

На правах рукописи



Гулина Лариса Борисовна

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

1.4.15. Химия твёрдого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный консультант            Доктор химических наук, старший научный сотрудник  
**Толстой Валерий Павлович**

Официальные оппоненты: **Шилова Ольга Алексеевна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, главный научный сотрудник  
**Федоров Павел Павлович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», главный научный сотрудник  
**Михайлов Михаил Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», главный научный сотрудник

Ведущая организация            Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук**

Защита состоится 28 июня 2022 года в 15:45 на заседании диссертационного совета 24.2.383.03 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/4260>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. (812) 494-93-75, факс: (812) 712-77-91, e-mail: [dissowet@technolog.edu.ru](mailto:dissowet@technolog.edu.ru).

Автореферат разослан 23 марта 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Малков Анатолий Алексеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Хорошо известно, что из-за особенностей морфологии, а именно выраженной анизотропии упорядочения, материалы с низкой мерностью (1D и 2D) демонстрируют уникальные оптические, химические и физические свойства. Материалы на основе 3D нано- и микроструктур, такие как нано- и микротрубки, также обладают свойствами, обусловленными их морфологией, и могут служить в качестве контейнеров для защиты, хранения и транспортировки активных веществ, выступать самостоятельными элементами электромеханических систем, являться основой для создания новых материалов с прогнозируемыми свойствами. Градиентные нано- и микроструктуры обеспечивают более широкий спектр функциональных свойств по сравнению с гомогенными материалами, поскольку анизотропия характеристик способствует расширению диапазона их функционала. Важно, что такие материалы обладают уникальными способностями к самосборке или трансформации при создании сложных иерархических суперструктур [1].

Примером подобных материалов могут служить бислойные плёнки, способные образовывать тубулярные структуры с морфологией свитков, природным аналогом которых являются алюмосиликаты. В лаборатории удаётся осуществить получение гидросиликатов с морфологией свитков в условиях гидротермального синтеза, но круг таких материалов ограничен соединениями, обладающими подходящей слоистой кристаллической структурой. Прогресс в развитии технологии сворачивания (rolled-up technology) бислойных плёнок связан с работами чл.-корр. РАН В.Я. Принца, в которых впервые была продемонстрирована возможность получения свитков полупроводников в результате сворачивания напряжённой плёнки InGaAs/GaAs, синтезированной на поверхности «жертвенного» слоя AlAs с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии [2]. Впоследствии для получения микротрубок на основе бислойных гетероструктур использовались различные методы синтеза, и к настоящему моменту времени по технологии сворачивания синтезированы микротрубки различных полупроводниковых, металлических, полимерных и гибридных соединений, которые имеют большие перспективы применения в электронике, микроинженерии, оптике, фотонике, биологии, медицине, умных материалах [3, 4].

В связи с востребованностью таких материалов проблема получения нано- и микроразмерных структур с заданной пространственной морфологией является одной из фундаментальных задач современной препаративной химии твёрдого тела. Особое значение приобретает развитие новых методов синтеза, позволяющих получать нано- и микроструктурированные материалы в условиях «мягкой» химии, при сравнительно простом аппаратном оформлении.

Хорошо известно, что при проведении синтеза на границе раздела фаз реализуется определенный набор условий, способствующий формированию анизотропных нано- и микроструктур. Так, многочисленные методы химического осаждения из газовой фазы используют особенности границы

раздела твёрдое тело-газ для формирования 1D и 2D структур на поверхности твёрдых подложек [5]. Граница раздела твёрдое тело-жидкость позволяет получать наноструктурированные материалы с помощью многочисленных методов осаждения из растворов, в т.ч. на основе реакций диффузии, сорбции и взаимодействия на поверхности [6]. Быстро развиваются методы получения соединений и материалов, основанные на использовании взаимодействия на границе двух несмешивающихся жидкостей. Одним из примеров такого подхода может являться технология, основанная на способе формирования плёнок Ленгмюра на поверхности воды или водного раствора [7].

Очевидно, что изучение процессов на границе раздела фаз для получения нано- и микроструктурированных соединений и материалов является актуальным направлением современной химии и материаловедения.

### **Степень разработанности темы исследования**

Согласно проведенному анализу литературы, синтез на границе раздела фаз с использованием растворов привлекает внимание исследователей с постоянно возрастающей интенсивностью. В 2020 г. по данной тематике было опубликовано почти 8000 работ, при этом около 15% составили статьи, посвященные исследованиям в плёнках Ленгмюра. Детальный анализ тематики 35 тыс. работ, опубликованных с 2016 г. по 2020 г. включительно, показал, что наибольшая их часть описывает особенности реакций на границе раздела жидкость-твёрдое тело. Около трети публикаций относятся к изучению процессов, происходящих на границе раздела двух жидкостей. И только 10% от общего числа работ используют терминологию, характеризующую процессы с участием границы раздела газ-жидкость.

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, должны быть более широко исследованы и использованы для синтеза соединений и получения на их основе новых нано- и микроструктурированных материалов, обладающих уникальными функциональными свойствами.

### **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, с участием 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 характеристика 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 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 окислительно-восстановительных 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 с использованием 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 наноллистов, в том числе с преимущественной ориентацией, а также их упорядоченных массивов. Установлены условия синтеза массивов наноллистов с толщиной 3-30 нм ряда соединений  $H_xMnO_2$ ,  $FeOOH$ ,  $CeO_2$ ,  $LaF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $NdF_3$ ,  $SmF_3$ ,  $EuF_3$ .

2. Определены условия образования микротрубок с морфологией свитков следующих неорганических соединений: сульфидов металлов с общей формулой  $M_xS_y$  [ $M - Zn$  (II),  $Co$  (II),  $Pb$  (II),  $Cu$  (II),  $Cd$  (II),  $Sn$  (II),  $Bi$  (III)] в результате взаимодействия растворов солей соответствующих металлов с газообразным  $H_2S$  и сульфида мышьяка  $As_2S_3$  – в результате разложения тиосоли под действием  $HCl$ ; фторидов металлов с общей формулой  $MF_3$  [ $M - La, Ce, Nd, Sm, Eu$ ] – в результате взаимодействия растворов солей лантаноидов и газообразного  $HF$ ; оксидов и гидроксидов металлов с общей формулой  $M_xO_y \cdot nH_2O$  [ $M - Ti$  (III, IV),  $Mn$  (II-IV),  $Fe$  (II, III),  $Ni$  (II, III),  $Ce$  (IV)] – при взаимодействии растворов солей переходных металлов с газообразными  $NH_3$ ,  $O_3$  и др. в атмосфере воздуха; металлов  $Rh, Pd, Ag$  – в результате взаимодействия растворов солей благородных металлов с газообразным  $N_2H_4$ . 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  $ScF_3$  с кристаллической структурой новой гексагональной полиморфной модификации (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a=7,8163\text{Å}$  и  $c=8,0229\text{Å}$ ), 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  $Sc^{3+}$ , 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  $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$  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  $Fe_2O_3$  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  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 < x \leq 0,16$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$  ( $0 < x \leq 0,1$ ) со структурой тисонита, оксида  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  со структурой гаусманнита и композитов  $\text{LaF}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaF}_3\text{-CdS}$ ,  $\text{Ag/FeOOH}$  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 аппаратном оформлении. Практическая значимость работы обусловлена возможностью применения новых неорганических материалов, полученных с помощью развиваемой методологии, в качестве активных элементов высокочувствительных сенсоров, катализаторов разложения, перекиси водорода в растворе, электрокатализаторов разложения воды, фторионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов для создания нового поколения полностью твердотельных электрохимических устройств, 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 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) [8]. 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 pH растворов, длительности и

режима обработок на состав и морфологию продуктов реакций на границе раздела. Изучаются возможности образования тернарных соединений с участием химических реакций на поверхности растворов смесей солей. Предлагаются новые методические приёмы, позволяющие синтезировать градиентно-функциональные материалы, например, на основе 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, просвечивающей электронной (ПЭМ), сканирующей электронной (СЭМ) и ионной (СИМ) микроскопии. Кристаллическое строение полученных материалов определено с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и электронографии. Химический состав веществ контролировался методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭДРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического анализа (РФЭС), ИК-Фурье спектроскопии. 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 физико-химических 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 Института химии 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 характеристики методами оптической микроскопии. Автором самостоятельно 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 наноллистов 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 с участием химических реакций на границе раздела и свободно лежащей на поверхности раствора.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

В диссертационной работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования, дополняющих друг друга. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью, корреляцией и сопоставлением с данными, полученными другими методами и описанными в научной 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. Среди этих работ 14, в том числе обзор 2020 г., 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 «State-of-

the-art trends of scientific researches of artificial and natural nanoobjects (STRANN-2011)», СПб, 2011; 2nd International Conference «Nanomaterials: Applications and properties», Алушта, 2012; III-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2012», СПб, 2012; V-й Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология», Хилово, 2012; VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 2014; 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-18), СПб, 2014; V International Scientific Conference «STRANN-2016», СПб, 2016; IX и X Международных научных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 2016 и Суздаль, 2018; Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2016), Сан Себастьян, Испания, 2016; 1-м Российском кристаллографическом конгрессе «От конвергенции наук к природоподобным технологиям», Москва, 2016; Научной конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», Москва, 2016; Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель», Москва, 2018; 5-ой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель-2018», СПб, 2018; 14-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела», Черногоровка, 2018; VI International Scientific Conference «STRANN-2018», Moscow, 2018; 16th International School-Conference «Magnetic Resonance and its Applications» (Spinus-2019), СПб, 2019; EMN Meeting on Droplets-2019, Chengdu, КНР 2019; VII Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2020), Москва, 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, РФФИ (№№ 09-03-00892, 12-03-00805-а и 15-03-08045-а) и РФФ (№№ 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность, определены цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

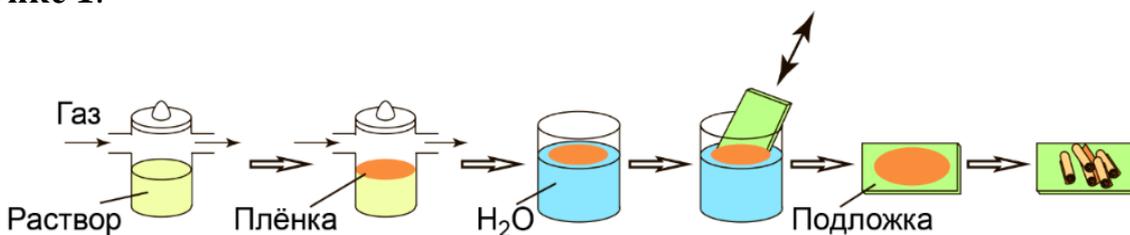
**Глава 1** носит обзорный характер. В ней анализируются предпосылки для изучения процессов образования неорганических соединений с участием химических реакций между компонентами водного раствора и молекулами реагентов в газообразном состоянии на планарной границе раздела фаз. В частности, приведены общие основные представления о строении границы раздела жидкость-газ, рассмотрены модели процессов массопереноса и

протекания химических реакций. Далее сформулированы особенности формирования твёрдых тел в результате кристаллизации в растворе и на границе раздела фаз. Особое внимание уделено особенностям получения микротрубок неорганических, полимерных и гибридных соединений по технологии «сворачивания» планарного слоя: рассмотрены основные маршруты синтеза, приведены примеры соединений с морфологией микросвитков, обозначены перспективы использования микротубулярных материалов.

**Во второй главе** приведены описания экспериментальных методов, разработанных в данной работе для синтеза твердофазных соединений на границе раздела жидкость-газ, методик исследования синтезированных соединений и материалов на их основе, а также сведения о реактивах и материалах, использованных в работе.

Как указано в **параграфе 2.1**, для осуществления синтеза на границе раздела использовались водные растворы солей металлов с концентрациями от 0,001 М до 0,1 М, приготовленные с использованием деионизованной воды. В качестве источников газообразных реагентов служили водные растворы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ . Озон вырабатывался импульсным генератором барьерного типа OZ-1 М.

