlösungen / A. Heydweiller //
Annalen der Physik. – 1910. – V. 338, № 11. – P. 145-185.

69. Onsager, L. The surface tension of debye-hückel electrolytes / L. Onsager, N. N. T. Samaras // The Journal of Chemical Phyrics. – 1934. – V. 2, № 8. – P. 528-536.

70. Фрумкин, А. Н. К вопросу разности потенциалов на границе вода-газ. Выводы, основанные на исследовании поверхностных свойств водных растворов / А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, М. А. Герович // Журнал физической химии. – 1956. – Т. 30, № 7. – С. 1455-1467.

71. Jungwirth, P. Ions at the air/water interface / P. Jungwirth, D. J. Tobias // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106, № 25. – P. 6361-6373.

72. Garrett, B. C. Ions at the Air/Water Interface / B. C. Garrett // Science. – 2004. – V. 303, № 5661. – P. 1146-1147.

73. Jungwirth, P. Ions at aqueous interfaces: From water surface to hydrated proteins / P. Jungwirth, B. Winter // Annual Review of Physical Chemistry. – 2008. – V. 59. – P. 343-366.

74. Levin, Y. Ions at the air-water interface: An end to a hundred-year-old mystery? / Y. Levin, A. P. Dos Santos, A. Diehl // Physical Review Letters. – 2009. – V. 103, № 25. – P. 257802.

75. Qazi, M. J. Dynamic surface tension of surfactants in the presence of high salt concentrations / M.
J. Qazi, S. J. Schlegel, E. H. G. Backus, M. Bonn, D. Bonn, N. Shahidzadeh // Langmuir. – 2020. – V.
36, № 27. – P. 7956-7964.

76. Нефедов, В. Г. О факторах, влияющих на поверхностное натяжение водных растворов неорганических веществ / В. Г. Нефедов, Д. Г. Королянчук, А. А. Вчерашняя // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – Т. 2009, № 5. – С. 145-150.

77. Федотов, В. Г. Простой метод решения задач о диффузии и реакции в пограничном слое вблизи поверхности раздела газ-жидкость / В. Г. Федотов, Е. Я. Федотова // Доклады Академии Наук. – 2009. – Т. 426, № 4. – С. 501-503.

78. Woo, M. Validation of a numerical lethod for interface-resolving simulation of multicomponent gasliquid mass transfer and evaluation of multicomponent diffusion models / M. Woo, M. Wörner, S. Tischer, O. Deutschmann // Heat and Mass Transfer. – 2018. – V. 54,  $N_{0}$  3. – P. 697-713.

79. Воротынцев, В. М. Базовые технологии микро- и наноэлектроники : учебное пособие / В. М. Воротынцев, В. Д. Скупов. – М. : Проспект, 2017. – 520 с.

80. Kierzkowska-Pawlak, H. Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems. An overview / H. Kierzkowska-Pawlak // Ecological Chemistry and Engineering S. – 2012. – V. 19, № 2. – P. 175-196.

81. Vaidya, P. D. Gas-liquid reaction kinetics: A review of determination methods / P. D. Vaidya, E. Y. Kenig // Chemical Engineering Communications. – 2007. – V. 194, № 12. – P. 1543-1565.

82. Kashid, M. N. Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors / M. N. Kashid,
A. Renken, L. Kiwi-Minsker // Chemical Engineering Science. – 2011. – V. 66, № 17. – P. 3876-3897.
83. Danckwerts, P. V. Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction / P. V. Danckwerts
// Transactions of the Faraday Society. – 1950. – V. 46. – P. 300-304.

84. Danckwerts, P. V. Gas absorption accompanied by chemical reaction / P. V. Danckwerts // AIChE Journal. – 1955. – V. 1, № 4. – P. 456-463.

85. de Blok, W. J. Method for determining diffusion coefficients of slightly soluble gases in liquids / W.
J. de Blok, J. M. H. Fortuin // Chemical Engineering Science. – 1981. – V. 36, № 10. – P. 1687-1694.

86. Pratt, K. C. A rapid method for the determination of diffusion coefficients of gases in liquids / K. C. Pratt, D. H. Slater, W. A. Wakeham // Chemical Engineering Science. – 1973. – V. 28, № 10. – P. 1901-1903.

87. Tham, M. J. Steady-state method for studying diffusion of gases in liquids / M. J. Tham, K. K. Bhatia,
K. F. Gubbins // Chemical Engineering Science. – 1967. – V. 22, № 3. – P. 309-311.

88. Yang, D. Dynamic interfacial tension method for measuring gas diffusion coefficient and interface mass transfer coefficient in a liquid / D. Yang, P. Tontiwachwuthikul, Y. Gu // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45, № 14. – P. 4999-5008.

89. Jimenez, M. A new method for measuring diffusion coefficient of gases in liquids by PLIF / M. Jimenez, N. Dietrich, G. Hebrard // Modern Physics Letters B. – 2012. – V. 26, № 6. – 1150034.

90. Jia, F. Selective nucleation and self-organized crystallization / F. Jia, D. Zhao, M. Wang // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2016. – V. 62, № 2. – P. 252-272.

91. Колмогоров, А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Н. Колмогоров // Известия Академии Наук СССР. Серия математическая. – 1937. – Т. 1, № 3. – С. 355-359.

92. Johnson, W. A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W. A. Johnson, R. F. Mehl // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1939. – V. 135. – P. 416.

93. Avrami, M. Kinetics of phase change. I: General theory / M. Avrami // The Journal of Chemical Physics. – 1939. – V. 7, № 12. – P. 1103-1112.

94. Avrami, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei / M. Avrami // The Journal of Chemical Physics. – 1940. – V. 8, № 2. – P. 212-224.

95. Петухов, Б. В. Модифицированная теория Колмогорова-Мела-Джонсона для описания кинетики одномерных систем / Б. В. Петухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1211-1214.

96. Федорченко, А. И. Модель спонтанной кристаллизации тонкого слоя расплава, приведенного в контакт с массивной подложкой / А. И. Федорченко, А. А. Чернов // Прикладная механика и техническая физика. – 2002. – Т. 43, № 1. – С. 124-130. 97. Billon, N. Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory / N. Billon, J. M. Escleine, J. M. Haudin // Colloid and Polymer Science. – 1989. – V. 267, № 8. – P. 668-680.

98. Weinberg, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems /
M. C. Weinberg // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – V. 134, № 1. – P. 116-122.

99. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: "Химия", 1967. – 388 с.

100. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей : учебное пособие / А. И. Русанов. – СПб. : Изд-во «Лань», 2013. – 240 с.

101. Альмяшева, О. В. Термодинамика зародышеобразования : учебное пособие / О. В. Альмяшева, О. В. Проскурина, А. А. Красилин, В. В. Гусаров. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2017. – 42 с.

102. Boistelle, R. Crystallization mechanisms in solution / R. Boistelle, J. P. Astier // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 90, № 1-3. – P. 14-30.

103. Wagner, R. S. Vapor-liquid-solid mechanism of singlet crystal growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // Applied Physics Letters. – 1964. – V. 4, № 5. – P. 89-90.

104. Фисенко, С. П. Нуклеация в каталитической нанокапле и рост нановолокон / С. П. Фисенко,
Ф. Н. Боровик // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 2. – С. 83-89.

105. Trentler, T. J. Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: An analogy to vapor-liquid-solid growth / T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro // Science. – 1995. – V. 270, № 5243. – P. 1791-1794.

106. Feng, J. One-pot, template-free synthesis of hydrophobic single-crystalline La(OH)<sub>3</sub> nanowires with tunable size and their d0 ferromagnetic properties / J. Feng, X. Li, M. Wang, X. Zheng, J. Bai, L. Wang, Y. Peng // RSC Advances. – 2015. – V. 5, N 21. – P. 16093-16100.

107. Wang, X. Liquid-solid-solution synthesis of biomedical hydroxyapatite nanorods / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // Advanced Materials. – 2006. – V. 18, № 15. – P. 2031-2034.

108. Jia, G. Foreign metal Ions to control the morphology of solution-liquid-solid reaction / G. Jia, J. Du // Crystal Growth and Design. – 2018. – V. 18, № 12. – P. 7489-7495.

109. Wang, X. A general strategy for nanocrystal synthesis / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // Nature. – 2005. – V. 437, № 7055. – P. 121-124.

110. Wang, X. Monodisperse nanocrystals: General synthesis, assembly, and their applications / X. Wang, Y. Li // Chemical Communications. – 2007. – V. 2007, № 28. – P. 2901-2910.

111. Cui, X. Enhanced rate capability of a lithium ion battery anode based on liquid-solid-solution assembly of  $Fe_2O_3$  on crumpled graphene / X. Cui, Y. Zhu, F. Li, D. Liu, J. Chen, Y. Zhang, L. L. Zhang, J. Ji // RSC Advances. – 2016. – V. 6, No 11. – P. 9007-9012.

112. Lv, X. Liquid-solid-solution assembly of morphology-controllable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene nanostructures as high-performance LIB anodes / X. Lv, Y. Zhu, T. Yang, H. Zhang, X. Cui, H. Yue, D. Liu, J. Chen, J. Ji // Ceramics International. – 2016. – V. 42, № 16. – P. 19006-19011.

113. Zhu, Y. Liquid-solid-solution assembly of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite as a high-performance lithium-ion battery anode / Y. Zhu, X. Lv, L. Zhang, X. Guo, D. Liu, J. Chen, J. Ji // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 215. – P. 247-252.

114. Gautam, U. K. Template-free chemical route to ultrathin single-crystalline films of CuS and CuO employing the liquid-liquid interface / U. K. Gautam, M. Ghosh, C. N. R. Rao // Langmuir. – 2004. – V. 20, № 25. – P. 10775-10778.

115. Rao, C. N. R. Use of the liquid-liquid interface for generating ultrathin nanocrystalline films of metals, chalcogenides, and oxides / C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, V. V. Agrawal, U. K. Gautam, M. Ghosh, U. Tumkurkar // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 289, № 2. – P. 305-318.
116. Liu, S. Nanosheet-constructed porous TiO<sub>2</sub>-B for advanced lithium ion batteries / S. Liu, H. Jia, L. Han, J. Wang, P. Gao, D. Xu, J. Yang, S. Che // Advanced Materials. – 2012. – V. 24, № 24. – P. 3201-3204.

117. Li, Y. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanosheets by a template-free hydrothermal method / Y. Li, Y. Guo, R. Tan, P. Cui, Y. Li, W. Song // Materials Letters. – 2009. – V. 63, № 24-25. – P. 2085-2088.

118. Yang, Q. Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet@nanowire arrays with enhanced pseudocapacitive performance / Q. Yang, Z. Lu, Z. Chang, W. Zhu, J. Sun, J. Liu, X. Sun, X. Duan // RSC Advances. – 2012. – V. 2, № 4. – P. 1663-1668.

119. Teng, H. H. How ions and molecules organize to form crystals / H. H. Teng // Elements. – 2013. –
V. 9, № 3. – P. 189-194.

120. Li, D. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment / D. Li, M. H.
Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo // Science. – 2012. – V. 336, № 6084. –
P. 1014-1018.

121. Lv, W. Oriented-attachment dimensionality build-up via van der Waals interaction / W. Lv, W. Huo, Y. Niu, Y. Zhu, Y. Xie, X. Guo, W. He // CrystEngComm. – 2015. – V. 17, № 4. – P. 729-733.