Синтез труднорастворимых соединений на поверхности водных растворов в результате взаимодействия с газообразными реагентами осуществлялся в стационарном или проточном режиме. В первом случае раствор соли в деионизованной воде помещали в стеклянный или тefлоновый реактор закрытого типа вблизи ёмкости с источником газообразного реагента и оставляли для формирования плёнки на поверхности раствора при реакции с газообразным реагентом. Взаимодействие с  $\text{O}_3$  и, в отдельных случаях, с  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  осуществлялось в кварцевом реакторе проточного типа, в который подавалась смесь воздуха с газообразным реагентом. Длительность обработки, в зависимости от задач синтеза и кинетики формирования плёнки, составляла от 5 секунд до 20 часов. На втором этапе сформированную плёнку твердофазного соединения выдерживали дважды на поверхности дистиллированной воды в течение 20 минут для удаления избытка раствора реагента. Затем осуществляли перенос плёнки на поверхность плоской твёрдой подложки и высушивали на воздухе. При этом плёнки формировали планарные покрытия или трансформировались в микросвитки. Типовая схема синтеза представлена на **Рисунке 1**.



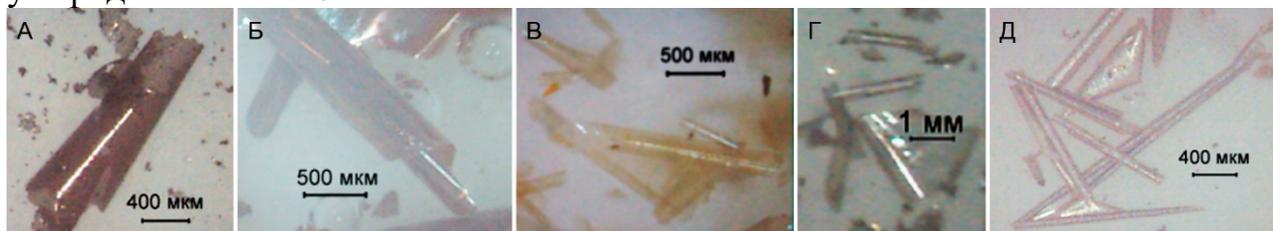
**Рисунок 1** – Схема синтеза соединений с морфологией планарных плёнок и микросвитков с участием химических реакций на границе раздела водный раствор-газообразный реагент

В параграфе 2.2 описаны методики синтеза тернарных соединений, в т.ч. по общей схеме, представленной на **Рисунке 1**, с использованием водного раствора смеси солей. Для получения композитных плёнок на поверхности водных растворов  $\text{LaCl}_3$  в качестве газообразного реагента использовалась смесь, содержащая  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$ . Для синтеза композитов состава  $\text{Ag}/\text{FeOOH}$  плёнка гидроокиси железа, полученная при взаимодействии поверхности раствора  $\text{FeCl}_2$  с газообразным  $\text{NH}_3$  и свободно лежащая на поверхности жидкости, обрабатывалась по методу ионного наслаивания (ИН). Один цикл ИН представлял последовательность обработок нижней поверхности плёнки водными растворами  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  с обязательным удалением избытка реагентов и продуктов реакций на каждом этапе выдерживанием плёнки на поверхности дистиллированной воды.

**Параграф 2.3** посвящен описанию оборудования и методик исследования синтезированных соединений методами ПЭМ, СЭМ, СИМ, ЭДРС, РФЭС, РФА, терморентгенографии, электронографии, термогравиметрии (ТГ), термопрограммируемого восстановления (ТПВ), измерения контактного угла смачивания, удельной поверхности по методу БЭТ, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ЯГР, ЯМР и др.

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты синтеза индивидуальных неорганических соединений на границе раздела водный раствор соли металла-газообразный реагент.

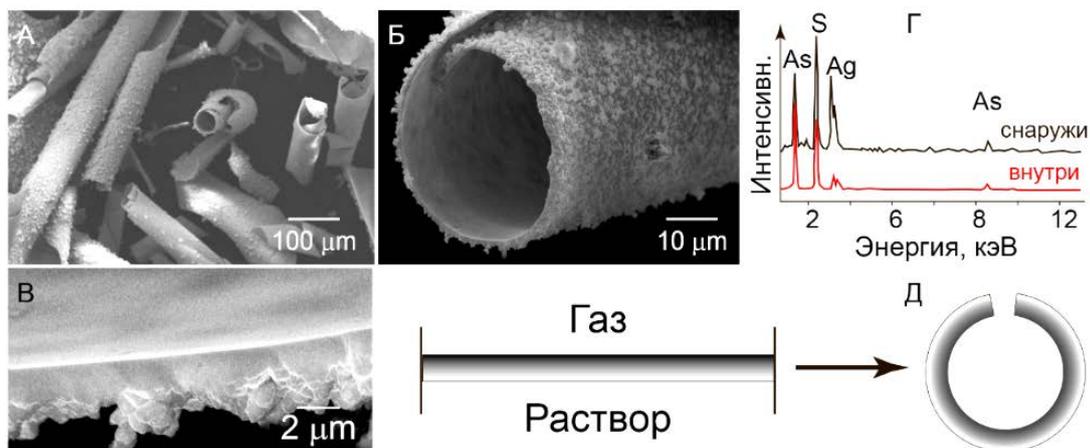
В параграфе 3.1 приведены результаты изучения реакций образования **сульфидов металлов** с общей формулой  $\text{M}_x\text{S}_y$ , где  $\text{M}$  –  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Co}$  (II),  $\text{Pb}$  (II),  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Sn}$  (II),  $\text{Bi}$  (III) на поверхности водных растворов нитратов, ацетатов, хлоридов и фторидов соответствующих металлов в результате взаимодействия с газообразным  $\text{H}_2\text{S}$ . Впервые экспериментально обнаружены условия получения ряда плёнок сульфидов металлов, способных трансформироваться в микросвитки. В тексте параграфа приведены геометрические параметры данных микроструктур (длина, диаметр, толщина стенок), а также условия их получения. На **Рисунке 2** представлены оптические фотографии микротрубок ряда сульфидов металлов.



**Рисунок 2** – Оптические фотографии микротрубок сульфидов металлов:  $\text{CoS}$  (А);  $\text{PbS}$  (Б);  $\text{CdS}$  (В);  $\text{SnS}$  (Г);  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Д)

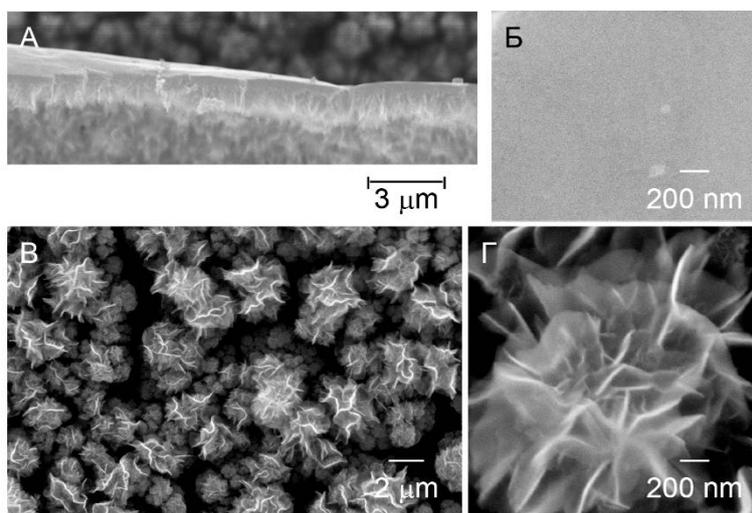
Маршрут синтеза сульфидов металлов с использованием разложения анионов тиосолей был реализован в условиях взаимодействия на границе раздела между поверхностью водного раствора соли  $\text{NaAsS}_2$  и газообразного  $\text{HCl}$ . Если синтезированную плёнку  $\text{As}_2\text{S}_3$  после стадии промывки перенести на поверхность раствора  $\text{AgNO}_3$  и выдержать в течение 20 минут, то после

последующей двойной промывки от избытка раствора соли серебра при высушивании наблюдалась трансформация плёнки в микротрубки диаметром до 80 мкм и длиной до 3 мм (**Рисунок 3**). Стенка трубки толщиной около 2 мкм имела хорошо выраженный градиент морфологии: гладкая внутренняя и хорошо развитая губчатая наружная поверхности.



**Рисунок 3** – Результаты исследования микротрубок  $\text{AgAsS}_2/\text{As}_2\text{S}_3$ : СЭМ изображения (А) – общий вид, (Б) – вид на единичную микротрубку, (В) – вид сбоку на стенку трубки; (Г) – ЭДРС спектры внутренней и внешней поверхностей микротрубки; (Д) – схема сворачивания плёнки

В параграфе 3.2 изложены результаты синтеза оксидов и гидроксидов ряда металлов. Так (п. 3.2.1), продуктом химической реакции между аквакомплексами катионами марганца (II) из раствора его соли и молекулами озона на поверхности раствора является плёнка **оксида марганца**, состоящая из наноллистов толщиной 4-6 нм (**Рисунок 4**) с кристаллической структурой бирнессита.



**Рисунок 4** – СЭМ изображения плёнки оксида марганца: (А) – вид сбоку; (Б) – вид сверху, со стороны газообразного реагента; (В, Г) – изображение поверхности со стороны водного раствора

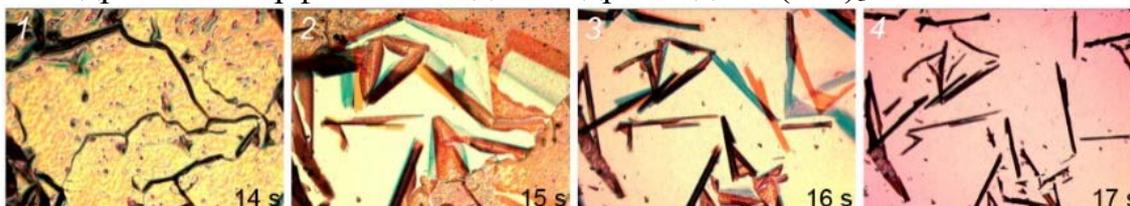
Кристаллическая структура бирнессита позволяет  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , катионам  $\text{Mn}^{n+}$  и молекулам воды оставаться сорбированными в межслоевом пространстве.

Результаты исследования двух поверхностей плёнки методом РФЭС позволили установить, что среднее состояние окисления ионов  $Mn^{n+}$  выше на поверхности плёнки, обращенной к газообразному окислителю, чем на поверхности плёнки, контактирующей с раствором и содержащей гидроксоформы  $Mn^{2+}$ . Более того, по спектрам области  $1s$  электронов кислорода, можно отметить различное соотношение полос, характеризующих компоненты  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  и  $H_2O$ , присутствующие на поверхности плёнки. Установленный градиент состава по толщине синтезированной плёнки  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  может являться одной из причин её трансформации в микросвитки длиной до 1,5-2,0 мм и диаметром около 80-100 мкм в процессе высушивания при температуре 60°C.

**Синтез оксидов и гидроксидов железа (п. 3.2.2)** осуществлялся в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей железа (II, III) с газообразным аммиаком. В частности, приведены результаты синтеза на поверхности водного 0,025 М раствора хлорида железа (II) плёнки  $\gamma$ -FeOOH с кристаллической структурой лепидокрокита, при высушивании трансформирующейся в свитки длиной до 100 мкм и диаметром около 10-15 мкм. В соответствии с данными СЭМ (приведены ниже, на **Рисунке 11 А**) стенки микротрубки образованы нанолитами толщиной до 10 нм.

Если в качестве реагента в жидкой фазе использовать водный раствор смеси солей  $FeCl_2/FeCl_3$  в соотношении 1/1, то при обработке  $NH_3$  на поверхности раствора формируется коричневато-чёрная тонкая плёнка, которая содержит кристаллические наночастицы размером 5-6 нм, заключенные в аморфную матрицу. На основании совокупности результатов СЭМ, ПЭМ, РФА, РФЭС установлено, что состав плёнки отвечает соединениям  $Fe_3O_4/Fe(OH)_3$  с градиентом их распределения по толщине.