122. Иванов, В. К. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов / В. К. Иванов, П. П. Федоров, А. Е. Баранчиков, В. В. Осико // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 12. – С. 1204-1222.

123. Blodgett, K. B. Built-up films of barium stearate and their optical properties / K. B. Blodgett, I. Langmuir // Physical Review. – 1937. – V. 51, № 11. – P. 964-982.

124. Langmuir, I. Built-up films of proteins and their properties / I. Langmuir, V. J. Schaefer, D. M. Wrinch // Science. – 1937. – V. 85, № 2194. – P. 76-80.

125. Langmuir, I. Optical measurement of the thickness of a film adsorbed from a solution / I. Langmuir,
V. J. Schaefer // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – V. 59, № 7. – P. 1406.

126. Acharya, S. Soft langmuir-blodgett technique for hard nanomaterials / S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga // Advanced Materials. – 2009. – V. 21, № 29. – P. 2959-2981.

127. Guo, S. Thioalkanoates as site-directing nucleating centers for the preparation of patterns of CdS nanoparticler within 3-D crystals and LB films of Cd alkanoates / S. Guo, L. Konopny, R. Popovitz-Biro, H. Cohen, H. Porteanu, E. Lifshitz, M. Lahav // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – V. 121, № 41. – P. 9589-9598.

128. Yu, L. Tribological behavior and structural change of the LB film of  $MoS_2$  nanoparticles coated with dialkyldithiophosphate / L. Yu, P. Zhang, Z. Du // Surface Coating Technology. – 2000. – V. 130,  $N_2$  1. – P. 110-115.

129. Cao, L. A novel method for preparing ordered SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> alternate nanoparticulate films / L. Cao,
H. Wan, L. Huo, S. Xi // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 244, № 1. – P. 97-101.

130. Fujimori, A. Creation of high-density and low-defect single-layer film of magnetic nanoparticles by the method of interfacial molecular films / A. Fujimori, K. Ohmura, N. Honda, K. Kakizaki // Langmuir. – 2015. – V. 31, № 10. – P. 3254-3261.

131. Huang, S. Effects of the surface pressure on the formation of Langmuir-Blodgett monolayer of nanoparticles / S. Huang, K. Minami, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi // Langmuir. – 2004. – V.
20, № 6. – P. 2274-2276.

132. Fendler, J. H. Self-assembled nanostructured materials / J. H. Fendler // Chemistry of Materials. –
1996. – V. 8, № 8. – P. 1616-1624.

133. Acharaya, S. Langmuir films of unusual components / S. Acharaya, A. Shundo, J. P. Hill, K. Ariga // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9, № 1. – P. 3-18.

134. Lattuada, M. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles / M. Lattuada, T. A. Hatton // Nano Today. – 2011. – V. 6, № 3. – P. 286-308.

135. Ma, W. Orientational nanoparticle assemblies and biosensors / W. Ma, L. Xu, L. Wang, H. Kuang,
C. Xu // Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – V. 79. – P. 220-236.

136. Ishigami, T. 2D Photopolymerization of liquid crystalline Langmuir monolayers: in situ observation by reflected polarizing microscopy / T. Ishigami, Y. Inake, Y. Tabe, Y. Nonaka, K. Endo, I. Nishiyama // Langmuir. – 2020. – V. 36, № 30. – P. 8914-8921.

137. Edler, K. J. Structural studies on surfactant-templated silica films growtn at the air/water interface
/ K. J. Edler, A. Goldar, A. V. Hughes, S. J. Roser, S. Mann // Microporous and Mesoporous Materials.
- 2001. - V. 44-45. - P. 661-670.

138. Brennan, T. Characterization of the structure of mesoporous thin films grown at the air/water interface using X-ray surface techniques / T. Brennan, S. J. Roser, S. Mann, K. J. Edler // Langmuir. – 2003. – V. 19, № 7. – P. 2639-2642.

139. Edler, K. J. Nanoscum: solid nanostructured films at the air-water interface / K. J. Edler // Soft Matter. – 2006. – V. 2, № 4. – P. 284-292.

140. Edler, K. J. Formation of mesostructured thin films at the air/water interface / K. J. Edler, T. Brennan, S. J. Roser // Thin Solid Films. – 2006. – V. 495, № 1-2. – P. 2-10.

141. Fernandez-Martin, C. Evolution of non-ionic surfactant-templated silicate films at the air-liquid interface / C. Fernandez-Martin, S. J. Roser, K. J. Edler // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – V.
18, № 11. – P. 1222-1231.

142. Edler, K. J. In situ Brewster angle microscopy and surface pressure studies on the interfacial growth of mesostructured silica thin films / K. J. Edler, S. J. Roser, S. Mann // Chemical Communications. – 2000. – V. 2000, № 9. – P. 773-774.

143. Edler, K. J. Growth and characterization of mesoporous silica films / K. J. Edler, S. J. Roser // International Reviews in Physical Chemistry. – 2001. – V. 20, № 3. – P. 387-466.

144. Edler, K. J. Current understanding of formation mechanisms in surfactant-templated materials / K.
J. Edler // Australian Journal of Chemistry. – 2005. – V. 58, № 9. – P. 627-643.

145. Yang, B. Silica-surfactant-polyelectrolyte film formation: Evolution in the subphase / B. Yang, R. Jaber, K. J. Edler // Langmuir. – 2012. – V. 28, № 22. – P. 8337-8347.

146. Edler, K. J. Spontaneous frde-standing nanostructured film growth in polyelectrolyte-surfactant systems / K. J. Edler, A. Goldar, T. Brennan, S. J. Roser // Chemical Communications. – 2003. – V. 3, № 14. – P. 1724-1725.

147. Edler, K. J. Formation of ordered mesoporous thin films through templating // Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, 2018. – C. 917-983.

148. Edler, K. J. Formation of mesostructured thin films at the air-liquid interface / K. J. Edler, B. Yang // Chemical Society Reviews. – 2013. – V. 42, № 9. – P. 3765-3776.

149. Wang, F. Nanometre-thick single-crystalline nanosheets grown at the water-air interface / F. Wang,
J. H. Seo, G. Luo, M. B. Starr, Z. Li, D. Geng, X. Yin, S. Wang, D. G. Fraser, D. Morgan, Z. Ma, X.
Wang // Nature Communications. – 2016. – V. 7. – 10444.

150. Wang, F. Morphological control in the adaptive ionic layer epitaxy of ZnO nanosheets / F. Wang,
X. Yin, X. Wang // Extreme Mechanics Letters. - 2016. - V. 7. - P. 64-70.

151. Yin, X. Unit cell level thickness control of single-crystalline Zinc Oxide nanosheets enabled by electrical double-layer confinement / X. Yin, Y. Shi, Y. Wei, Y. Joo, P. Gopalan, I. Szlufarska, X. Wang // Langmuir. – 2017. – V. 33, № 31. – P. 7708-7714.

152. Wang, F. Wafer-scale synthesis of ultrathin CoO nanosheets with enhanced electrochemical catalytic properties / F. Wang, Y. Yu, X. Yin, P. Tian, X. Wang // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5, № 19. – P. 9060-9066.

153. Tian, P. A wafer-scale 1 nm Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet with superior electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction / P. Tian, Y. Yu, X. Yin, X. Wang // Nanoscale. – 2018. – V. 10, № 11. – P. 5054-5059.

154. Wang, F. Mechanisms in the solution growth of free-standing two-dimensional inorganic nanomaterials / F. Wang, X. Wang // Nanoscale. – 2014. – V. 6, № 12. – P. 6398-6414.

155. Yin, X. Ionic layer epitaxy of nanometer-thick palladium nanosheets with enhanced electrocatalytic properties / X. Yin, Q. Chen, P. Tian, P. Zhang, Z. Zhang, P. M. Voyles, X. Wang // Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30, № 10. – P. 3308-3314.

156. Xin, G. Q. Triangular single-crystalline nanorings of PbS formed at the air/water interface / G. Q. Xin, H. P. Ding, Y. G. Yang, S. L. Shen, Z. C. Xiong, X. Chen, J. Hao, H. G. Liu // Crystal Growth and Design. – 2009. – V. 9, № 4. – P. 2008-2012.

157. Xiao, F. Synthesis and assembly of ordered nanostructures of ZnS,  $Zn_xCd_{1-x}S$  and CdS nanoparticles at the air/water interface / F. Xiao, H.-G. Liu, C.-W. Wang, Y.-I. Lee, Q. Xue, X. Chen, J. Hao, J. Jiang // Nanotechnology. – 2007. – V. 18, No 43. – 435603.

158. Liu, H. G. One-step synthesis of silver nannparticles at the air-water interface using different methods / H. G. Liu, F. Xiao, C. W. Wang, Y. I. Lee, Q. Xue, X. Chen, D. J. Qian, J. Hao, J. Jiang // Nanotechnology. – 2008. – V. 19, № 5. – 055603.

159. Cheyne, R. B. Self-assembly of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) copolymers at the air-water interface: is dewetting the genesis of surface aggregate formation? / R. B. Cheyne, M. G. Moffitt // Langmuir. – 2006. – V. 22,  $N_{2}$  20. – P. 8387-8396.

160. Gunawidjaja, R. Surface morphologies of Langmuir-Blodgett monolayers of PEOnPSn multiarm star copolymers / R. Gunawidjaja, S. Peleshanko, K. L. Genson, C. Tsitsilianis, V. V. Tsukruk // Langmuir. – 2006. – V. 22, № 14. – P. 6168-6176.

161. Liu, H. G. Gold and silver nanorings formed at the air/water interface / H. G. Liu, C. W. Wang, J. P. Wu, Y. I. Lee, J. Hao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008.
– V. 312, № 2. – P. 203-208.

162. Yu, S. H. Biomimetic crystallization of calcium carbonate spherules with controlled surface structures and sizes by double-hydrophilic block copolymers / S. H. Yu, H. Cölfen, J. Hartmann, M. Antonietti // Advanced Functional Materials. – 2002. – V. 12, № 8. – P. 541-545.

163. Cölfen, H. Bio-inspired mineralization using hydrophilic polymers / H. Cölfen // Topics in Current Chemistry. – 2006. – V. 271. – P. 1-77.

164. You, C. PMA-b-PAA-controlled synthesis of one-dimensional CaCO<sub>3</sub> superstructures / C. You, Q. Zhang, Y. Zhao, Q. Jiao // Crystal Research and Technology. – 2011. – V. 46, № 1. – P. 69-73.

165. Niederberger, M. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Cölfen // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – V. 8, № 28. – P. 3271-3287.

166. Zhang, H. Nanocrystal growth via oriented attachment / H. Zhang, R. L. Penn, Z. Lin, H. Cölfen // CrystEngComm. – 2014. – V. 16, № 8. – P. 1407-1408.

167. Junginger, M. Calcium phosphate mineralization beneath a polycationic monolayer at the air - water interface / M. Junginger, K. Kita-Tokarczyk, T. Schuster, J. Reiche, F. Schacher, A. H. E. Müller, H. Cölfen, A. Taubert // Macromolecular Bioscience. – 2010. – V. 10, № 9. – P. 1084-1092.

168. Sun, S. Alignment of amorphous Iron Oxide clusters: a non-classical mechanism for magnetite
Formation / S. Sun, D. Gebauer, H. Cölfen // Angewandte Chemie - International Edition. – 2017. – V.
56, № 14. – P. 4042-4046.

169. Liu, L. Bio-inspired fabrication of hierarchical FeOOH nanostructure array films at the air–water interface, their hydrophobicity and application for water treatment / L. Liu, L.-Q. Yang, H.-W. Liang, H.-P. Cong, J. Jiang, S.-H. Yu // ACS Nano. – 2013. – V. 7, № 2. – P. 1368-1378.

170. Chen, Y. Kinetically controlled ammonia vapor diffusion synthesis of a Zn(II) MOF and its  $H_2O/NH_3$  adsorption properties / Y. Chen, C. Yang, X. Wang, J. Yang, K. Ouyang, J. Li // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – V. 4, No 26. – P. 10345-10351.

171. Meldrum, F. C. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems / F. C. Meldrum, H. Cölfen // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108, № 11. – P. 4332-4432.

172. Kim, S. Bio-inspired synthesis of minerals for energy, environment, and medicinal applications /
S. Kim, C. B. Park // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23, № 1. – P. 10-25.

173. Bai, W. Novel silver nanoparticle-manganese oxyhydroxide-graphene oxide nanocomposite prepared by modified silver mirror reaction and its application for electrochemical sensing / W. Bai, F. Nie, J. Zheng, Q. Sheng // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – V. 6, No 8. – P. 5439-5449. 174. Bai, W. Controllable synthesis of formaldehyde modified manganese oxide based on gas-liquid interfacial reaction and its application for electrochemical sensing / W. Bai, Q. Sheng, F. Nie, J. Zheng // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – V. 7, No 51. – P. 28377-28386.

175. Bai, W. Morphology controlled synthesis of platinum nanoparticles performed on the surface of graphene oxide using a gas-liquid interfacial reaction and its application for high-performance electrochemical sensing / W. Bai, Q. Sheng, J. Zheng // Analyst. – 2016. – V. 141, № 14. – P. 4349-4358.
176. Liu, J. Novel synthesis of chitosan protected platinum nanoparticles based on gas-liquid interfacial reactions and their application for electrochemical sensing of hydrogen peroxide / J. Liu, W. Bai, J. Zhang, J. Zheng // Analytical Methods. – 2016. – V. 8, № 44. – P. 7903-7909.

177. Bai, W. Three-dimensional nanostructures formed from morphology controlled synthesis of Pt particles based on gas-liquid reaction for electrocatalytic application / W. Bai, Q. Sheng, J. Zheng // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2016. – V. 4,  $N_{2}$  9. – P. 4895-4904.

178. Zhang, J. Synthesis of Ag nanoparticle doped MnO<sub>2</sub>/GO nanocomposites at a gas/liquid interface and its application in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection / J. Zhang, D. Rao, J. Zheng // Electroanalysis. – 2016. – V. 28, № 3. – P. 588-595.

179. Zhang, X. Preparation of Ag nanoparticles decorated polydopamine reduced graphene oxide nanocomposites at a gas-liquid interface for the electrochemical sensing of  $H_2O_2$  / X. Zhang, Q. Sheng, J. Zheng // ChemistrySelect. – 2018. – V. 3, No 21. – P. 5927-5933.

180. Yang, Z. Synthesis of silver nanoparticle at a gas/liquid interface in the presence of silver seeds and its application for electrochemical sensing / Z. Yang, C. Qi, X. Zheng, J. Zheng // Talanta. – 2015. – V. 140. – P. 198-203.

181. Masuda, Y. Deposition mechanism of anatase TiO<sub>2</sub> on self-assembled monolayers from an aqueous solution / Y. Masuda, T. Sugiyama, W. S. Seo, K. Koumoto // Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15, № 12. – P. 2469-2476.

182. Masuda, Y. High c-axis oriented stand-alone ZnO self-assembled film / Y. Masuda, K. Kato // Crystal Growth and Design. – 2008. – V. 8, № 1. – P. 275-279.

183. Hu, X. Selectively dissolution-recrystallization of ZnO crystals at the air-liquid interface / X. Hu,
Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311, № 3. – P. 482-485.

184. Masuda, Y. Microstructure of high c-axis oriented stand-alone zno self-assembled film / Y. Masuda,
K. Kato // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9, № 1. – P. 490-494.

185. Masuda, Y. Multineedle TiO<sub>2</sub> nanostructures, self-assembled surface coatings, and their novel properties / Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato // Crystal Growth and Design. -2010. - V. 10, No 2. - P. 913-922.

186. Masuda, Y. Superhydrophilic SnO<sub>2</sub> nanosheet-assembled film / Y. Masuda, K. Kato // Thin Solid Films. – 2013. – V. 544. – P. 567-570.

187. Pawar, S. H. Growth of  $Sb_2S_3$  films by solution-gas interface technique / S. H. Pawar, S. Tamhankar, P. N. Bhosale, M. D. Uplane // Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 1983. – V. 21, No 11. – P. 665-667.

188. Pawar, S. H. Growth of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film using a solution-gas interface technique / S. H. Pawar, P. N. Bhosale, M. D. Uplane, S. Tamhankar // Thin Solid Films. – 1983. – V. 110, № 2. – P. 165-170.

189. Pawar, S. H. Preparation and properties of Bi<sub>2-x</sub>As<sub>x</sub>S<sub>3</sub> thin films by solution-gas interface technique / S. H. Pawar, P. N. Bhosale // Bulletin of Materials Science. – 1986. – V. 8, № 3. – P. 427-431.

190. Kisailus, D. Kinetically controlled catalytic formation of zinc oxide thin films at low temperature /

D. Kisailus, B. Schwenzer, J. Gomm, J. C. Weaver, D. E. Morse // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128, № 31. – P. 10276-10280.

191. He, Y. Synthesis of three-dimensional network Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at gas/liquid interface and its sensing application / Y. He, Q. Sheng, B. Liu, J. Zheng // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 66. – P. 82-87.

192. Yuan, Q. H. Preparation of vertically aligned magnesium hydroxide nanosheets via a gas-diffusion route / Q. H. Yuan, Z. W. Lu, P. X. Zhang, X. B. Luo, X. Z. Ren // Chinese Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 28, № 7. – P. 1429-1434.

193. Shi, Z. Leaf-like copper oxide nanocrystals synthesized by a gas-liquid diffusion method at room temperature / Z. Shi, A. Zhang, Q. Zhang // Crystal Research and Technology. – 2014. – V. 49, № 11. – P. 837-844.

194. Zhao, J. Synthesis and characterization of different morphologies of  $Ni(OH)_2$  nanocrystals by a gas-liquid diffusion method at room temperature and supercapacitive properties / J. Zhao, Z. Shi, Q. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 668. – P. 176-186.

195. Lu, X. Facile fabrication of porous thin films of  $Bi_2O_3/Bi_2S_3$  nanocomposite semiconductors at gas/liquid interface and their photoelectrochemical performances / X. Lu, F. Pu, Y. Xia, W. Huang, Z. Li // Applied Surface Science. – 2014. – V. 299. – P. 131-135.

196. Yang, H. Thickness control and defects in oriented mesoporous silica films / H. Yang, N. Coombs,
G. A. Ozin // Journal of Materials Chemistry. – 1998. – V. 8, № 5. – P. 1205-1211.

197. Guo, X. H. Spontaneous formation of hierarchically structured curly films of Nickel Carbonate Hydrate through drying / X. H. Guo, S. H. Yu, Y. Lu, G. B. Yuan, M. Sedlák, H. Cölfen // Langmuir. – 2010. – V. 26, № 12. – P. 10102-10110.

198. Schenk, A. S. Virus-directed formation of electrocatalytically active nanoparticle-based Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tubes / A. S. Schenk, S. Eiben, M. Goll, L. Reith, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, H. Jeske, C. Wege, S. Ludwigs // Nanoscale. – 2017. – V. 9, № 19. – P. 6334-6345.

199. Raman, G. The powered resonance tube: From Hartmann's discovery to current active flow control applications / G. Raman, K. Srinivasan // Progress in Aerospace Sciences. – 2009. – V. 45, № 4-5. – P. 97-123.

200. Laser, D. J. A review of micropumps / D. J. Laser, J. G. Santiago // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2004. – V. 14, № 6. – P. 35-64.

201. Kataoka, H. Automated sample preparation using in-tube solid-phase microextraction and its application - A review / H. Kataoka // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – V. 373, № 1-2. – P. 31-45.

202. Aleshin, A. N. Polymer nanofibers and nanotubes: Charge transport and device applications / A. N. Aleshin // Advanced Materials. – 2006. – V. 18, № 1. – P. 17-27.

203. Dai, L. Aligned nanotubes / L. Dai, A. Patil, X. Gong, Z. Guo, L. Liu, Y. Liu, D. Zhu // ChemPhysChem. – 2003. – V. 4, № 11. – P. 1150-1169.

204. Joshi, R. K. Assembly of one dimensional inorganic nanostructures into functional 2D and 3D architectures. Synthesis, arrangement and functionality / R. K. Joshi, J. J. Schneider // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41, № 15. – P. 5285-5312.

205. Vashisth, S. A review on the potential applications of curved geometries in process industry / S. Vashisth, V. Kumar, K. D. P. Nigam // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2008. – V. 47, № 10. – P. 3291-3337.

206. Xu, N. S. Novel cold cathode materials and applications / N. S. Xu, S. E. Huq // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2005. – V. 48, № 2-5. – P. 47-189.

207. Lee, H. Y. Self-assembled organic microtubes from amphiphilic molecules / H. Y. Lee, S. R. Nam, J. I. Hong // Chemistry - An Asian Journal. – 2009. – V. 4, № 2. – P. 226-235.

208. Liu, Q. Hao. Hierarchical and helical self-assembly of ADP-ribosyl cyclase into large-scale protein microtubes / Q. Liu, I. A. Kriksunov, Z. Wang, R. Graeff, H. C. Lee, Q. Hao // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – V. 112, № 47. – P. 14682-14686.

209. Ritchie, C. Spontaneous assembly and real-time growth of micrometre-scale tubular structures from polyoxometalate-based inorganic solids / C. Ritchie, G. J. T. Cooper, Y.-F. Song, C. Streb, H. Yin, A. D. C. Parenty, D. A. MacLaren, L. Cronin // Nature Chemistry. – 2009. – V. 1, № 1. – P. 47-52.

210. Constable, E. How does your garden grow? / E. Constable // Nature Chemistry. – 2009. – V. 1, № 1. – P. 22-23.

211. Zhang, H. Hybrid microtubes of polyoxometalate and fluorescence dye with tunable photoluminescence / H. Zhang, J. Peng, Y. Shen, X. Yu, F. Zhang, J. Mei, B. Li, L. Zhang // Chemical Communications. – 2012. – V. 48, № 37. – P. 4462-4464.

212. Ren, L. Soft template method to synthesize polyaniline microtubes doped with methyl orange / L.
Ren, K. Li, X. Chen // Polymer Bulletin. – 2009. – V. 63, № 1. – P. 15-21.

213. Lin, L. Synthesis of hexaqonal ZnO microtubes by a simple soft aqueous solution method / L. Lin,
Y. Han, M. Fuji, T. Endo, X. Wang, M. Takahashi // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2008. –

V. 116, № 1350. – P. 198-200.

214. Ding, Y. Fabrication of tubular ZnO by vesicle-template fusion / Y. Ding, Z. Gui, J. Zhu, S. Yan,
J. Liu, Y. Hu, Z. Wang // Materials Letters. – 2007. – V. 61, № 11-12. – P. 2195-2199.