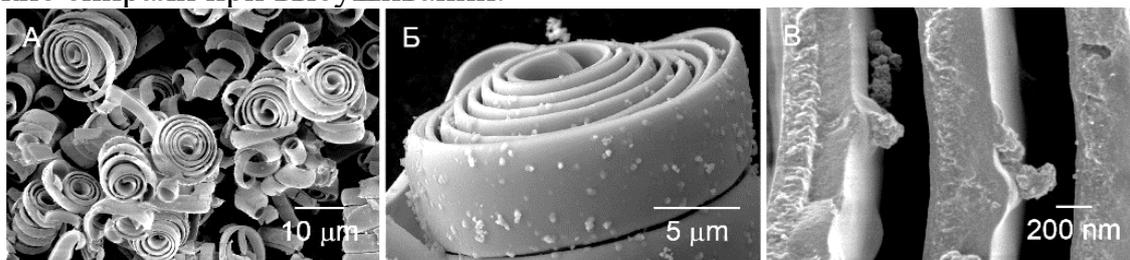
Ряд экспериментов был проведен с использованием раствора  $FeCl_2$  с добавлением аскорбиновой кислоты (АК) в молярном соотношении 2/1. При обработке смешанного раствора  $FeCl_3/FeCl_2/АК$  газообразным  $NH_3$ , на его поверхности образуется прозрачная плёнка, которая при высушивании на воздухе трансформируется в микротрубки (**Рисунок 5**). Исследования микротрубок методами ЭДРС микроанализа, ПЭМ и РФА показали, что синтезированный рентгеноаморфный материал сформирован наночастицами размером 5-6 нм, в состав которых входят только атомы Fe и O. Согласно данным ЯГР спектроскопии, два парамагнитных дублета соответствуют  $Fe^{3+}$  в тонкой плёнке гидрогеля аморфного оксида и гидроксида  $Fe(OH)_3$ .



**Рисунок 5** – Серия последовательных микрофотографий, сделанных при трансформации плёнки  $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$  в микросвитки,  $\Delta t=1c$

Если проводить высушивание плёнки, образовавшейся на поверхности раствора  $FeCl_2/FeCl_3/АК$ , при повышенной до 130°C температуре, наблюдается

разделение образующихся микросвитков диаметром до 20 мкм и длиной до 300 мкм на более короткие, около 5 мкм длиной, фрагменты, напоминающие спирали (**Рисунок 6**). Микроспирали имеют до 10 витков, толщина их стенок составляет около 400 нм, причем можно отметить градиент плотности: внутренняя поверхность стенки более плотная и однородная, а внешняя поверхность имеет глобулярные агломераты размером около 200 нм в диаметре. На основании исследований методами спектроскопии диффузного отражения в ИК-области и РФЭС сделаны выводы о роли АК при формировании градиентной плёнки, а также о действии сил, вызывающих механическое разделение микросвитка на короткие спирали при высушивании.



**Рисунок 6** – СЭМ изображения  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  микроспиралей: (А) – общий вид; (Б) – вид сбоку на единичную микроспираль; (В) – вид сверху на стенку микроспирали

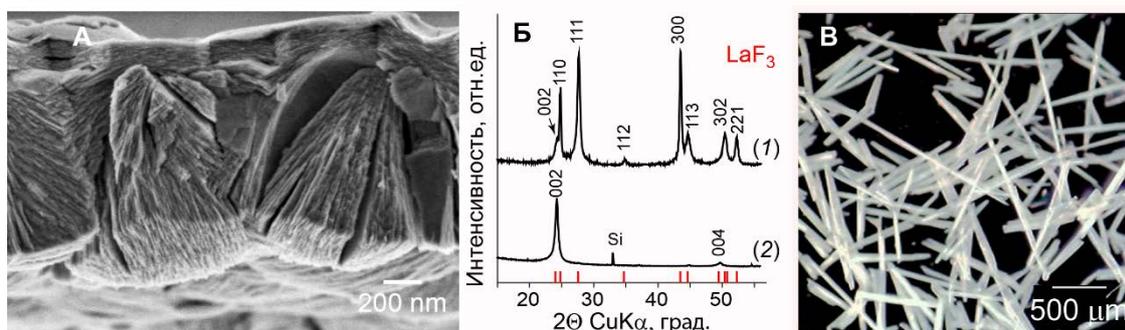
При изучении возможности синтеза гидратированного **диоксида титана (п. 3.2.3)** с участием реакций гидролиза на поверхности водных растворов солей титана (III, IV) были установлены оптимальные условия для формирования планарных покрытий толщиной до 100 нм и микротубулярных структур диоксида титана длиной 100-200 мкм, диаметром около 4 мкм и толщиной стенок 500 нм. Аморфные сразу после синтеза,  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  материалы приобретают кристаллическую структуру анатаза после термообработки на воздухе при температуре 450°C.

В **п. 3.2.4** отмечается, что синтез гидратированных оксидов металлов  $\text{M}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где М – Ti (III, IV), Mn (II-IV), Fe (II, III), Co (II, III), Ni (II, III), Sn (II, IV), La (III), Ce (III, IV) может быть осуществлен в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей соответствующих металлов не только с  $\text{O}_3$  и  $\text{NH}_3$ , но и с другими газообразными реагентами: воздухом ( $\text{O}_2$ ),  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Br}_2$ . В работе приводятся, в частности, результаты синтеза и исследования кристаллической структуры плёнок и микротрубок гидратированных оксидных соединений на основе Co (II, III), Ni (II, III), Ce (IV), сформированных массивами ориентированных наноллистов толщиной менее 20 нм.

В **параграфе 3.3** представлены результаты исследования реакций образования фторидов металлов с участием поверхности водных растворов солей и газообразного фтороводорода.

Большой интерес представляют экспериментальные данные относительно условий образования **фторида лантана**, изложенные в **п. 3.3.1**. При обработке водного раствора  $\text{LaCl}_3$  с концентрацией 0,035-0,050 М в стационарных условиях в течение 40 минут газообразным HF, на его поверхности образуется тонкая прозрачная плёнка, состоящая из массивов наноллистов, основная часть которых

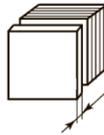
ориентирована перпендикулярно границе раздела раствор-воздух (**Рисунок 7 А**). Как следует из данных СЭМ, толщина нанолистов составляет 7-15 нм, а площадь каждого 0,5-2,5 мкм<sup>2</sup> в зависимости от условий синтеза. Данные РФА подтверждают формирование LaF<sub>3</sub> с кристаллической структурой тисонита (**Рисунок 7 Б**).



**Рисунок 7** – (А) – СЭМ изображение (вид сбоку) плёнки, синтезированной на поверхности раствора LaCl<sub>3</sub> под действием газообразного HF; (Б) – Рентгенограммы микротрубок (1) и плёнки (2) LaF<sub>3</sub>; (В) – Оптическая микрофотография микросвитков

Далее в тексте параграфа подробно обсуждается влияние условий синтеза, таких как концентрация, pH водных растворов и продолжительность взаимодействия на морфологию синтезированных плёнок. Отмечается, в частности, что концентрация раствора соли прекурсора оказывает значительное влияние на плотность упаковки наночастиц в массивах, в то время как изменение pH раствора в диапазоне 1,1-3,1 позволяет тонко регулировать толщину двумерных наночастиц от 16-18 до 6 нм соответственно. Последнее наблюдение подтверждается моделированием размеров кристаллитов по методу Ритвельда с применением MAUD ПО, а также сравнением экспериментальных, полученных с использованием метода БЭТ, и расчетных значений удельной поверхности образцов LaF<sub>3</sub>, синтезированных при использовании растворов с различным pH (**Таблица 1**).

**Таблица 1** – Значения удельной поверхности образцов LaF<sub>3</sub> с различной толщиной нанолистов

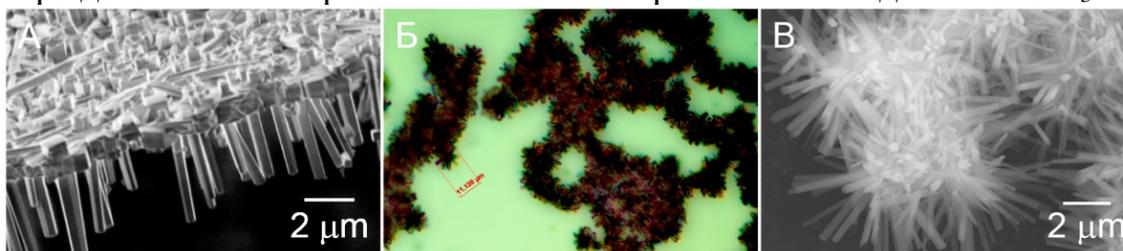
Средняя толщина нанолистов по данным СЭМ, условия синтеза	Значения удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	
	Эксперимент, БЭТ	Расчет 
«18 нм», C <sub>LaCl3</sub> = 0,035 М, pH=1,1	20±4	18,8
«10 нм», C <sub>LaCl3</sub> = 0,035 М, pH=2,2	30±5	33,9
«6 нм», C <sub>LaCl3</sub> = 0,035 М, pH=3,1	63±5	56,5

На основании исследования морфологии продуктов реакции на границе раздела, были определены оптимальные условия синтеза, при реализации которых образуются плёнки, сворачивающиеся при высушивании на воздухе при

комнатной температуре с образованием микросветков длиной до 1,5 мм и диаметром около 100 мкм (**Рисунок 7 В**).

При использовании растворов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , содержащих 1М  $\text{HNO}_3$ , на поверхности формируется плёнка  $\text{LaF}_3$ , устойчивая к сворачиванию и образующая планарное покрытие при высушивании на подложке. Согласно данным СЭМ (изображение приведено ниже, на **Рисунке 13 Б**), такая плёнка состоит из массива упорядоченных плотно упакованных наночастиц диаметром несколько сотен нм. На рентгенограмме данной плёнки (**Рисунок 7 Б**) отображаются только пики серии  $[001]$  направлений, характерных для кристаллической структуры тисонита, что свидетельствует о значительном текстурировании плёнки.

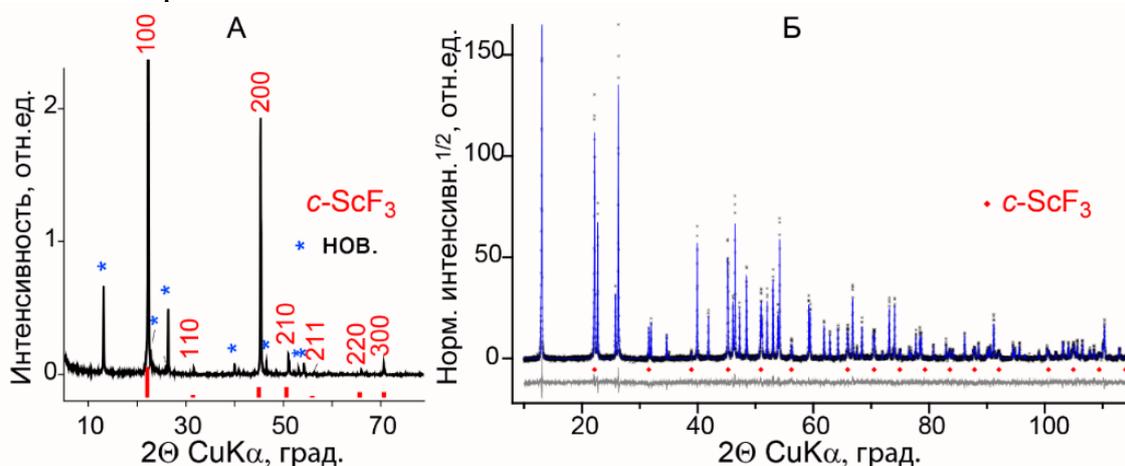
**П. 3.3.2** посвящен описанию условий синтеза фторида скандия в результате взаимодействия поверхности водных растворов солей скандия с газообразным фтороводородом. При обработке поверхности 0,1 М раствора  $\text{ScCl}_3$  газообразным  $\text{HF}$  образуется плёнка, состоящая из кубических и стержнеобразных кристаллов (**Рисунок 8 А**), имеющих преимущественную ориентацию. При использовании 0,02 М раствора на поверхности наблюдается несплошная плёнка с морфологией фрактальной сети, сформированной друзами стержнеобразных кристаллов длиной до 6-7 мкм (**Рисунок 8 Б, В**). Длина стержнеобразных кристаллов в этом случае зависит от продолжительности реакции. Результаты исследования методом РФЭС позволили установить, что спектр имеет характерные для электронов Sc ( $2p_{1/2}$ , 410,3 эВ и  $2p_{3/2}$ , 406,0 эВ) и F ( $1s$ , 686,3 эВ) максимумы энергий связи, а отношение Sc/F составляет 24/76. Определение химического состава кристаллов методом ЭДРС микроанализа подтверждает стехиометрию состава синтезированного соединения  $\text{ScF}_3$ .