215. Liu, B. Complex-surfactant-assisted hydrothermal synthesis and properties of hierarchical wormlike cobalt sulfide microtubes assembled by hexagonal nanoplates / B. Liu, S. Wei, Y. Xing, D. Liu, Z. Shi, X. Liu, X. Sun, S. Hou, Z. Su // Chemistry - A European Journal. – 2010. – V. 16, № 22. – P. 6625-6631.

216. Yang, J. Facile synthesis and color-tunable properties of monodisperse  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb, Tm, Sm, Ho) microtubes / J. Yang, L. Song, X. Wang, J. Dong, S. Gan, L. Zou // Dalton Transactions. – 2018. – V. 47, No 4. – P. 1294-1302.

217. Wang, R. Facile fabrication of magnetite microtubes from electrospun fiber template / R. Wang, D. Chen, L. Ren, J. Guo, T. Liu // Journal of Materials Research. – 2011. – V. 26, № 9. – P. 1072-1075.

218. Li, Q. Fabrication of Fluoropolymer Microtuber via RAFT Copolymerization of N,N'-Methylene Bisacrylamide Gel Fibers and Fluoromonomer / Q. Li, Y. Wang, L. Tang // Chemistry – An Asian Journal. – 2015. – V. 10, № 6. – P. 1363-1369.

219. Михайлов, В. И. Влияние электрокинетических свойств целлюлозы на морфологию оксида железа (III) при темплатном синтезе / В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина, Ю. И. Рябков, П. В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42, № 6. – С. 752-763.

220. Mikhaylov, V. I. Synthesis and characterization of sponge-like A-Fe microtubes / V. I. Mikhaylov,
E. F. Krivoshapkina, V. A. Belyy, P. V. Krivoshapkin // Chemical Engineering Science. – 2017. – V.
163. – P. 27-30.

221. Chen, G. Root hairs as biotemplates for fabricating hollow double-layer CuO microtubes / G. Chen,
X. Yang, K. Miao, M. Long, W. Deng // Materials Letters. – 2017. – V. 194. – P. 193-196.

222. Tuncel, D. Synthesis of nanowalled polymer microtubes using glass fiber templates / D. Tuncel, J.
R. Matthews, H. L. Anderson // Advanced Functional Materials. – 2004. – V. 14, № 9. – P. 851-855.

223. Oh, J. Microfluidic fabrication of cell adhesive chitosan microtubes / J. Oh, K. Kim, S. W. Won,
C. Cha, A. K. Gaharwar, S. Selimović, H. Bae, K. H. Lee, D. H. Lee, S. H. Lee, A. Khademhosseini //
Biomedical Microdevices. – 2013. – V. 15, № 3. – P. 465-472.

224. Won, K. H. Polymer composite microtube array produced by meniscus-guided approach / K. H. Won, B. M. Weon, J. H. Je // AIP Advances. -2013. - V. 3,  $N_{2} 9. -092127$ .

225. Huanca, D. R. The nickel micro-tubes fabrication by galvanic displacement method using macroporous silicon as template / D. R. Huanca, W. J. Salcedo // ECS Transactions. – 2010. – V. 31,  $N_{\rm P}$  1. – P. 179-187.

226. Shaislamov, U. A. Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process / U. A. Shaislamov, S. K. Hong, B. Yang // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2007. – V. 44, № 5. – P. 141-143.

227. Lu, H. Fabrication of copper micro-tubes by electroless deposition with an etched porous aluminum template without using sensitization and activation / H. Lu, K. Yan, J. Yan, J. Wang, B. Huang // Materials Chemistry and Physics. -2008. - V. 110,  $N_{\rm P} 1. - P. 136-139$ .

228. Zhao, H. Synthesis and characterization of layered oriented hydrogen titanate micro-tube films / H.
Zhao, J. Z. Pan, S. Y. Du, C. H. Chen // Bulletin of Materials Science. – 2010. – V. 33, № 4. – P. 427-431.

229. Sung, C. Effect of assembly condition on the morphologies and temperature-triggered transformation of layer-by-layer microtubes / C. Sung, J. L. Lutkenhaus // Korean Journal of Chemical Engineering. -2018. - V.35, No 1. - P.263-271.

230. Zhao, L. Integration of erbium-doped lithium niobate microtubes into ordered macroporous silicon
/ L. Zhao, T. Lu, M. Zacharias, J. Yu, J. Shen, H. Hofmeister, M. Steinhart, U. Gösele // Advanced
Materials. – 2006. – V. 18, № 3. – P. 363-366.

231. Xiong, S. Template synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> bilayer microtubes / S. Xiong, Q. Wang, H. Xia // Synthetic Metals. – 2004. – V. 146, № 1. – P. 37-42.

232. Xiong, S. Template synthesis and magnetic response of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite microtubes /
S. Xiong, Q. Wang, Y. Chen // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – V. 111, № 2. – P. 963-969.

233. Chen, W. Simultaneous fabrication of open-ended porous membrane and microtube array in onestep anodization of aluminum / W. Chen, F. B. Wang, M. H. Ruan, J. J. Xu, X. H. Xia // Science of Advanced Materials. – 2009. – V. 1, № 1. – P. 25-30.

234. Zhou, H. Fabrication and magnetic properties of N-type porous Silicon/Nickel microtubes composite / H. Zhou, M. G. Han, Z. K. Tang, Y. H. Wu // Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials. – 2016. – V. 31, № 8. – P. 855-859.

235. Yagüe, J. L. Systematic control of mesh size in hydrogels by initiated chemical vapor deposition /
J. L. Yagüe, K. K. Gleason // Soft Matter. - 2012. - V. 8, № 10. - P. 2890-2894.

236. Bharadwaja, S. S. N. Fabrication of high aspect ratio ferroelectric microtubes by vacuum infiltration using macroporous silicon templates / S. S. N. Bharadwaja, M. Olszta, S. Trolier-McKinstry, X. Li, T. S. Mayer, F. Roozeboom // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89, № 9. – P. 2695-2701.

237. Lu, Y. Fabrication of Al microtubes by electromigration and controlled etching / Y. Lu, C. Liu, W. Peng // The Journal of Engineering. – 2016. – V. 2016, № 7. – P. 266-268.

238. Paz y Puente, A. E. Synthesis of NiTi microtubes via the Kirkendall effect during interdiffusion of Ti-coated Ni wires / A. E. Paz y Puente, D. C. Dunand // Intermetallics. – 2018. – V. 92. – P. 42-48.

239. Jin Fan, H. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect / H. Jin fan,
M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele // Nature Materials. –
2006. – V. 5, № 8. – P. 627-631.

240. Yan, C. Morphosynthesis of hierarchical hydrozincite with tunable surface architectures and hollow zinc oxide / C. Yan, D. Xue // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110, № 23. – P. 11076-11080.

241. Rico, J. L. Synthesis and characterization of iron and iron nitride microtubes obtained from biogenic iron oxide / J. L. Rico, J. S. J. Hargreaves // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52, № 9. – P. 5188-5193.

242. Vyatskikh, A. Additive manufacturing of 3D nano-architected metals / A. Vyatskikh, S. Delalande, A. Kudo, X. Zhang, C. M. Portela, J. R. Greer // Nature Communications. – 2018. – V. 9, № 1. – 593.

243. Long, Z. In vitro and in vivo toxicity evaluation of halloysite nanotubes / Z. Long, Y. P. Wu, H. Y. Gao, J. Zhang, X. Ou, R. R. He, M. Liu // Journal of Materials Chemistry B. – 2018. – V. 6, № 44. – P. 7204-7216.

244. Satish, S. Halloysite nanotubes as a nature's boon for biomedical applications / S. Satish, M. Tharmavaram, D. Rawtani // Nanobiomedicine. – 2019. – V. 6. – P. 1-16.

245. Рожина, Э. В. Нанотрубки галлуазита – перспективный биосовместимый материал для «умных» композитов с инкапсуляцией биологически активных веществ / Э. В. Рожина, А. А. Данилушкина, Е. А. Науменко, Ю. М. Львов, Р. Ф. Фахруллин // Гены и клетки. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 25-28.

246. Красилин, А. А. Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносвитков / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 12. – С. 1681-1688.

247. Красилин, А. А. Формирование конических наносвитков (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. Н. Неведомский, В. В. Гусаров // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 460, № 5. – С. 558-560.

248. Krasilin, A. A. Morphology vs. chemical composition of single Ni-doped hydrosilicate nanoscroll / A. A. Krasilin, A. M. Suprun, E. V. Ubyivovk, V. V. Gusarov // Materials Letters. – 2016. – V. 171. – P. 68-71.

249. Krasilin, A. A. Cation redistribution along the spiral of Ni-doped phyllosilicate nanoscrolls: energy modelling and STEM/EDS study / A. A. Krasilin, E. K. Khrapova, A. Nomine, J. Ghanbaja, T. Belmonte, V. V. Gusarov // ChemPhysChem. – 2019. – V. 20, № 5. – P. 719-726.

250. Красилин, А. А. Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 12. – С. 1937-1941.

251. Красилин, А. А. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 1-8.

252. Красилин, А. А. Энергетическая модель сворачивания бислойной нанопластины: образование наносвитка хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1605-1608.

253. Golod, S. V. Freestanding SiGe/Si/Cr and SiGe/Si/SixNy/Cr microtubes / S. V. Golod, V. Y. Prinz,
P. Wägli, L. Zhang, O. Kirfel, E. Deckhardt, F. Glaus, C. David, D. Grützmacher // Applied Physics
Letters. – 2004. – V. 84, № 17. – P. 3391-3393.

254. Zhang, L. Free-standing Si/SiGe micro- and nano-objects / L. Zhang, S. V. Golod, E. P. Deckardt,
V., D. Grützmacher // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2004. – V. 23, № 34. – P. 280-284.

255. Schmidt, O. G. Thin solid films roll up into nanotubes / O. G. Schmidt, K. Eberl // Nature. – 2001.
- V. 410, № 6825. – P. 168.

256. Meng, Y. Gradient-Index materials based on thiolene networks / Y. Meng, M. Tsai, G. R. Schmidt,
M. Anthamatten // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – V. 7, № 16. – P. 8601-8605.

257. Guix, M. Self-propelled micro/nanoparticle motors / M. Guix, S. M. Weiz, O. G. Schmidt, M. Medina-Sánchez // Particle and Particle Systems Characterization. – 2018. – V. 35, № 2. – 1700382.

258. Luchnikov, V. Self-rolled polymer and composite polymer/metal micro- and nanotubes with patterned inner walls / V. Luchnikov, O. Sydorenko, M. Stamm // Advanced Materials. – 2005. – V. 17, N = 9. - P. 1177-1182.

259. Huang, G. Thinning and shaping solid films into functional and integrative nanomembranes / G. Huang, Y. Mei // Advanced Materials. – 2012. – V. 24, № 19. – P. 2517-2546.

260. Jackman, R. J. Three-dimensional metallic microstructures fabricated by soft lithography and microelectrodeposition / R. J. Jackman, S. T. Brittain, A. Adams, H. Wu, M. G. Prentiss, S. Whitesides, G. M. Whitesides // Langmuir. – 1999. – V. 15, № 3. – P. 826-834.

261. Liao, C. Two-photon nanolithography of tailored hollow three-dimensional microdevices for biosystems / C. Liao, W. Anderson, F. Antaw, M. Trau // ACS Omega. – 2019. – V. 4, № 1. – P. 1401-1409.

262. Stankevicius, E. Fabrication of micro-tube arrays in photopolymer SZ2080 by using three different methods of a direct laser polymerization technique / E. Stankevicius, T. Gertus, M. Rutkauskas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, R. Gadonas, V. Smilgevicius, M. Malinauskas // Journal of Micromechanics and Microengineering. -2012. -V. 22, N 6. -065022.

263. Dai, C. Plasma triggered grain coalescence for self-assembly of 3D nanostructures / C. Dai, D. Joung, J.-H. Cho // Nano-Micro Letters. – 2017. – V. 9, № 3. – 27.

264. Songmuang, R. Rolled-up micro- and nanotubes from single-material thin films / R. Songmuang,
C. Deneke, O. G. Schmidt // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89, № 22. – 223109.

265. Guo, Q. Strain engineering and mechanical assembly of silicon/germanium nanomembranes / Q.
Guo, Z. Di, M. G. Lagally, Y. Mei // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2018. – V. 128.
– P. 1-31.

266. Laniel, D. Strain profiles and radii of semiconductor rolled-up tubes made by a single material / D. Laniel, N. Shtinkov // Physica Status Solidi (B) Basic Research. – 2013. – V. 250, № 7. – P. 1308-1312.
267. Cavallo, F. Rolling up SiGe on insulator / F. Cavallo, R. Songmuang, C. Ulrich, O. G. Schmidt // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90, № 19. – 193120.

268. Guo, Q. Uniaxial and tensile strained germanium nanomembranes in rolled-up geometry by polarized Raman scattering spectroscopy / Q. Guo, M. Zhang, Z. Xue, J. Zhang, G. Wang, D. Chen, Z. Mu, G. Huang, Y. Mei, Z. Di, X. Wang // AIP Advances. – 2015. – V. 5,  $N_{2}$  3. – 037115.

269. Luchnikov, V. Focused-ion-beam-assisted fabrication of polymer rolled-up microtubes / V. Luchnikov, M. Stamm, C. Akhmadaliev, L. Bischoff, B. Schmidt // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2006. – V. 16, № 8. – P. 1602-1605.

270. Deneke, C. InGaAs/GaAs/alkanethiolate radial superlattices / C. Deneke, U. Zschieschang, H. Klauk, O. G. Schmidt // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89, № 26. – 263110.

271. Mei, Y. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers / Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Ureña, I. Mönch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt // Advanced Materials. – 2008. – V. 20, № 21. – P. 4085-4090.

272. Kumar, K. Fabrication of metallic microtubes using self-rolled polymer tubes as templates / K. Kumar, B. Nandan, V. Luchnikov, E. B. Gowd, M. Stamm // Langmuir. – 2009. – V. 25, № 13. – P. 7667-7674.

273. Kang, D. The mechanical aspects of formation and application of PDMS bilayers rolled into a cylindrical structure / D. Kang, H. Yu, J. Kim // International Journal of Polymer Science. – 2015. – V. 2015. – 758474.

274. Kumar, K. Fabrication of carbon microtubes from thin films of supramolecular assemblies via self-rolling approach / K. Kumar, B. Nandan, P. Formanek, M. Stamm // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21, № 29. – P. 10813-10817.

275. Ghimbeu, C. M. Carbon-iron microfibrous material produced by thermal treatment of self-rolled poly(4-vinyl pyridine) films loaded by  $Fe_2O_3$  particles / C. M. Ghimbeu, A. I. Egunov, A. S. Ryzhikov, V. A. Luchnikov // Journal of Materials Science and Technology. – 2015. – V. 31, No 9. – P. 881-887.

276. Saito, Y. Self-scrolling ability of differentially acetylated chitosan film / Y. Saito, V. Luchnikov, A. Inaba, K. Tamura // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 109. – P. 44-48.

277. Leong, T. G. Three-dimensional fabrication at small size scales / T. G. Leong, A. M. Zarafshar, D. H. Gracias // Small. – 2010. – V. 6, № 7. – P. 792-806.

278. Liu, Y. Self-folding of polymer sheets using local light absorption / Y. Liu, J. K. Boyles, J. Genzer,
M. D. Dickey // Soft Matter. - 2012. - V. 8, № 6. - P. 1764-1769.

279. Huang, G. S. Assembly and self-assembly of nanomembrane materials-from 2D to 3D / G. S. Huang, Y. F. Mei // Small. – 2018. – V. 14,  $N_{2}$  14. – 1703665.

280. Bolaños Quiñones, V. A. Origami biosystems: 3D assembly methods for biomedical applications /
V. A. Bolaños Quiñones, H. Zhu, A. A. Solovev, Y. Mei, D. H. Gracias // Advanced Biosystems. – 2018.
– V. 2, № 12. – 1800230.

281. Jager, E. W. H. Microfabricating conjugated polymer actuators / E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganas // Science. – 2000. – V. 290, № 5496. – P. 1540-1545.

282. Xu, B. R. Stimuli-responsive and on-chip nanomembrane micro-rolls for enhanced macroscopic visual hydrogen detection / B. R. Xu, Z. Tian, J. Wang, H. Han, T. Lee, Y. F. Mei // Science Advances. -2018. - V. 4, No 4. - 8203.

283. Wan, G. Dynamic curvature control of rolled-up metal nanomembranes activated by magnesium / G. Wan, A. A. Solovev, G. S. Huang, M. F. Maitz, N. Huang, Y. F. Mei // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, № 26. – P. 12983-12987.

284. Xu, W. Ultrathin thermoresponsive self-folding 3D graphene / W. Xu, Z. Qin, C.-T. Chen, H. R. Kwag, Q. Ma, A. Sarkar, M. J. Buehler, D. H. Gracias // Science Advances. – 2017. – V. 3, № 10. – 1701084.

285. Zhou, C. Template-free large-scale synthesis of  $g-C_3N_4$  microtubes for enhanced visible lightdriven photocatalytic H<sub>2</sub> production / C. Zhou, R. Shi, L. Shang, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang // Nano Research. – 2018. – V. 11, No 6. – P. 3462-3468.

286. Streubel, R. Magnetic microstructure of rolled-up single-layer ferromagnetic nanomembranes / R.
Streubel, J. Lee, D. Makarov, M. Y. Im, D. Karnaushenko, L. Han, R. Schäfer, P. Fischer, S. K. Kim,
O. G. Schmidt // Advanced Materials. – 2014. – V. 26, № 2. – P. 316-323.

287. Rharma, R. Large-area rolled-up nanomembrane capacitor arrays for electrostatic energy storage /
R. Rharma, C. C. B. Bufon, D. Grimm, R. Sommer, A. Wollatz, J. Schadewald, D. J. Thurmer, P. F. Siles, M. Bauer, O. G. Schmidt // Advanced Energy Materials. – 2014. – V. 4, № 9. – 1301631.

288. Grimm, D. Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications / D. Grimm, C. C. Bof Bufon, C. Deneke, P. Atkinson, D. J. Thurmer, F. Schäffel, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, O. G. Schmidt // Nano Letters. – 2013. – V. 13, № 1. – P. 213-218.

289. Huang, W. On-chip inductors with self-rolled-up  $SiN_x$  nanomembrane tubes: A novel design platform for extreme miniaturization / W. Huang, X. Yu, P. Froeter, R. Xu, P. Ferreira, X. Li // Nano Letters. – 2012. – V. 12, No 12. – P. 6283-6288.

290. Solovev, A. A. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles / A. A. Solovev, Y. Mei, E. B. Ureña, G. Huang, O. G. Schmidt // Small. – 2009. – V. 5, № 14. – P. 1688-1692.

291. Naeem, S. Tubular catalytic micromotors in transition from unidirectional bubble sequences to more complex bidirectional motion / S. Naeem, F. Naeem, M. Manjare, F. Liao, V. A. Bolaños Quiñones, G. S. Huang, Y. Li, J. Zhang, A. A. Solovev, Y. F. Mei // Applied Physics Letters. – 2019. – V. 114,  $N_{2}$  3. – 033701.

292. Ning, H. P. Geometry design, principles and assembly of micromotors / H. P. Ning, Y. Zhang, H. Zhu, A. Ingham, G. S. Huang, Y. F. Mei, A. A. Solovev // Micromachines. – 2018. – V. 9, № 2. – 75.

293. Solovev, A. A. Catalytic microstrider at the air-liquid interface / A. A. Solovev, Y. Mei, O. G. Schmidt // Advanced Materials. – 2010. – V. 22, № 39. – P. 4340-4344.

294. Wang, J. Optical microcavities with tubular geometry: Properties and applications / J. Wang, T. Zhan, G. Huang, P. K. Chu, Y. Mei // Laser and Photonics Reviews. – 2014. – V. 8, № 4. – P. 521-547.
295. Huang, G. Electromagnetic wave propagation in a rolled-up tubular microcavity / G. Huang, Y. Mei // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – V. 5, № 11. – P. 2758-2770.

296. Tian, Z. Selected and enhanced single whispering-gallery mode emission from a mesostructured nanomembrane microcavity / Z. Tian, S. Li, S. Kiravittaya, B. Xu, S. Tang, H. Zhen, W. Lu, Y. Mei // Nano Letters. – 2018. – V. 18, № 12. – P. 8035-8040.

297. Wu, X. Infrared tubular microcavity based on rolled-up GeSn/Ge nanomembranes / X. Wu, Z. Tian,
H. Cong, Y. Wang, R. Edy, G. Huang, Z. Di, C. Xue, Y. Mei // Nanotechnology. – 2018. – V. 29, № 42.
– 42lt02.

298. Luchnikov, V. Self-rolled polymer tubes: Novel tools for microfluidics, microbiology, and drugdelivery systems / V. Luchnikov, L. Lonov, M. Stamm // Macromolecular Rapid Communications. – 2011. – V. 32, № 24. – P. 1943-1952.

299. Luchnikov, V. A. Self-rolling of thin polymer films: A new approach for 3D microfabrication, encapsulation of catalytic nanoparticles and programmed release of therapeutic macromolecules / V. A. Luchnikov // Actualite Chimique. – 2018. № 426. – P. 25-32.

300. Soler, L. Self-propelled micromotors for cleaning polluted water / L. Soler, V. Magdanz, V. M. Fomin, S. Sanchez, O. G. Schmidt // ACS Nano. – 2013. – V. 7, № 11. – P. 9611-9620.

301. Solovev, A. A. Magnetic control of tubular catalytic microbots for the transport, assembly, and delivery of micro-objects / A. A. Solovev, S. Sanchez, M. Pumera, Y. F. Mei, O. C. Schmidt // Advanced Functional Materials. -2010. - V. 20, No 15. - P. 2430-2435.

302. Vogl, U. Light confinement by a cylindrical metallic waveguide in a dense buffer-gas environment / U. Vogl, A. Saß, F. Vewinger, M. Weitz, A. Solovev, Y. Mei, O. G. Schmidt // Physical Review A. – 2011. – V. 83,  $N_{2}$  5. – 053403.

303. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М. : Химия, 1974. – 339 с.

304. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Часть 2. / М. Е. Позин – Изд. 4-е. – Л. : Химия, 1974. – 768 с.

305. Chang, I. New perspectives of NMR in ultrahigh static magnetic field gradients / I. Chang, F. Fujara,
B. Geil, G. Hinze, H. Sillescu, A. Tölle // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – V. 172-174. – P. 674-681.