**Рисунок 8** – Изображения микроструктур, синтезированных на поверхности 0,1 М (А) и 0,02 М (Б, В) водного раствора  $\text{ScCl}_3$  при взаимодействии с  $\text{HF}$ : (А, В) – СЭМ изображения, (Б) – оптическая микрофотография

Типичная рентгенограмма плёнки  $\text{ScF}_3$  приведена на **Рисунке 9 А**. Высокоинтенсивные пики при углах Брэгга  $2\theta=22,1^\circ$ ,  $45,2^\circ$  и другие, менее интенсивные, с отмеченными  $(hkl)$  направлениями, отвечают рефлексам  $\text{ScF}_3$  с пр. гр.  $R\bar{3}m$ , демонстрирующей сильную текстуру. Дополнительная серия дифракционных пиков может быть отнесена к рефлексам новой полиморфной модификации фторида скандия. На **Рисунке 9 Б** представлены экспериментальная рентгенограмма микроструктур с морфологией фрактальной сети из подобных ежам кристаллов и обработанная по методу Ритвельда. Оказалось, что относительное содержание кубической фазы с  $a=4,0038\text{\AA}$  не превышает в данном случае 7 %. Ведущим специалистом ресурсного центра

СПбГУ «РДМИ» И.А. Касаткиным наблюдаемые рефлексы новой фазы были проиндексированы в пространственной группе  $R\bar{6}/mmm$  с постоянными решетки  $a=7,81626\text{\AA}$  и  $c=4,01144\text{\AA}$ . Построенная с помощью ПО Топаз 5.0 структура новой модификации  $\text{ScF}_3$  состоит из октаэдров  $\text{ScF}_6$ , расположенных в гексагональных кольцах внутри слоев, параллельных плоскости  $ab$ . Высота элементарной ячейки аналогична высоте в кубической структуре  $\text{ScF}_3$  ( $c_{\text{hex}} \approx a_{\text{cub}}$ ), что объясняет ориентированный рост стержнеобразных кристаллов гексагональной модификации на первоначально сформированных кубических кристаллах. Структура может быть подвержена определенным искажениям, которые сохраняют октаэдры  $\text{ScF}_6$  стабильными, как жесткие структурные единицы, но допускают их наклон. Гексагональная симметрия при этом сохраняется, но пространственная группа изменяется на  $R\bar{6}_3/mmc$ . Неискаженная  $R\bar{6}/mmm$  и модулированная  $R\bar{6}_3/mmc$  структуры депонированы в базу данных ICSD под номерами 434103 и 434104 соответственно.



**Рисунок 9** – Рентгенограммы плёнки (А) и фрактальной сети (Б), состоящих из кристаллов  $\text{ScF}_3$

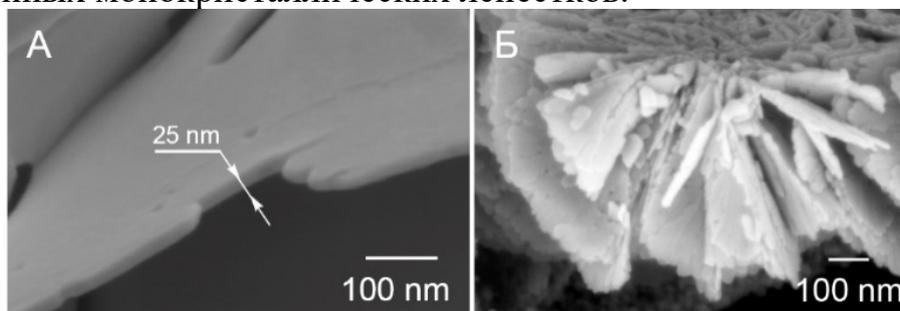
Если при синтезе использовать 0,02 М раствор  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  в 1М  $\text{HNO}_3$ , то при обработке газообразным  $\text{HF}$  в течение 60 минут на поверхности образуется сеть, состоящая из кристаллов с морфологией полых трубок диаметром до 1 мкм и длиной до 5 мкм. Типичное изображение такой трубки представлено на **Рисунке 13 М**. Толщина стенок трубок составляла, в зависимости от длительности синтеза, 10-70 нм, что независимо подтверждено результатами СЭМ, СИМ, ПЭМ. С помощью ПЭМ ВР установлена монокристаллическая природа стенок микротрубок, а данные РФА указывают на кристаллическую решетку с пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ .

Обобщение структурно-химических особенностей синтеза фторидов металлов с общей формулой  $\text{MF}_y$  ( $M - \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ln}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) в условиях взаимодействия поверхности водных растворов солей соответствующих металлов с газообразным фтороводородом приведено в п. 3.3.3. Выделен ряд фторидов металлов, обладающих иерархической структурной организацией, для которых определены условия получения градиентных плёнок, трансформирующихся в микротрубки длиной до 2 мм и диаметром до 100 мкм.

Сделано заключение, что основной движущей силой сворачивания в данном случае являются особенности упаковки двумерных кристаллов.

**В параграфе 3.4** на примере реакций образования галогенидов серебра продемонстрирована возможность использования паров HCl и HBr для получения труднорастворимых галогенидов металлов в условиях синтеза на планарной границе раздела раствор-газ.

**В параграфе 3.5** приводятся данные относительно синтеза наночастиц и микроструктур благородных металлов (M – Rh, Pd, Ag, Pt, Au) на поверхности растворов их солей при взаимодействии с газообразным гидразином. Наиболее важным результатом данного исследования представляется установление условий получения 2D частиц серебра толщиной 10-60 нм и площадью поверхности более 10 мкм<sup>2</sup> (**Рисунок 10 А**), формирующих фрактальную сеть в результате взаимодействия газообразного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с поверхностью водного раствора AgCH<sub>3</sub>COO/NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO. Результаты ПЭМ ВР подтверждают монокристаллическую природу одной частицы Ag с межплоскостным расстоянием, характерным для ГЦК кристаллической решетки серебра. При использовании водного раствора AgNO<sub>3</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit, на его поверхности при восстановлении газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> образуются фрактальные сети или плёнки, сформированные двумерными листами, веером расходящимися от одного центра в сторону раствора (**Рисунок 10 Б**). Данные РФА показали, что помимо стандартной ГЦК фазы, в пленке присутствует 5-7% гексагонального полиморфа 4Н-Ag. ПЭМ изображения и данные электронографии подтверждают поликристаллическую природу напоминающего цветок массива из многочисленных монокристаллических лепестков.



**Рисунок 10** – СЭМ изображения 2D наночастиц (А) и структур с морфологией «цветов» (Б) Ag, синтезированных на поверхности растворов AgCH<sub>3</sub>COO/NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO (А) и AgNO<sub>3</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cit (Б) при взаимодействии с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Далее в параграфе приведены основные результаты определения условий формирования наночастиц и микроструктур благородных металлов (M – Rh, Pd, Pt, Au) на границе раздела водный раствор соли металла-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и данные их исследования методами СЭМ, ПЭМ, РФА, сформулированы общие закономерности реакций восстановления в условиях синтеза вблизи поверхности раздела фаз. Установлено, что движущей силой сворачивания плёнок, сформированных наночастицами Rh, Pd, Ag, являются градиенты морфологии и плотности упаковки частиц.

Суммируя экспериментальные результаты **Главы 3** следует отметить, что установлены условия образования плёнок ряда индивидуальных сульфидов, галогенидов и гидратированных оксидов металлов, а также плёнок благородных металлов. Показано, что существует узкий диапазон условий синтеза, в большей степени состава, концентрации и рН растворов, при реализации которых на границе раздела формируются плёнки, способные при высушивании трансформироваться в тубулярные структуры. Обнаружены факторы, которые влияют на способность плёнок к сворачиванию, а также определяют геометрические параметры образующихся структур. Важным представляется также тот факт, что пространственно-ограниченные условия синтеза на границе раздела раствор-газ являются основной причиной упорядочения структурных единиц образующихся твёрдых соединений, способствуют образованию двумерных кристаллов и их преимущественной ориентации.

**В ГЛАВЕ 4** обсуждаются, в частности, возможности получения тернарных соединений и композитных материалов в условиях развиваемого метода.

**В параграфе 4.1** на основании изучения методами СЭМ, РФА, ТГ, ДТГ, ТПВ термохимических превращений микротрубок и спиралей оксидов и гидроксидов железа определены температуры фазовых переходов, и установлено, что с помощью термообработки при 500°C в атмосфере воздуха возможно получить  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в атмосфере H<sub>2</sub>/Ar –  $\alpha$ -Fe микротубулярные структуры, которые перспективны для создания новых магнитных и электрокаталитических материалов.

Реакции восстановления синтезированных на границе раздела плёнок галогенидов серебра рассматриваются в **параграфе 4.2**. Интересным явлением представляется обнаруженный эффект образования одномерных структур с морфологией лент при восстановлении газообразным N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> сети частиц AgCl и AgBr на поверхности монокристаллического кремния.

Примеры синтеза тернарных соединений при взаимодействии поверхности водных растворов смеси солей с газообразными реагентами рассматриваются в **параграфе 4.3**.

Синтез плёнок состава Cu<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O был осуществлен на поверхности смесового раствора Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> при действии газообразного O<sub>3</sub> (**п. 4.3.1**). На основе данных исследований методами СЭМ, ПЭМ, ЭДРС микроанализа, РФЭС и ИК-Фурье спектроскопии пропускания определены оптимальные условия получения плёнок толщиной около 250 нм, сформированных нанолитами толщиной 3-6 нм, имеющими преимущественную ориентацию нормально к плоскости раздела фаз. С помощью РФА показано, что такие плёнки с содержанием Cu<sup>2+</sup> до 35 ат. % имеют кристаллическую структуру бирнессита.

Возможность синтеза бинарных оксидов Mn-Fe была установлена (**п. 4.3.1**) при изучении реакций гидролиза под действием газообразного аммиака на поверхности водного раствора смеси солей MnCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>. При изучении особенностей образования соединений на поверхности смесевых растворов с

различным соотношением компонентов обнаружены условия получения плёнки  $Mn_{1-x}Fe_xO_y$ , содержащей в своем составе наночастицы с кристаллической структурой шпинели  $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ , в состав которой наряду с ионами  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  входят ионы  $Fe^{3+}$ . Данная плёнка имеет градиент состава по толщине, что объясняется различием в растворимости гидроксидов Fe и Mn, а при высушивании трансформируется в микротрубки длиной до 300 мкм с диаметром в диапазоне от 10 до 20 мкм.