306. Iovu, M. S. Spectroscopic studies of bulk As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn / M. S. Iovu, S. D. Shutov, A. M. Andriesh, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, D. Furniss, A. B. Seddon, M. Popescu // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. -2001. - V. 3,  $N_{2} 2. - P.$  443-454.

307. Gulina, L. Micro- and nanotubules of  $As_2S_3$  and  $AgAsS_2$  synthesized in "soft" chemistry conditions / L. Gulina, V. Tolstoy // State-of-the-art trends of scientific researches of artificial and natural nanoobjects / ed. by O. F. Vyvenko. – Saint-Petersburg : Saint-Petersburg State University, 2011. – P. 91.

308. Bricker, O. Some stability relations in the system  $Mn-O_2-H_2O$  at 25° and one atmosphere total pressure / O. Bricker // American Mineralogist. – 1965. – V. 50, No 9. – P. 1296-1354.

309. Jacobsen, F. Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution / F. Jacobsen, J. Holcman, K. Sehested // International Journal of Chemical Kinetics. – 1998. – V. 30, № 3. – P. 207-214.

310. Luo, J. Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites / J. Luo, S. L. Suib // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101, № 49. – P. 10403-10413.

311. Hu, C. C. Tafel and electron paramagnetic resonance studies of the anodic deposition of hydrous manganese oxides with the presence of acetate ions / C. C. Hu, P. Y. Chuang, Y. T. Wu // Journal of the Electrochemical Society. -2005. - V. 152, No 11. - P. 723-729.

312. Puigdomenech, I. HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) - MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа : www.kemi.se/che/medusa, свободный. – Загл. с экрана.

313. Naidja, A. Formation of protein-birnessite complex: XRD, FTIR, and AFM analysis / A. Naidja,
C. Liu, P. M. Huang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 251, № 1. – P. 46-56.

314. Feng, Q. Hydrothermal soft chemical reaction for formation of sandwich layered manganese oxide / Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa, N. Yamasaki // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11, № 9. – P. 2444-2450.

315. Zhao, W. Fourier transform infrared spectroscopy study of acid birnessites before and after Pb2+ adsorption / W. Zhao, F. Liu, X. Feng, W. Tan, G. Qiu, X. Chen // Clay Minerals. – 2012. – V. 47, № 2. – P. 191-204.

316. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. / K. Nakamoto – Ed. 6th. – New York : Wiley, 2008. – 432 p.

317. Nakayama, M. Electrochemical synthesis of layered manganese oxides intercalated with tetraalkylammonium ions / M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira, K. Ogura // Langmuir. – 2005. – V. 21, № 1. – P. 354-359.

318. Nesbitt, H. W. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of  $MnO_2$  precipitation / H. W. Nesbitt, D. Banerjee // American Mineralogist. – 1998. – V. 83, No 3-4. – P. 305-315.

319. Christensen, H. Hydrogen bonds of gamma-FeOOH / H. Christensen, A. N. Christensen // Acta Chemica Scandinavica, Series A. – 1978. – V. 32. – P. 87-88.

320. Coker, V. S. Time-resolved synchrotron powder X-ray diffraction study of magnetite formation by the Fe(III)-reducing bacterium Geobacter sulfurreducens / V. S. Coker, A. M. T. Bell, C. I. Pearce, R. A. D. Patrick, G. van der Laan, J. R. Lloyd // American Mineralogist. – 2008. – V. 93, № 4. – P. 540-547.

321. Шилова, О. А. Синтез магнитных нанопорошков окида железа - магнетита и маггемита / О. А. Шилова, А. М. Николаев, А. С. Коваленко, А. А. Синельников, Г. П. Копица, А. Е. Баранчиков // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 398-402.

322. Biesinger, M. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257, № 7. – P. 2717-2730.

323. Anderson, J. F. Epitaxially grown Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: an XPS study / J. F. Anderson, M. Kuhn, U. Diebold // Surface Science Spectra. – 1996. – V. 4,  $N_{2}$  3. – P. 266-272.

324. Yamashita, T. Analysis of XPS spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in oxide materials / T. Yamashita, P. Hayes // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254, No 8. – P. 2441-2449.

325. Moulder, J. F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy /J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. – Minnesota, USA : Physical Electronics, Inc., 1995. – 252 p.

326. Thermo Scientific Data System for XPS [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://xpssimplified.com/periodictable.php (дата обращения: 09.08.2020).

327. Kumar, S. Mossbauer studies on the precipitates of  $Fe(OH)_3$  and  $KFeIII[FeII(CN)_6] / S.$  Kumar, K. Maiti, S. Bhattacharya, D. Banerjee, K. G. Das, R. Bhattacharya // Physica Status Solidi (A). – 1994. – V. 144, No 1. – P. 27-30.

328. Au-Yeung, S. C. F. The preparation and characterization of iron trihydroxide, Fe(OH)<sub>3</sub> / S. C. F. Au-Yeung, D. R. Eaton, T. Birchall, G. Dénès, J. E. Greedan, C. Hallett, K. Ruebenbauer // Canadian Journal of Chemistry. – 1985. – V. 63, № 12. – P. 3378-3385.

329. Mallakpour, S. Design and preparation of poly(vinyl alcohol) flexible nanocomposite films containing silica nanoparticles with citric acid and ascorbhc acid linkages as a novel nanofiller through a green route / S. Mallakpour, M. Naghdi // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. -2016. - V. 21, No 1. - P. 29-43.

330. Mallakpour, S. Evaluation of nanostructure, optical absorption, and thermal behavior of poly(vinyl alcohol)/poly (N -vinyl-2-pyrrolidone) based nanocomposite films containing coated SiO<sub>2</sub> nanoparticles with citric acid and 1 (+)-ascorbic acid / S. Mallakpour, M. Naghdi // Polymer Composites. – 2018. – V. 39, No 6. – P. 2012-2018.

331. Hsieh, Y. H. P. Valence state of iron in the presence of ascorbic acid and ethylenediaminetetraacetic acid / Y. H. P. Hsieh, Y. P. Hsieh // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1997. – V. 45, № 4. – P. 1126-1129.

332. Xu, J. Kinetics and mechanism of the reaction of aqueous iron (III) with ascorbic acid / J. Xu, R.
B. Jordan // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29, № 21. – P. 4180-4184.

333. Ortega-Castro, J. High- and low-spin Fe(III) complexes of various AGE inhibitors / J. Ortega-Castro, J. Frau, R. Casasnovas, D. Fernández, J. Donoso, F. Muñoz // Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V. 116, № 11. – P. 2961-2971.

334. Tolstoy, V. P. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. / V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky. – New Jersey : Wiley-Interscience, 2003. – 676 p.

335. Kudryavtseva, V. Atmospheric pressure plasma assisted immobilization of hyaluronic acid on tissue engineering PLA-based scaffolds and its effect on primary human macrophages / V. Kudryavtseva, K. Stankevich, A. Gudima, E. Kibler, Y. Zhukov, E. Bolbasov, A. Malashicheva, M. Zhuravlev, V. Riabov, T. Liu, V. Filimonov, G. Remnev, H. Klüter, J. Kzhyshkowska, S. Tverdokhlebov // Materials and Design. – 2017. – V. 127. – P. 261-271.

336. Turkez, H. The role of ascorbic acid on titanium dioxide-induced genetic damage assessed by the comet assay and cytogenetic tests / H. Turkez // Experimental and Toxicologic Pathology. -2011. - V. 63, No 5. - P. 453-457.

337. Lee, S. Y. Adsorption and cation-exchange behavior of zinc sulfide on mesoporous  $TiO_2$  film and its applications to solar cells / S. Y. Lee, S. M. Yoo, H. J. Lee // Langmuir. – 2020. – V. 36, No 15. – P. 4144-4152.

338. Turing, A. M. The chemical basis of morphogenesis / A. M. Turing // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. – 1952. – V. 237, № 641. – P. 37-72.

339. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995-1008.

340. Cheetham, A. K. A powder neutron diffraction study of lanthanum and cerium trifluorides / A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, H. Fuess, A. F. Wright // Acta Crystallographica Section B. – 1976. – V. 32,  $N_{2}$  1. – P. 94-97.

341. Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. Sing. – Ed. 2nd. – London: Academic Press, 1982. – 304 p.

342. Amano, O. Solubility of lanthanide fluorides in nitric acid solution in the dissolution process of FLUOREX reprocessing system / O. Amano, A. Sasahira, Y. Kani, K. Hoshino, M. Aoi, F. Kawamura // Journal of Nuclear Science and Technology. -2004. - V. 41, No 1. - P. 55-60.

343. Qiu, T. Solubility of rare earth fluorides in nitric acid / T. Qiu, J. Peng, S. He, X. Zheng, Y. Liu,
W. Zhou, L. Zhang // He Jishu/Nuclear Techniques. - 2015. - V. 38, № 11. - 110304.

344. Tani, Y. Non-stoichiometric dissolution of lanthanum fluoride (LaF<sub>3</sub>) and its relevance to a process of ion-selective charge separation at the solid - solution interface / Y. Tani, Y. Umezawa, K. Chikama, A. Hemmi, M. Soma // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1994. – V. 378, № 1-2. – P. 205-213. 345. Biesinger, M. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals,

oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart // Applied Surface Science. – 2010. – V. 257, № 3. – P. 887-898.

346. Hastie, J. W. Geometries and entropies of metal trifluorides from infrared spectra: ScF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub> and GdF<sub>3</sub> / J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave // Journal of the Less Common Metals. – 1975. – V. 39, No 2. – P. 309-334.

347. Solomonik, V. G. Ab initio study of scandium fluoride molecules: ScF, ScF<sub>2</sub>, and ScF<sub>3</sub> / V. G. Solomonik, A. A. Mukhanov // Journal of Structural Chemistry. -2012. - V. 53, No 1. - P. 28-34.

348. Solomonik, V. G. Approaching the basis set limit for transition metal compounds with highly polar bonds: A benchmark coupled-cluster study of the ScF<sub>3</sub> and FeF<sub>3</sub> molecular structures and spectra / V. G. Solomonik, J. F. Stanton, J. E. Boggs // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122, No 9. – 094322.

349. Tolstoi, V. P. Surface chemistry of group IIA and IIIB fluorides in air by diffuse reflectance spectroscopy / V. P. Tolstoi, B. S. Zhuchkov, I. V. Murin // Inorganic Materials. – 2000. – V. 36, № 1. – P. 86-87.

350. Федоров, П. П. Ионная проводимость и диэлектрическая релаксация фторида скандия / П.
П. Федоров, В. Трновкова, Г. И. Кочерба, Б. П. Соболев // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 4.
– С. 716-720.

351. Inorganic Crystal Structure Database – ICSD [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа : https://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd, свободный. – Загл. с экрана.

352. Fan, F. R. Facet-selective epitaxial growth of heterogeneous nanostructures of semiconductor and metal: ZnO nanorods on Ag nanocrystals / F. R. Fan, Y. Ding, D. Y. Liu, Z. Q. Tian, Z. L. Wang // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12036-12037.

353. Yu, L. Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage / L. Yu, G. Zhang, S. Li, Z. Xi, D. Guo // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 299, № 1. – P. 184-188.

354. Wyckoff, R. W. G. Crystal Structures / R. W. G. Wyckoff. – Ed. 2<sup>nd</sup>. – New York: John Wiley, 1963. – 588 c.

355. Соболев, Б. П. Полиморфизм и кристаллографические характеристики трифторидов редкоземельных элементов и иттрия / Б. П. Соболев, Л. С. Гарашина, П. П. Федоров, Н. Л. Ткаченко, К. Б. Сейранян // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 4. – С. 751-758.

356. Sobolev, B. P. Phase diagrams of binary systems formed by rare earth trifluorides / B. P. Sobolev,
P. P. Fedorov, A. K. Galkin, V. S. Sidorov, D. D. Ikrami // Growth of Crystals. Volume 13 / ed. by E. I.
Givargizov. – Boston : Springer, 1986. – P. 229-236.

357. Бучинская, И. И. Дифторид свинца и системы с его участием / И. И. Бучинская, П. П. Федоров // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 404-434.

358. Зинченко, А. В. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. / А. В. Зинченко, С. Г. Изотова, А. В. Румянцев, С. А. Симанова, М. Ю. Скрипкин, А. А. Слободов. – СПб. : НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.

359. Jette, E. R. Precision determination of lattice constants / E. R. Jette, F. Foote // The Journal of Chemical Physics. – 1935. – V. 3, № 10. – P. 605-616.

360. Zhang, Q. A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a "magic" reagent? / Q. Zhang, N. Li, J. Goebl, Z. Lu, Y. Yin // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133, № 46. – P. 18931-18939.

361. Lv, W. Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: A review / W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J. H. Dickerson, Z. Wang // Nanoscale. – 2014. – V. 6, № 5. – P. 2531-2547.

362. Chakraborty, I. Novel hexagonal polytypes of silver: Growth, characterization and first-principles calculations / I. Chakraborty, D. Carvalho, S. N. Shirodkar, S. Lahiri, S. Bhattacharyya, R. Banerjee, U. Waghmare, P. Ayyub // Journal of Physics Condensed Matter. – 2011. – V. 23, № 32. – 325401.

363. Djokić, S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes / S. Djokić // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2008. – V. 2008. – 436458.

364. Rozenberg, G. K. High-pressure structural studies of hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. K. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, R. Ahuja // Physical Review B. – 2002. – V. 65, № 6. – P. 641121-641128.

365. Jozwiak, W. K. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres
/ W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz // Applied Catalysis A:
General. – 2007. – V. 326, № 1. – P. 17-27.

366. Pentsak, E. O. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems / E. O. Pentsak,
A. S. Kashin, M. V. Polynski, K. O. Kvashnina, P. Glatzel, V. P. Ananikov // Chemical Science. – 2015.
– V. 6, № 6. – P. 3302-3313.

367. Huang, T. Anisotropic exclusion effect between photocatalytic Ag/AgCl Janus particles and passive beads in a dense colloidal matrix / T. Huang, S. Gobeil, X. Wang, V. Misko, F. Nori, W. De Malsche, J. Fassbender, D. Makarov, G. Cuniberti, L. Baraban // Langmuir. – 2020. – V. 36, № 25. – P. 7091-7099. 368. Власов, А. И. Электронная микроскопия : учебное пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ, 2011. – 168 с.

369. Chekhlov, A. N. Crystal structure of hydrazine hydrochloride / A. N. Chekhlov, I. V. Martynov // Kristallografiya. – 1988. – V. 33. – P. 1010-1011.

370. Saijo, H. Adsorption of cyanine dyes on AgCl crystals studied by XPS / H. Saijo, T. Kitamura, H. Ohtani // Surface Science. – 1986. – V. 177, № 2. – P. 431-443.

371. Sharma, J. XPS studies of the photodecomposition of AgCl / J. Sharma, P. DiBona, D. A. Wiegand // Applications of Surface Science. – 1982. – V. 11-12. – P. 420-424.

372. Pockrand, I. Surface enhanced Raman scattering (SERS): Annealing the silver substrate / I. Pockrand, A. Otto // Solid State Communications. – 1981. – V. 38, № 12. – P. 1159-1163.

373. Roy, D. Evidence for Ag cluster vibrations in enhanced Raman scattering from the Ag/electrolyte interface / D. Roy, T. E. Furtak // Chemical Physics Letters. – 1986. – V. 124, № 4. – P. 299-303.

374. Cardini, G. A density functional study of the SERS spectra of pyridine adsorbed on silver clusters / G. Cardini, M. Muniz-Miranda, M. Pagliai, V. Schettino // Theoretical Chemistry Accounts. – 2007. – V. 117, № 3. – P. 451-458.

375. Morzyk-Ociepa, B. Vibrational spectra of 1-methyluracilate complex with silver(I) and theoretical studies of the 1-MeU anion / B. Morzyk-Ociepa, D. Michalska // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -2003. - V. 59, No 6. - P. 1247-1254.

376. Martina, I. Micro-Raman characterization of silver corrosion products: instrumental set up and reference database / I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreine // e-Preservation Science. -2012. - V. 9. - P. 1-8.

377. Mircescu, N. E. FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine / N. E. Mircescu, M. Oltean,
V. Chis, N. Leopold // Vibrational Spectroscopy. – 2012. – V. 62. – P. 165-171.

378. Decius, J. C. The Infrared absorption of crystalline and liquid hydrazine monochloride and monobromide / J. C. Decius, D. P. Pearson // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – V. 75, № 10. – P. 2436-2439.

379. Patil, K. C. Inorganic hydrazine derivatives: synthesis, properts, and applications. / K. C. Patil, T. M. Rattan. – UK : John Wiley and Sons Ltd, 2014. – 282 c.

380. Johnson, E. A. Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability / E. A. Johnson, J. E. Post // American Mineralogist. – 2006. – V. 91, № 4. – P. 609-618.

381. Su, X. Controllable hydrothermal synthesis of Cu-doped δ-MnO<sub>2</sub> films with different morphologies for energy storage and conversion using supercapacitors / X. Su, L. Yu, G. Cheng, H. Zhang, M. Sun, L. Zhang, J. Zhang // Applied Energy. – 2014. – V. 134. – P. 439-445.

382. Wuamprakhon, P. Effect of intercalants inside birnessite-type manganese oxide nanosheets for sensor applications / P. Wuamprakhon, A. Krittayavathananon, S. Kosasang, N. Ma, T. Maihom, J. Limtrakul, N. Chanlec, P. Kidkhunthod, M. Sawangphruk // Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 59, № 21. – P. 15595-15605.

383. Baron, V. The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite,  $Mn^{2+}(Fe,Mn)_2^{3+}O_4 / V$ . Baron // American Mineralogist. – 1998. – V. 83, No 7-8. – P. 786-793.

384. Jarosch, D. Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite,  $Mn_3O_4 / D$ . Jarosch // Mhneralogy and Petrology. – 1987. – V. 37, No 1. – P. 15-23.

385. Соболев, В. Б. Фазы переменного состава со структурой типа LaF<sub>3</sub> в системах MF<sub>2</sub>-(Y, Ln)F<sub>3</sub>
/ Б. П. Соболев, В. Б. Александров, П. П. Федоров, К. Б. Сейранян, Н. Л. Ткаченко //
Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 1. – С. 96-105.

386. Gulina, L. B. Layers of nanocomposite FeOOH-xH<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> synthesized by ion-colloid layering /
L. B. Gulina, V. P. Tolstoi, K. B. Semishchenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V.
83, № 1. – P. 151-153.

387. Zaikin, A. N. Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system / A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky // Nature. – 1970. – V. 225, № 5232. – P. 535-537.

388. Brune, H. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates / H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, K. Kern // Nature. – 1994. – V. 369, № 6480. – P. 469-471.

389. Imai, H. Self-organized formation of hierarchical structures / H. Imai // Topics in Current Chemistry. – 2006. – V. 270. – P. 43-72.

390. Wang, J. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties / J. Wang, J. Sun, Q. Sun, Q. Chen // Materials Research Bulletin. – 2003. – V. 38, № 7. – P. 1113-1118.

391. Esmaeilpour, M. One-pot synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles using 1,4dihydroxyanthraquinone–copper(II) supported on superparamagnetic  $Fe_3O_4@SiO_2$  magnetic porous nanospheres as a recyclable catalyst / M. Esmaeilpour, J. Javidi, S. Zahmatkesh // Applied Organometallic Chemistry. – 2016. – V. 30, No 11. – P. 897-904.

392. Lee, J. Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts / J. Lee, Y. Lee, J. K. Youn, H. B. Na, T. Yu, H. Kim, S. M. Lee, Y. M. Koo, J. H. Kwak, H. G. Park, H. N. Chang, M. Hwang, J. G. Park, J. Kim, T. Hyeon // Small. – 2008. – V. 4, No 1. – P. 143-152.

393. Abbas, M. Efficient one-pot sonochemical synthesis of thickness-controlled silica-coated superparamagnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) nanospheres / M. Abbas, M. O. Abdel-Hamed, J. Chen // Applied Physics A. -2017. - V. 123, No 12. -775.

394. Faaliyan, K. Magnetite-silica nanoparticles with core-shell structure: single-step synthesis, characterization and magnetic behavior / K. Faaliyan, H. Abdoos, E. Borhani, S. S. S. Afghahi // Journal of Sol-Gel Science and Technology. -2018. - V. 88, No 3. - P. 609-617.

395. Dwight, K. Magnetic properties of  $Mn_3O_4$  and the canted spin problem / K. Dwight, N. Menyuk // Physical Review. – 1960. – V. 119, No 5. – P. 1470-1479.

396. Bigiani, L. High magnetic coercivity in nanostructured Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films obtained by chemical vapor deposition / L. Bigiani, M. Hassan, D. Peddis, C. Maccato, G. Varvaro, C. Sada, E. Bontempi, S. Martí-Sánchez, J. Arbiol, D. Barreca // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 2, № 3. – P. 1704-1712.

397. Ozkaya, T. A novel synthetic route to Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic evaluation / T.
Ozkaya, A. Baykal, H. Kavas, Y. Köseoğlu, M. S. Toprak // Physica B: Condensed Matter. – 2008. – V.
403, № 19-20. – P. 3760-3764.

398. Huber, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles / D. L. Huber // Small. – 2005. – V. 1, № 5. – P. 482-501.

399. Rosická, D. Assessment of influence of magnetic forces on aggregation of zero-valent iron nanoparticles / D. Rosická, J. Šembera // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6, № 1. – P. 1-6.

400. Yang, X. Synthesis and characterization of an IrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in acidic water electrolysis / X. Yang, Y. Li, L. Deng, W. Li, Z. Ren, M. Yang, X. Yang, Y. Zhu // RSC Advances. – 2017. – V. 7, № 33. – P. 20252-20258.

401. Quaino, P. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses / P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, W. Schmickler // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2014. – V. 5. – P. 846-854.

402. Lu, C. T. Reduction of the electrode overpotential of the oxygen evolution reaction by electrode surface modification / C. T. Lu, Y. W. Chiu, M. J. Li, K. L. Hsueh, J. S. Hung // International Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 2017. – 7494571.

403. Shinagawa, T. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion / T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – 13801.

404. Qin, M. Role of exposed facets and surface OH groups in the Fenton-like reactivity of lepidocrocite catalyst / M. Qin, B. Lu, S. Feng, Z. Zhen, R. Chen, H. Liu // Chemosphere. – 2019. – V. 2019. – P. 286-293.