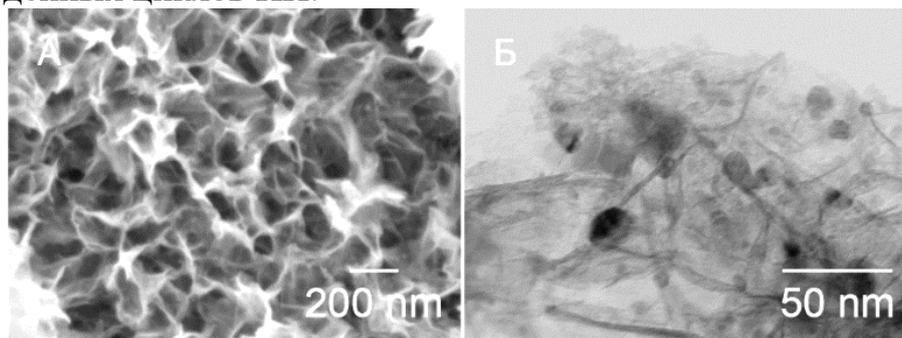
Особенности синтеза бинарных фторидов металлов рассматриваются в п. 4.3.2 на примере ряда соединений состава  $La_{1-x}M_xF_y$  (где M – Sc, Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Pb, Sr). Делается вывод, что в результате взаимодействия поверхности смесового раствора с молекулами HF можно синтезировать твёрдые растворы со структурой тисонита, содержащие в своем составе значительную концентрацию элемента-допанта, по крайней мере до 10 мол. %.

В параграфе 4.4 описано получение микротрубок гетерофазных материалов состава  $LaF_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  с участием взаимодействия поверхности растворов солей лантана со смесью газообразных  $SiF_4$  и HF.

В параграфе 4.5 апробируется стратегия синтеза композитных материалов на основе последовательных обработок поверхности многокомпонентных растворов различными газообразными реагентами. Например, если водный раствор смеси солей  $La^{3+}$  и  $Cd^{2+}$  подвергнуть воздействию газообразного HF, то на поверхности формируется плёнка фторида лантана с характерной морфологией наноллистов. После продувки реактора и замены газообразного реагента на  $H_2S$  на нижней поверхности плёнки фторида лантана образуются частицы CdS. На стадии высушивания данная композитная плёнка трансформируется в микросвитки, внешняя сторона которых декорирована частицами сульфида кадмия с диаметром 200-260 нм. Аналогичный подход к синтезу композитных материалов был использован и при получении микротрубок состава  $LaF_3 \cdot CuS$ . Результаты параграфа 4.5 позволяют утверждать, что с помощью последовательной обработки поверхности водного смесового раствора различными газообразными реагентами, каждый из которых способен образовать труднорастворимое соединение с одним из компонентов жидкой фазы, можно получить композитные материалы с микротублярной морфологией.

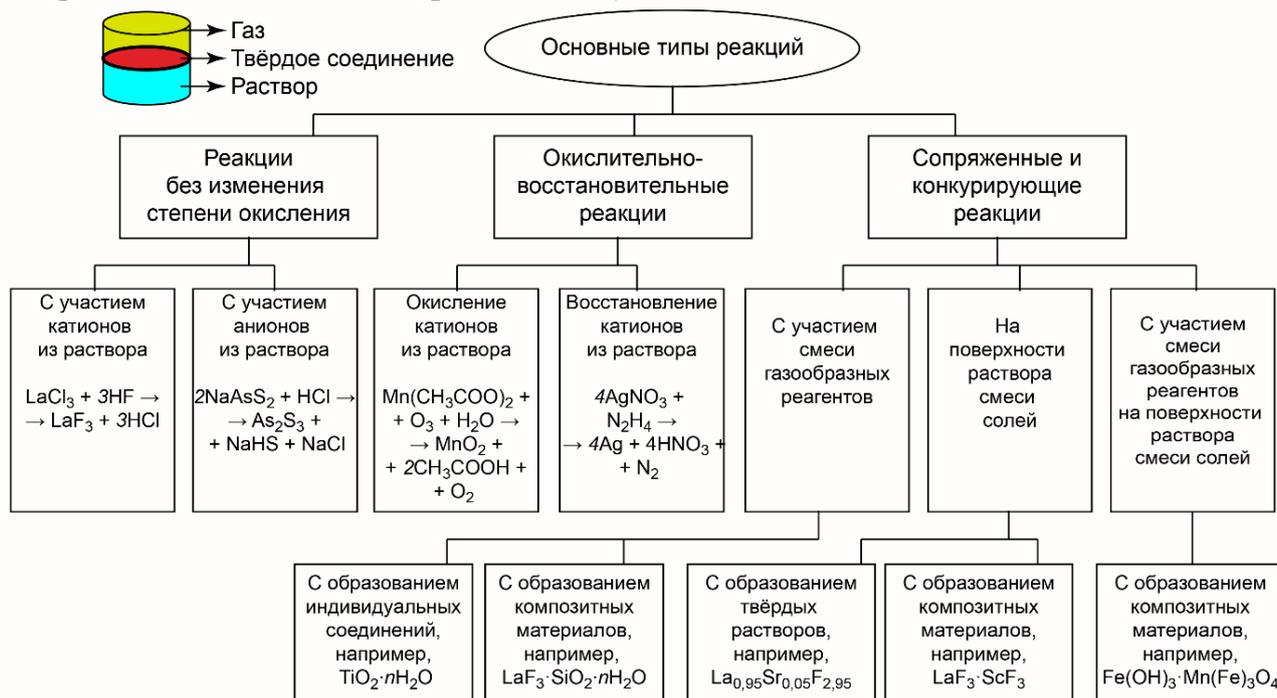
В параграфе 4.6 предложен маршрут получения микротрубок композитов с помощью обработки по методике ИН нижней стороны плёнки, свободно лежащей на поверхности жидкости. В качестве модельного объекта для модифицирования была выбрана плёнка FeOОН. Синтез наночастиц серебра по методике ИН выполняли не погружением в реагенты, а перенесением плёнки на поверхности соответствующих растворов и дистиллированной воды, служащей в качестве промывной жидкости. На рентгенограмме полученного композитного материала обнаружены максимумы, характерные для ГЦК Ag и ромбической решетки  $\gamma$ -FeOОН. Согласно ПЭМ изображениям (Рисунок 11 Б), оксид железа имеет морфологию наноллистов с толщиной около 6 нм, а частицы серебра

обладают округлой формой и имеют размер от 15 до 35 нм в зависимости от числа проведённых циклов ИН.



**Рисунок 11** – СЭМ (А) и ПЭМ (Б) изображения стенок микротрубок состава FeOOH (А) и Ag/FeOOH (Б) соответственно

**В ГЛАВЕ 5** обобщаются структурно-химические особенности формирования твердофазных соединений на планарной границе раздела в результате взаимодействия поверхности водных растворов с газообразными реагентами. При систематизации данных в **параграфе 5.1** выполнена классификация химических реакций на границе раздела раствор-газ, приведены экспериментально обоснованные примеры таких реакций (**Рисунок 12**), даны подробные пояснения и определения (**п. 5.1.1**).

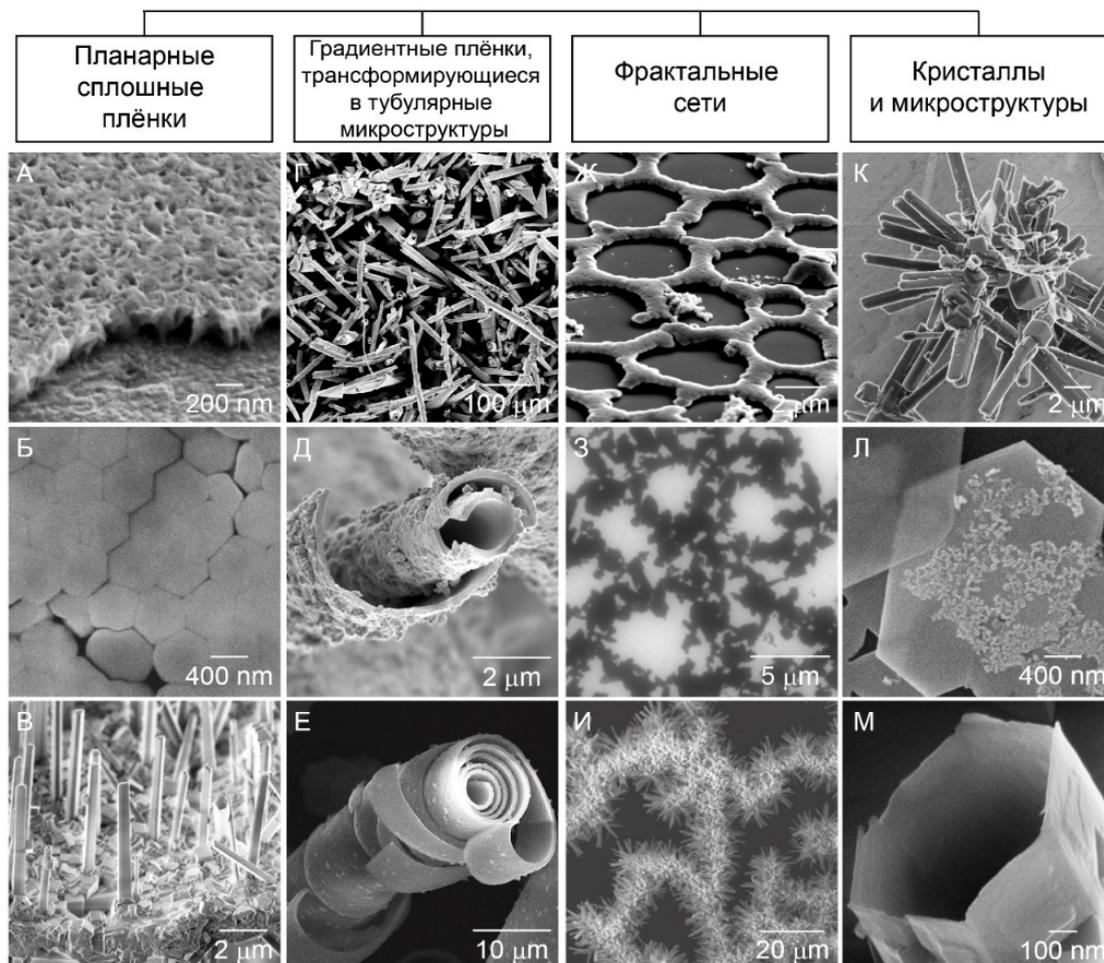


**Рисунок 12** – Основные типы и экспериментальные примеры реакций образования твердофазных соединений в результате взаимодействия на планарной границе раздела раствор-газ

Установлено (**п. 5.1.2**), что по кристаллическому строению синтезированные соединения могут быть аморфными или поликристаллическими. Следует отметить и возможность получения микроструктур, обладающих монокристаллическим строением, таких как

двумерные частицы серебра площадью несколько микрометров или микротрубки фторида скандия с толщиной стенок 10-70 нм.

Многообразие морфологии неорганических соединений, синтезированных с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ, может быть проиллюстрировано **Рисунком 13**, на котором представлены основные группы по общим морфологическим признакам их иерархической организации (**п. 5.1.3**).



**Рисунок 13** – Морфологические типы и примеры микроструктур, синтезированных с участием реакций на границе раздела раствор-газ. На изображениях СЭМ (А-Ж, И, Л), ПЭМ (З), СИМ (К, М) представлены: (А) – плёнка из массивов наноллистов гидратированного оксида кобальта; (Б) – плёнка из ориентированных наночастиц  $\text{LaF}_3$ ; (В) – плёнка из кубических и стержнеобразных нанокристаллов  $\text{ScF}_3$ ; (Г) – микротрубки  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; (Д) – микросвиток  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; (Е) – микротрубка  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в процессе разделения на фрагменты; (Ж) – упорядоченная сеть из двумерных нанокристаллов  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; (З) – сеть из двумерных нанокристаллов  $\text{Ag}$ ; (И) – сеть из стержнеобразных кристаллов  $\text{ScF}_3$ ; (К) – агрегат из 1D кристаллов  $\text{ScF}_3$ ; (Л) – 2D кристаллы  $\text{Ag}$ ; (М) – 3D микроструктура  $\text{ScF}_3$

Первая группа включает в себя планарные плёнки (**Рисунок 13 А-В**) толщиной от нескольких десятков до 200 нм, которые при высушивании на поверхности плоской подложки, например, стекла, монокристаллического кремния, ИТО и т.д., образуют функциональные покрытия. Поликристаллические плёнки демонстрируют упорядочение, выражающееся в преимущественной

ориентации кристаллов перпендикулярно границе раздела (**Рисунок 13 А**) или горизонтально, в плоскости плёнки (**Рисунок 13 Б**).

Следующая группа содержит тубулярные структуры, образующиеся в результате сворачивания планарной градиентной плёнки при высушивании. Изображения веществ с тубулярной морфологией приведены на **Рисунке 13 Г-Е**. Представители этого типа морфологии имеют различные геометрические параметры: длина микросвитков от 2 мкм до 2 мм, диаметр от долей до 100 мкм, различное количество, чаще всего от 1 до 10, витков в свитке, варьируемое соотношение длина/диаметр. Данные геометрические характеристики зависят в большей степени от класса соединений, их кристаллохимических особенностей и условий синтеза.

Следующий морфологический тип представляют несплошные плёнки или фрактальные сети, представленные на **Рисунке 13 Ж-И**. Образование подобных структур наблюдается, когда имеются дополнительные ограничения, например недостаток реагентов для формирования сплошной межфазной плёнки, или наложенные временные ограничения.

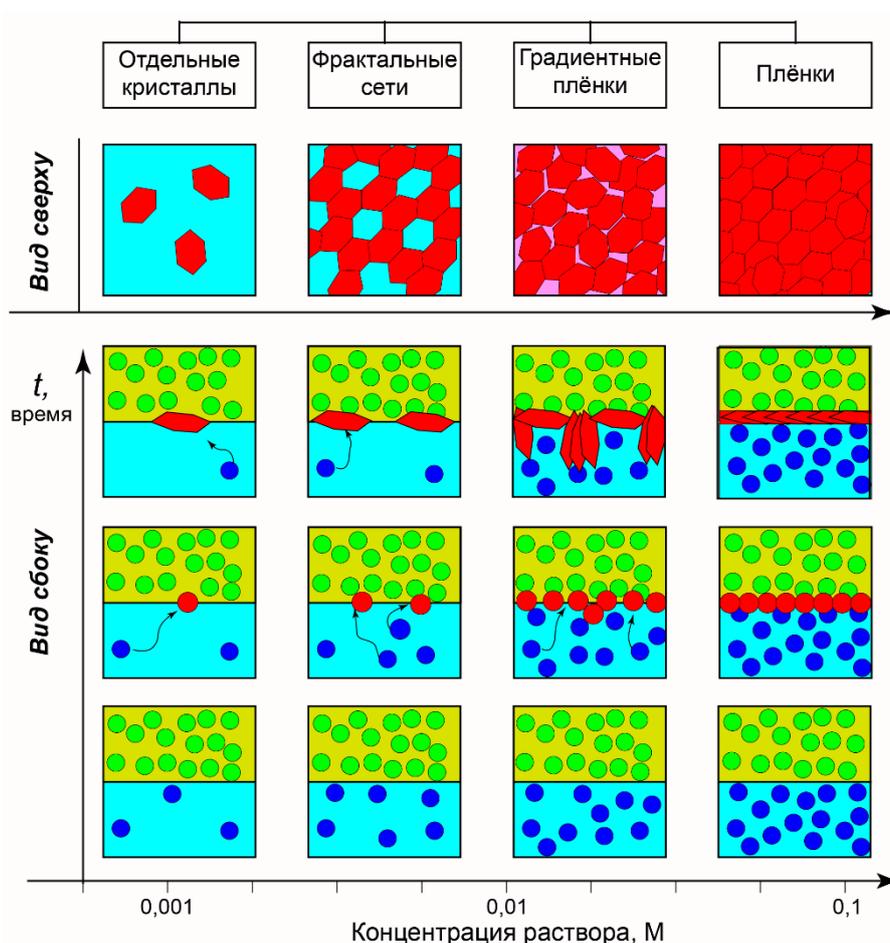
К последней группе отнесём примеры формирования отдельных относительно крупных кристаллов низкой мерности (1D или 2D), друзды кристаллов, а также 3D полые микроstructures фторида скандия с тонкими монокристаллическими стенками. Изображения таких кристаллов и микроstructures представлены на **Рисунке 13 К-М**.

**Параграф 5.2** посвящен обсуждению влияния условий синтеза на морфологию, состав, строение неорганических соединений, образующихся при взаимодействии на границе раздела раствор-газ. Так, в п. **5.2.1** подробно рассматривается влияние концентрации водного раствора реагента и длительности реакции на морфологию синтезированных соединений при условии, что газообразный реагент взят с избытком по отношению к прекурсоры в жидкой фазе, и концентрация газообразного реагента остаётся постоянной. В качестве другого допущения принято, что скорость взаимодействия между компонентами раствора и газовой фазы значительно превышает скорости диффузии реагентов в объёме раствора. Для таких реакций возможны несколько режимов синтеза, проиллюстрированных на **Рисунке 14**.

1. При относительно невысокой концентрации компонентов в растворе (как правило, ниже 0,01-0,001 М) вероятность формирования твёрдого тела довольно низкая, т.к. не достигается необходимое произведение растворимости, и системе сложно преодолеть энергетический барьер для зародышеобразования. Если зародыши сформировались, они удерживаются на поверхности раствора силами поверхностного натяжения воды. При продолжительности процесса во времени за счет постоянной диффузии реагента в зону реакции наблюдается рост кристалла. Примеры кристаллических структур, полученных в данном режиме, приведены на **Рисунке 13 К-М**.

2. Для некоторых химических систем удалось определить условия формирования на поверхности раствора с концентрацией соли в диапазоне 0,002-0,01 М под действием газообразного реагента несплошной плёнки или сети,

сформированной частицами или кристаллами синтезируемого соединения. Образование сетей на границе раздела происходит при такой концентрации соли прекурсора, которая является достаточной для одновременного формирования ряда гидрофобных зародышей, которые имеют одинаковые размеры и заряд, взаимно отталкиваются и образуют на поверхности раствора совокупность находящихся на одинаковых расстояниях наночастиц. С течением времени за счёт диффузии ионов к поверхности и проникновения газообразного реагента в раствор может наблюдаться рост кристаллов, формирующих сеть, в соответствии с реакционно-диффузионной моделью. В таких условиях могут возникать условия для упорядоченного периодического расположения в пространстве продуктов химической реакции (**Рисунок 13 Ж-И**).



**Рисунок 14** – Гипотетические представления о зависимости морфологии продуктов взаимодействия на границе раздела раствор-газ от концентрации соли прекурсора

3. В области более высоких концентраций прекурсора на поверхности водного раствора под действием газообразного реагента формируются градиентные плёнки толщиной 0,2-4 мкм, способные при высушивании трансформироваться в микротубулярные структуры (**Рисунок 13 Г-Е**).

4. При концентрации водного раствора соли порядка 0,05-0,1 М и выше, для большинства изученных систем под действием газообразного реагента на поверхности раствора быстро формируется тонкая сплошная плёнка

толщиной 10-200 нм, и реакция прекращается (**Рисунок 13 А-В**). Такой тип морфологии обусловлен в основном пространственными ограничениями.

Влияние концентрации газообразного реагента на морфологию и состав продуктов реакции взаимодействия на границе раздела раствор-газ рассмотрено (**п. 5.2.2**) на примере синтеза некоторых оксидных соединений. Влияние pH водных растворов реагентов на морфологию синтезированных соединений обсуждается в **п. 5.2.3** на примерах синтеза  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaF}_3$  и др. В **п. 5.2.4** рассматривается влияние состава водного раствора на химический состав, морфологию и кристаллохимические особенности соединений, синтезированных с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ.

Одним из наиболее интересных результатов работы является обнаруженный эффект сворачивания синтезированных градиентных плёнок в тубулярные микроструктуры. В **параграфе 5.3** отмечены основные движущие силы трансформации планарной плёнки.

**Градиент морфологии** проявляется в том, что поверхность, находившаяся в контакте с воздухом в процессе синтеза, более гладкая, чем поверхность со стороны водного раствора реагента. Для поликристаллических плёнок эта разница в гладкости/шероховатости поверхности происходит из-за особенностей упаковки кристаллов, что можно видеть, например, на **Рисунке 7**. Для плёнок, сформированных аморфными частицами, также наблюдается **градиент плотности** их упаковки, что можно отметить, например, по СЭМ изображению на **Рисунке 6**. Очевидно, что сразу после синтеза плёнки обладают **градиентом степени гидратации**: поверхность, контактирующая с воздухом и газообразным реагентом при достаточной толщине плёнки является практически воздушно-сухой, в противоположность нижней поверхности плёнки, находящейся в состоянии ионного обмена с раствором.

**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 [2-4]. Однако, для ряда соединений оксидов металлов было подтверждено различие в состоянии окисления  $\text{M}^{n+}$  и содержании различных оксо- и гидроксоформ между двумя поверхностями. Более того, если градиент химического состава по толщине планарной структуры выражен слабо, его можно усилить, например введением в раствор стабилизатора. Методические приёмы, предложенные в параграфах 4.4-4.6, позволяют получать композитные микротрубки, в том числе декорированные наночастицами другого химического соединения. Такие структуры также можно уверенно отнести к материалам с градиентом химического состава по толщине стенки микротрубки.

На основе приведенного экспериментального материала можно сделать вывод, что сворачивание наблюдается для тех плёнок, которые уже в процессе синтеза приобретают градиенты 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.

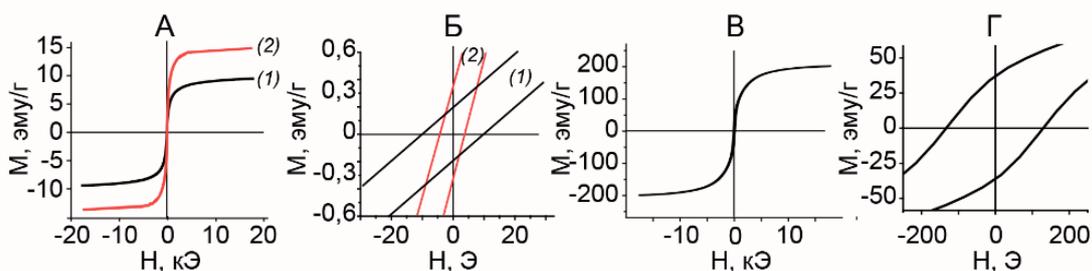
В заключение **Главы 5** формулируются основные положения методологии синтеза твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций между компонентами водного раствора и газообразными реагентами на планарной границе раздела. Основными из них являются следующие. Пространственные ограничения зоны взаимодействия приводят к иерархической организации вещества. Морфология продуктов синтеза определяется в первую очередь особенностями диффузионно-ограниченного и реакционно-ограниченного режимов взаимодействия. Контроль морфологии и состава образующихся соединений обеспечивается параметрами массопереноса реагентов в жидком и газообразном состояниях в зону реакции, а граница раздела позволяет динамически управлять диффузией. Вариативность и многообразие химического состава продуктов синтеза определяются возможностью использования многокомпонентных систем реагентов как в жидком, так и в газообразном состояниях. При образовании твердофазного соединения формируются новые границы раздела газ-твёрдое тело и твёрдое тело-жидкость, с участием которых возможно осуществить дальнейшие превращения синтезированного соединения для получения композитных материалов. Существует диапазон условий, приводящий к формированию на границе раздела жидкость-газ градиентных плёнок, способных при высушивании трансформироваться в тубулярные микроструктуры. Основными характеристиками таких плёнок являются градиенты химического состава, морфологии, плотности, степени гидратации по их толщине.

**ГЛАВА 6** посвящена изучению практически важных свойств наноматериалов, полученных с использованием реакций на границе раздела раствор-газ, для решения прикладных задач.