405. Solovev, A. A. Self-propelled nanotools / A. A. Solovev, W. Xi, D. H. Gracias, S. M. Harazim, C. Deneke, S. Sanchez, O. G. Schmidt // ACS Nano. – 2012. – V. 6, № 2. – P. 1751-1756.

406. Wang, H. Beyond platinum: bubble-propelled micromotors based on Ag and MnO<sub>2</sub> catalysts / H. Wang, G. Zhao, M. Pumera // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136, № 7. – P. 2719-2722.

407. Zhang, G. FeOOH-catalyzed heterogeneous electro-Fenton system upon anthraquinone@graphene nanohybrid cathode in a divided electrolytic cell: catholyte-regulated catalytic oxidation performance and mechanism / G. Zhang, Y. Zhou, F. Yang // Journal of the Electrochemical Society. -2015. - V. 162,  $N_{0}$  6. - P. 357-365.

408. Aronson, B. J. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of magnesium birnessite and zinc chalcophanite prepared by a low-temperature route / B. J. Aronson, A. K. Kinser, S. Passerini, W. H. Smyrl, A. Stein // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11, № 4. – P. 949-957.

409. Wang, J. Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations / J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu, J. Yu // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 122. – P. 100434-100442.

410. Bai, Y. H. Choline biosensors based on a bi-electrocatalythc property of  $MnO_2$  nanoparticles modified electrodes to  $H_2O_2$  / Y. H. Bai, Y. Du, J. J. Xu, H. Y. Chen // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9, No 10. – P. 2611-2616.

411. Xu, B. A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO<sub>2</sub>-modified vertically aligned multiwalled carbon nanotubes / B. Xu, M. L. Ye, Y. X. Yu, W. D. Zhang // Analytica Chimica Acta. – 2010. – V. 674, № 1. – P. 20-26.

412. Wang, L. Manganese dioxide based ternary nanocomposite for catalytic reduction and nonenzymatic sensing of hydrogen peroxide / L. Wang, M. Deng, G. Ding, S. Chen, F. Xu // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 114. – P. 416-423.

413. Kuklo, L. I.  $Fe_{0.5}MnO_x \cdot nH_2O$  nanolayers synthesized via successive ionic layer deposition and their use in voltammetric nonenzymatic determination of hydrogen peroxide / L. I. Kuklo, S. I. Belyaninova, S. S. Ermakov, V. P. Tolstoy // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11, No 3-4. – P. 137-143.

414. Shu, Y. Ultrasensitive electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in living cells based on ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets / Y. Shu, J. Xu, J. Chen, Q. Xu, X. Xiao, D. Jin, H. Pang, X. Hu // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2017. – V. 252. – P. 72-78.

415. Rani, K. K. Simple preparation of birnessite-type  $MnO_2$  nanoflakes with multi-walled carbon nanotubes for the sensitive detection of hydrogen peroxide / K. K. Rani, R. Devasenathipathy, S. F. Wang, C. Yang // Ionics. – 2017. – V. 23, No 11. – P. 3219-3226.

416. Ahuja, P. MnO<sub>x</sub>/C nanocomporite: An insight on high-performance supercapacitor and nonenzymatic hydrogen peroxide detection / P. Ahuja, S. Kumar Ujjain, R. Kanojia // Applied Surface Science. – 2017. – V. 404. – P. 197-205.

417. Revathi, C. Electro catalytic properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  - MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$  - MnOOH nanoparticles: role of polymorphs on enzyme free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing / C. Revathi, R. T. R. Kumar // Electroanalysis. – 2017. – V. 29, No 5. – P. 1481-1489.

418. Ramachandran, K. MnO<sub>2</sub> nanorods grown NGNF nanocomposites for the application of highly sensitive and selective electrochemical detection of hydrogen peroxide / K. Ramachandran, A. Zahoor, T. Raj Kumar, K. S. Nahm, A. Balasubramani, G. Gnana Kumar // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – V. 46. – P. 19-27.

419. Xu, H. L. Graphene oxide–MnO<sub>2</sub> nanocomposite-modified glassy carbon electrode as an efficient sensor for  $H_2O_2$  / H. L. Xu, W. D. Zhang // Chinese Chemical Letters. – 2017. – V. 28, No 1. – P. 143-148.

420. Begum, H. A novel δ-MnO<sub>2</sub> with carbon nanotubes n`nocomposite as an enzyme-free sensor for hydrogen peroxide electrosensing / H. Begum, M. S. Ahmed, S. Jeon // RSC Advances. – 2016. – V. 6,  $N_{2}$  56. – P. 50572-50580.

421. Zhang, J. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes / J. Zhang, X. Li, X. Sun, Y. Li // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, № 25. – P. 12544-12548.

422. Lu, Y. Fabrication of flower-like silver nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering / Y. Lu, C. Y. Zhang, D. J. Zhang, R. Hao, Y. W. Hao, Y. Q. Liu // Chinese Chemical Letters. – 2016. – V. 27, № 5. – P. 689-692.

423. Xu, M. Hierarchical Ag mesostructures for single particle SERS substrate / M. Xu, Y. Zhang // Applied Surface Science. – 2017. – V. 393. – P. 197-203.

424. Sharma, H. S. S. Fabrication of SERS substrate for the detection of rhodamine 6G, glyphosate, melamine and salicylic acid / H. S. S. Sharma, E. Carmichael, D. McCall // Vibrational Spectroscopy. – 2016. – V. 83. – P. 159-169.

425. Zhang, C. Novel synthesis of hierarchical flower-like silver assemblies with assistance of natural organic acids for surface-enhanced Raman spectroscopy / C. Zhang, R. Hao, B. Zhao, Y. Fu, Y. Hao, Y. Liu // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52, № 19. – P. 11391-11401.

426. Carnall, W. T. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>
/ W. T. Carnall, G. L. Gnodman, K. Rajnak, R. S. Rana // The Journal of Chemical Physics. – 1989. –
V. 90, № 7. – P. 3443-3457.

427. Chang, N. C. Fluorescence and stimulated emission from trivalent europium in yttrium oxide / N.
C. Chang // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34, № 12. – P. 3500-3504.

428. Kolesnikov, I. E. Eu<sup>3+</sup> concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles / I. E. Kolesnikov, D. V. Tolstikova, A. V. Kurochkin, A. A. Manshina, M. D. Mikhailov // Optical Materials. – 2014. – V. 37, № C. – P. 306-310.

429. Bross, A. M. Dipicolinate sensitization of europium luminescence in dispersible 5%Eu:LaF<sub>3</sub> nanoparticles / A. M. Bross, P. S. May, F. C. J. M. Van Veggel, M. T. Berry // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114, № 35. – P. 14740-14747.

430. Oomen, E. W. J. L. Europium (III) in oxide glasses. Dependence of the emission spectrum upon glass composition / E. W. J. L. Oomen, A. M. A. van Dongen // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1989. – V. 111, № 2-3. – P. 205-213.

431. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751-767.

432. Denecke, M. A. NMR and XAS study on doped LaF<sub>3</sub> / M. A. Denecke, W. Gunßer, A. V. Privalov,
I. V. Murin // Solid State Ionics. – 1992. – V. 52, № 4. – P. 327-331.

433. Callaghan, P. T. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. / P. T. Callaghan – Oxford
: Clarendon Press, 1991. – 492 p.

434. Wang, F. Probing the mechanism of fluoride-ion conduction in LaF<sub>3</sub> and strontium-doped LaF<sub>3</sub> with high-resolution 19F MAS NMR / F. Wang, C. P. Grey // Chemistry of Materials. – 1997. – V. 9,  $N_{2}$  5. – P. 1068-1070.

435. Сорокин, Н. И. Суперионная фторидная керамика RF<sub>3</sub> и R<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>F<sub>2,95</sub> (R=La, Ce, Pr, Nd), полученная горячим прессованием / Н. И. Сорокин, А. Н. Смирнов, П. П. Федоров, Б. П. Соболев // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 641-644.

436. Мурин, И.В. Электрические свойства PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> твердых растворов/ И. В. Мурин, С. В. Чернов // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 168-169.

437. Trnovcová, V. Fast ionic conductivity of PbF<sub>2</sub>:MF<sub>2</sub> (M=Mg, Ba, Cd) and PbF<sub>2</sub>:ScF<sub>3</sub> single crystals and composites / V. Trnovcová, P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, V. Šmatko, F. Hanic // Solid State Ionics. – 1999. – V. 119, № 1–4. – P. 181-189.

438. Sinitsyn, V. V. Transport properties of LaF<sub>3</sub> fast ionic conductor studied by field gradient NMR and impedance spectroscopy / V. V. Sinitsyn, O. Lips, A. F. Privalov, F. Fujara, I. V. Murin // Journal of Physics and Chemistry of Solids. -2003. - V. 64, No 7. - P. 1201-1205.

439. Greve, B. K. Pronounced negative thermal expansion from a simple structure: cubic  $ScF_3$  / B. K. Greve, K. L. Martin, P. L. Lee, P. J. Chupas, K. W. Chapman, A. P. Wilkinson // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132, No 44. – P. 15496-15498.

440. Hu, L. New insights into the negative thermal expansion: direct experimental evidence for the "guitar-string" effect in cubic  $ScF_3 / L$ . Hu, J. Chen, A. Sanson, H. Wu, C. Guglieri Rodriguez, L. Olivi, Y. Ren, L. Fan, J. Deng, X. Xing // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – V. 138, No 27. – P. 8320-8323.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## (справочное)

## Адреса дополнительных видео- и иллюстративных материалов, размещенных в сети Интернет

В некоторых случаях для просмотра содержимого необходим полнотекстовый доступ к базам данных журналов ACS, Elsevier, Wiley.

1. Видео, демонстрирующее процесс трансформации плёнки Fe(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O в микротубулярные структуры

Адрес: <u>https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.201800182</u> Скачивание: <u>ejic201800182-sup-0002-SupMat.mpg</u>

2. Видео, демонстрирующее процесс трансформации плёнки LaF<sub>3</sub> в микротубулярные структуры

Адрес: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113915002675</u> Скачивание:

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113915002675#upi0005

3. Видеозапись процесса трансформации плёнки бирнессита в микротубулярные структуры

Адрес: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la501204k</u>

Скачивание: <u>https://ndownloader.figstatic.com/collections/2323663/versions/1</u>

 4.
 Видеозапись движения микротрубок FeOOH и Ag/FeOOH в растворе H2O2

 Адрес статьи <a href="https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c02258">https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c02258</a>

 Видео
 1

 https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsomega.0c02258/suppl\_file/ao0c02258\_si\_002.avi
 2

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsomega.0c02258/suppl\_file/ao0c02258\_si\_003.avi



**Рисунок А1.** Обложка номера журнала Nanotoday (Impact Factor 16.907)

February 2018, Volume 18 https://www.sciencedirect.com/journal/nano-today/vol/18/suppl/C



**Рисунок A2.** Обложка номера журнала CrystEngComm (Impact Factor 3.117) 28 May 2018, Issue 20 <u>https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ce/c8ce90073f</u>



Рисунок А3. Обложка номера журнала NanoToday (Impact Factor 16.907)

April 2019, Volume 25 <u>https://www.sciencedirect.com/journal/nano-today/vol/25/suppl/C</u> https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013219301628?via%3Dihub



**Рисунок A4.** Обложка номера журнала ACS Omega (Impact Factor 2.87) June 30, 2020, Volume 5, Issue 25 <u>https://pubs.acs.org/toc/acsodf/5/25</u>

313