В **параграфе 6.1** рассматриваются магнитные свойства материалов на основе Fe и его оксидов. Кривые намагничивания  $M(H)$  в диапазоне от -20 кЭ до 20 кЭ плёнки и микротубулярного порошка на основе наночастиц  $Fe_3O_4$ , представленные на **Рисунке 15 А-Б**, показывают, что полученные материалы обладают суперпарамагнитными характеристиками. Слабое суперпарамагнитное поведение демонстрирует материал с морфологией микротрубок состава  $Mn_{3-x}Fe_xO_4$  с кристаллической структурой гаусманнита, синтез которого описан в параграфе 4.3.1. Величина намагниченности насыщения составляет около 4,5 эму/г, остаточной намагниченности – 0,2 эму/г, а коэрцитивная сила близка 60 Э. Известно, что химически чистый гаусманнит в объёмном состоянии является парамагнитным при комнатной температуре, но обогащенный железом  $Mn^{2+}(Mn, Fe)^{3+}_2O_4$  может демонстрировать необычные магнитные свойства из-за замещения  $Mn^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях.

Результаты изучения магнитных свойств восстановленных микроспиралей, представленные на **Рисунке 15 В, Г**, подтверждают

ферромагнитное поведение микроструктур металлического железа с нулевой валентностью.

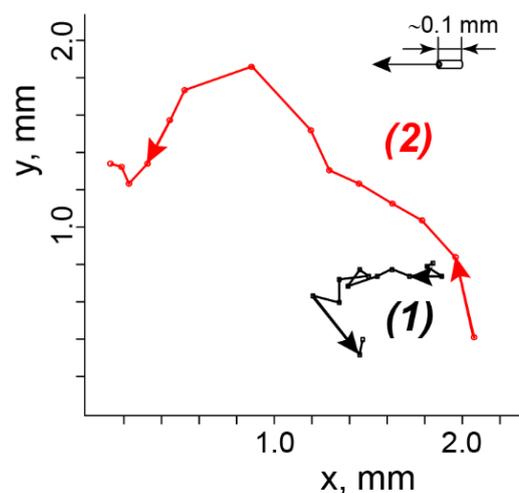


**Рисунок 15** – Кривые перемагничивания: (А, Б) – микротрубок (1) и плёнки (2), содержащих наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (В, Г) – порошка микроспиралей  $\alpha\text{-Fe}$

Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют возможность получения суперпарамагнитного материала с морфологией микротрубок, способных управляемо перемещаться в магнитном поле при комнатной температуре. Восстановление микротрубок и микроспиралей оксида железа приводит к получению металлических ферромагнитных структур с сохранением их тубулярной морфологии.

В параграфе 6.2 методом линейной вольтамперометрии изучаются электрокаталитические свойства электродов на основе никелевой фольги и микроспиралей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в реакциях выделения водорода в кислой среде. Значение перенапряжения было определено по поляризационной кривой, полученной при линейной развертке потенциала со скоростью развертки 5 мВ/с. При плотностях тока 5, 10, 50 и 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  перенапряжение составило, соответственно, -42, -84, -218 и -320 мВ. Относительно низкие по сравнению с другими оксидами благородных металлов значения перенапряжения для данного образца при высоких значениях плотности тока могут быть объяснены особенностями морфологии полученного каталитического материала, а именно его специфически развитой поверхностью, которая способствует образованию пузырьков газа меньшего размера и более легкому удалению их с поверхности катализатора.

В параграфе 6.3 рассматривается каталитическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  микротрубками  $\text{FeOOH}$  и  $\text{Ag}/\text{FeOOH}$  и возможность дизайна тубулярных объектов, реактивно движущиеся за счёт образования пузырьков  $\text{O}_2$  на активных центрах внутренней поверхности трубок. Экспериментальные результаты частично представлены на Рисунке 16, где приведены траектории движения в 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  двух микротрубок длиной  $105 \pm 5$  мкм и диаметром  $10 \pm 2$  мкм, химически чистой  $\text{FeOOH}$  и  $\text{Ag}/\text{FeOOH}$ , модифицированной проведением одного цикла ИН. В присутствии наночастиц



**Рисунок 16** – Траектории движения микротрубок  $\text{FeOOH}$  (1) и  $\text{Ag}/\text{FeOOH}$  (2) в течение 14 с

Ag средняя скорость движения увеличилась с 69 мкм/с до 117 мкм/с. Скорость самых быстрых трубок достигала 132 мкм/с. Зафиксированные значения скорости близки скоростям тубулярных моторов с Pt катализатором при их передвижении в 20%  $\text{H}_2\text{O}_2$  [4], что можно объяснить синергетическим эффектом состава и иерархической морфологии микротрубок Ag/FeOOH.

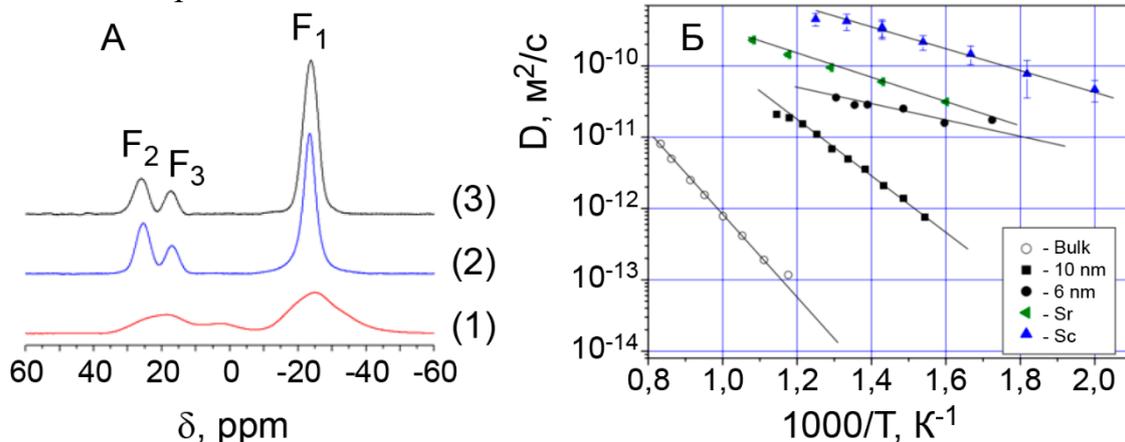
**Параграф 6.4** посвящен исследованию электрохимических характеристик плёнок  $\text{Cu}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для применения в качестве электродов химических сенсоров. Определены аналитические параметры предложенного электрода Нафион/ $\text{Cu}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /ITO для бесферментного определения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также проведено их сравнение с характеристиками некоторых других бесферментных амперометрических сенсоров  $\text{H}_2\text{O}_2$  на основе оксидов марганца. Сделано заключение, что электрод на основе плёнок  $\text{Cu}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дает возможность обнаружения наномолярных количеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  при очень низком потенциале -0,15 В, что подходит для онлайн-анализа биологических образцов. Хорошие аналитические характеристики сенсора обусловлены большой площадью поверхности массивов вертикально ориентированных двумерных нанокристаллов, обеспечивающей контакт раствора аналита с поверхностью электрода и кратчайший свободный пробег электрона от области реакции до электрода. Более того, массив упакованных наноллистов толщиной 3-6 нм дает максимальную плотность тока, служащего аналитическим сигналом.

**В параграфе 6.5** анализируется эффект усиления сигнала КРС микроструктурами Ag с морфологией «цветов», рассчитываются факторы усиления  $EF=2,4 \cdot 10^5-4,4 \cdot 10^5$  и делается вывод, что плёнки серебра, синтезированные в результате реакций восстановления газообразным  $\text{N}_2\text{H}_4$  на поверхности водного раствора соли серебра, могут использоваться в качестве аналитической ГКР-платформы для обнаружения молекул R6G.

Исследованию люминесценции плёнок, образованных ориентированными нанокристаллами  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ , посвящен **параграф 6.6**. Отмечено, что спектральное положение и форма экспериментальных линий излучения и возбуждения синтезированных плёнок  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  хорошо совпадают с данными, относящимися к монокристаллам того же состава. Показано, что интенсивность люминесценции синтезированных плёнок зависит от концентрации легирующего элемента, а максимум фотолюминесценции наблюдается в материале, содержащем около 5 мол. %  $\text{Eu}^{3+}$ .

**В параграфе 6.7** приведены результаты исследования подвижности ионов фтора в материалах на основе 2D нанокристаллов  $\text{LaF}_3$  с кристаллической структурой тисонита. При измерении под магическим углом (MAS) установлено, что MAS ЯМР спектр синтезированного образца, приведенный на **Рисунке 17 А**, имеет некоторые отличия от спектра монокристалла  $\text{LaF}_3$ , который, согласно данным [9], состоит из трёх линий, характеризующих структурно неэквивалентные позиции  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  с интенсивностями 6:2:1. После обработки наноструктурированного  $\text{LaF}_3$  при 525°C, его MAS спектр оказался полностью идентичным спектру объёмного  $\text{LaF}_3$  с ещё более острыми максимумами, указывающими на высокую степень атомного упорядочения на локальном

уровне. Примечательно, что преобразование в упорядоченную структуру тисонита происходит при температуре почти на 900° ниже точки плавления объёмного материала.



**Рисунок 17** – (А) –  $^{19}\text{F}$  MAS ЯМР спектры нанокристаллического  $\text{LaF}_3$  после синтеза (1) и после прогрева при температуре  $525^\circ\text{C}$  (2) в сравнении со спектром монокристалла (3) [9]; (Б) – Температурные зависимости коэффициентов диффузии в образцах  $\text{LaF}_3$ , измеренные методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР диффузиометрии. Значения для монокристаллов ( $D_{\text{bulk}}$ ) взяты из работы [9]

Этот факт получил свое объяснение на основе комплексного исследования структурно-химических преобразований, которые наблюдаются при термической обработке  $\text{LaF}_3$  с морфологией микротрубок, сформированных из 2D нанокристаллов. Проведено исследование методами СЭМ, ПЭМ, ТГ, ДСК, РФА с обработкой по методу Ритвельда и моделированием с использованием MAUD ПО. На основании совокупности экспериментальных данных установлено, что прогрев при температурах до  $500^\circ\text{C}$  не оказывает значительного влияния на морфологию двумерных кристаллов, упакованных в массивы. После обработок при более высоких температурах было зафиксировано увеличение толщины кристаллов до 20-40 нм за счет их слипания при  $650^\circ\text{C}$ , образование однородных массивов с округлыми контурами при  $850^\circ\text{C}$ , формирование кристаллитов шарообразной формы до 1 мкм в диаметре при температуре около  $1000^\circ\text{C}$ .

При изучении подвижности ионов фтора методом ЯМР диффузиометрии было проведено исследование влияния морфологических особенностей и состава нанокристаллических образцов со структурой тисонита.

Традиционным подходом для увеличения ионной проводимости в твердых электролитах является допирование гетеровалентными ионами или изовалентными ионами меньшего радиуса. При осуществлении синтеза на поверхности раствора смеси солей  $\text{LaCl}_3/\text{SrCl}_2$  были получены микротрубки состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 < x \leq 0,16$ ), состоящие из двумерных нанокристаллов с кристаллической структурой тисонита. Исследование подвижности в  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  показало увеличение значений коэффициентов диффузии по сравнению с чистым  $\text{LaF}_3$  с аналогичной морфологией.

При исследовании влияния изовалентного допирования тисонитоподобных фторидов на подвижность ионов фтора в качестве элемента-

допанта был выбран Sc, т.к. он обладает наименьшим ионным радиусом среди 3-валентных элементов. На первом этапе работы была изучена возможность получения бинарного фторида  $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$  ( $0 < x \leq 0,11$ ) на поверхности смесового  $\text{LaCl}_3/\text{ScCl}_3$  водного раствора. На втором этапе проведено исследование методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР диффузиометрии синтезированного образца с морфологией 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, состава  $\text{La}_{0,93}\text{Sc}_{0,07}\text{F}_3$  с кристаллической структурой тисонита и параметрами решетки  $a=7,1656\text{\AA}$ ,  $c=7,3457\text{\AA}$ . Результаты измерения коэффициентов диффузии синтезированного  $\text{La}_{0,93}\text{Sc}_{0,07}\text{F}_3$  и других наноматериалов  $\text{LaF}_3$ , полученных по методике синтеза на границе раздела раствор-газ представлены на **Рисунке 17 Б** и в **Таблице 2**.

**Таблица 2** – Экстраполированные к 700К коэффициенты диффузии и энергии активации процессов ионного переноса в материалах на основе  $\text{LaF}_3$

Материал	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$E_a, \text{эВ}$
Монокрист. $\text{LaF}_3$ [9]	$10^{-14}$	1,1
Нанокрист. $\text{LaF}_3$ с толщиной листов 18 нм	$4 \cdot 10^{-13}$	0,76
Нанокрист. $\text{LaF}_3$ с толщиной листов 10 нм	$2 \cdot 10^{-12}$	0,75
Нанокрист. $\text{LaF}_3$ с толщиной листов 6 нм	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0,24
Нанокрист. $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{F}_{2,95}$ с толщиной листов 10 нм	$6 \cdot 10^{-11}$	0,32
Нанокрист. $\text{La}_{0,93}\text{Sc}_{0,07}\text{F}_3$ с толщиной листов 10 нм	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,31

Приведенные 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  $\text{Sc}^{3+}$ , находясь в позиции  $\text{La}^{3+}$ , 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.

**В параграфе 6.8.** обсуждается эффект отрицательного коэффициента теплового расширения (КТР) для гексагональной кристаллической модификации  $\text{ScF}_3$ . Установлено, что во время циклических изменений температуры от 93 до 773К в вакууме или в атмосфере азота параметры элементарной ячейки  $h\text{-ScF}_3$  изменяются. При этом значения постоянной решетки  $c_{hex}$  достаточно хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для  $a_{cub}$  во всем температурном диапазоне, а величина КТР как в кубической, так и в гексагональной фазе составляет примерно  $-7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Поведение  $a_{hex}$  значительно отличается от  $c_{hex}$ , поскольку расположение октаэдров в плоскостях гексагональной структуры сильно анизотропно. Действительно, КТР [100] =  $-6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне температур 93-473К, увеличивается до КТР [100] =  $-2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  при 560К, но падает почти до нуля примерно при 673К. Режим охлаждения воспроизводит ситуацию, наблюдаемую при нагревании, со смещением температуры на 110-150 градусов, что создает петлю гистерезиса. При повторном нагревании узкая петля наблюдается снова. Синтезированные кристаллы  $\text{ScF}_3$  с отрицательным КТР, анизотропно изменяющимся от температуры, могут быть перспективны для дизайна новых материалов, например, с нулевым термическим расширением, а также защитных покрытий и контейнеров, предотвращающих деградацию высокоточных микроэлементов при воздействии высоких температур.

Анализируя экспериментальные результаты, изложенные в **Главе 6**, можно сделать общий вывод о том, что развиваемая методология синтеза открывает новые перспективы для получения неорганических твердофазных материалов, обладающих сложной иерархической структурой и широким спектром потенциальных применений, в т.ч. при разработке элементов электромеханических систем, сенсоров, катализаторов, электрокатализаторов, сорбентов, твердотельных электрохимических устройств, функционально-градиентных, интеллектуальных и самодвижущихся материалов и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что процесс образования труднорастворимых веществ в результате реакции между газообразным реагентом и раствором сравнительно хорошо известен при проведении реакции в объёмном режиме, осуществление синтеза 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 нанолитов толщиной 3-30 нм, имеющих преимущественную ориентацию, для следующих соединений:  $\text{H}_x\text{MnO}_2$  с кристаллической структурой бирнессита на поверхности раствора соли  $\text{Mn}(\text{II})$

под действием газообразного  $O_3$ ;  $FeOOH$  (лепидокрокит) и  $CeO_2$  (флюорит) – на поверхности растворов соответственно  $FeCl_2$  и  $Ce(NO_3)_3$  под действием  $NH_3$ ;  $LaF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $NdF_3$ ,  $SmF_3$  и  $EuF_3$  с кристаллической структурой тисонита – на поверхности растворов солей соответствующих металлов под действием  $HF$ ; металлического  $Ag$  (ГЦК) – на поверхности растворов его солей при взаимодействии с  $N_2H_4$ .

2. Сформулированы основы методологии получения микротрубок с морфологией микросвитков посредством самопроизвольного сворачивания при высушивании градиентных плёнок, синтезированных на границе раздела с участием химических реакций 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  $La_{0,93}Sc_{0,07}F_3$ , синтезированные в рамках настоящей работы. Коэффициент диффузии фтора для данного материала при температуре 700K составляет  $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , что почти на два порядка выше, чем для микротрубок чистого  $LaF_3$  с такой же морфологией, и более чем на 4 порядка превышает значения коэффициента диффузии в объёмных монокристаллах  $LaF_3$  при той же температуре.

4. Синтезированные в результате взаимодействия на границе раздела раствор-газ плёнки, свободно лежащие на поверхности жидкости, могут быть обработаны по методу ИН со стороны раствора. 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 передвижения в 10%  $H_2O_2$  составляет 117 мкм/с, что сравнимо с характеристиками микротубулярных моторов на основе Pt при передвижении последних в 20%  $H_2O_2$ .

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 4Н-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 цитируемой литературы

1. Soto, F. Smart materials for microrobots / F. Soto, E. Karshalev, F. Zhang, B. Esteban Fernandez de Avila, A. Nourhani, J. Wang // *Chemical Reviews*. – 2021. – DOI: 2021.10.1021/acs.chemrev.0c00999. – 33522238.
2. Prinz, V. Y., Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays / V. Y. Prinz, V. A. Seleznev, A. K. Gutakovskiy, A. V. Chehovskiy, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, T. A. Gavrilova // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2000. – Vol. 6, № 1. – P. 828-831.
3. Xu, C. H., Wu X., Huang G. S., Mei Y. F. Rolled-up nanotechnology: materials issue and geometry capability / C. H. Xu, X. Wu, G. S. Huang, Y. F. Mei // *Advanced Materials Technologies*. – 2019. – Vol. 4, № 1. – 1800486.
4. 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. – Vol. 6, № 2. – P. 1751-1756.
5. 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. – Vol. 21, № 10-12. – P. 216-240.
6. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 183-199.

7. Ariga, K. Don't forget Langmuir-Blodgett films 2020: interfacial nanoarchitectonics with molecules, materials, and living objects / K. Ariga // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36, № 26. – P. 7158-7180.
8. 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. – Vol. 11, № 5. – P. 461-479.
9. 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. – Vol. 64, № 7. – P. 1201-1205.

### **СПИСОК РАБОТ,**

#### **ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. 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. Solovov, V. E. Gurenko, G. Huang, Y. Mei // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – Vol. 30, № 3. – P. 279-288.
2. 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. – Vol. 51, № 12. – P. 1691-1699.
3. 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. – Vol. 352. – P. 115354.
4. 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. – Vol. 5, № 25. – P. 15728-15733.
5. Tolstoy, V. P. Ordered honeycomb-like network of MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O nanocrystals formed on the surface of a Mn(OAc)<sub>2</sub> solution drop upon interaction with O<sub>3</sub> gas / V. P. Tolstoy, N. I. Vladimirova, L. B. Gulina // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29, № 6. – P. 713-715.
6. 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. – Vol. 4, № 26. – P. 22203-22208.
7. Gulina, L. B. Interface-assisted synthesis of the Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> gradient film with multifunctional properties / L. B. Gulina, V. E. Gurenko, V. P. Tolstoy, V. Y. Mikhailovskii, A. V. Koroleva // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35, № 47. – P. 14983-14989.
8. 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. – Vol. 50, № 4. – P. 579-588.

**9.** 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. – Vol. 92, № 2. – P. 342-348.

**10.** 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. – Vol. 23, № 2. – P. 573-582.

**11.** 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. – Vol. 2018, № 17. – P. 1842-1846.

**12.** 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. – Vol. 53, № 11. – P. 8161-8169.

**13.** 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. – Vol. 35, № 9. – P. 1800186.

**14.** 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. – Vol. 57, № 16. – P. 9779-9781.

**15.** Kasatkin, I. A. Strong negative thermal 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. – Vol. 20, № 20. – P. 2768-2771.

**16.** 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. – Vol. 200. – P. 18-23.

**17.** 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. – Vol. 19, № 36. – P. 5412-5416.

**18.** 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. – Vol. 27, № 6. – P. 634-636.

**19.** Gurenko, V. E. The effect of microtube formation with walls, containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, via gas-solution interface technique by hydrolysis of the FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> mixed solution with gaseous ammonia / V. E. Gurenko, V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // *Nanosystems-Physics Chemistry Mathematics*. – 2017. – Vol. 8, № 4. – P. 471-475.

**20.** 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. – Vol. 44, № 1. – P. 46-53.

**21.** Гулина, Л. Б. Взаимодействие газообразных  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$  с поверхностью водного раствора хорида лантана с образованием слоя нанокompозита  $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SiF}_4$  and  $\text{HF}$  with surface of aqueous solution of  $\text{LaCl}_3$  leading to the formation of the  $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  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.)

**22.** Gulina, L. B. Synthesis and NMR investigation of 2D nanocrystals of the  $\text{LaF}_3$  doped by  $\text{SrF}_2$  / L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy, I. V. Murin, M. Vogel // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2016. – Vol. 188. – P. 185-190.

**23.** Korotcenkov, G. The influence of gold nanoparticles on the conductivity response of  $\text{SnO}_2$ -based thin film gas sensors / G. Korotcenkov, V. Brinzari, L. B. Gulina, B. K. Cho // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 353. – P. 793-803.

**24.** Gulina, L. B. Synthesis of  $\text{LaF}_3$  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. – Vol. 143, № 23. – 234702.

**25.** Gulina, L. B. Facile synthesis of  $\text{LaF}_3$  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. – Vol. 180. – P. 117-121.

**26.** 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. – Vol. 30, № 28. – P. 8366-8372.

**27.** Гулина, Л. Б. Взаимодействие газообразного фтористого водорода с поверхностью раствора хлорида лантана с образованием слоя  $\text{LaF}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{LaF}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  film and microtubes thereof / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2014. – Vol. 84, № 8. – P. 1472-1475.)

**28.** Tolstoy, V. P. New way of  $\text{As}_2\text{S}_3$  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. – Vol. 5, № 1. – 01003.

**29.** Толстой, В. П. Взаимодействие озона с поверхностью раствора ацетата марганца. Образование слоев  $\text{H}_x\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_x\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  layers and microtubes based on them / V. P. Tolstoy, L. B. Gulina // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2013. – Vol. 83, № 9. – P. 1635-1639.)

**30.** 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. – Vol. 46, № 13. – P. 4555-4561.

31. 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. – P. 1149-1151.)

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю признательность научному консультанту профессору Валерию Павловичу Толстому за ценные советы и обсуждение результатов; коллегам по научной группе Е.В. Толстобров, Л.И. Кукло, А.А. Лобинскому и В.Е. Гуренко, всем сотрудникам Кафедры химии твёрдого тела СПбГУ и, особенно, заведующему кафедрой, профессору Игорю Васильевичу Мурину за создание благоприятной атмосферы и всестороннюю поддержку в научных исследованиях.

Автор благодарит заведующего Кафедрой аналитической химии СПбГУ профессора С.С. Ермакова и сотрудников кафедры проф. В.Г. Семенова, доц. В.В. Панчука, ст. преп. Д.В. Наволоцкую, асп. А.А. Голубеву за совместные исследования. Цикл работ по изучению ионной подвижности методом ЯМР осуществлён благодаря интересу к новым наноматериалам ионике сотрудника Института физики конденсированного состояния Технического Университета Дармштадта А.Ф. Привалова.

Значительная часть работы по характеристике синтезированных веществ была выполнена с использованием возможностей Научного парка СПбГУ, особенно ресурсных центров «Нанотехнологии», РДМИ, ОЛМИВ, ФМИП, ИТКН, ТиКМИ и др., 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 Валентине Борисовиче Алесковском, которому удалось привить автору представленной работы устойчивый интерес к химии твёрдого тела и высокоорганизованных веществ.