

УДК 548.734.3+539.27+549.514.5

## СТРУКТУРА МОДИФИЦІЮЮЩЕГО КОМПОНЕНТА В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА І ОКСИДОВ Mg, Mn, Ni, Zn

Е.І. Оранская <sup>1\*</sup>, Н.І. Даниленко <sup>2</sup>, В.М. Богатырев <sup>1</sup>, Ю.І. Горников <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко Національної академії наук України  
ул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича Національної академії наук України  
ул. Кржижановського 3, Київ 03142, Україна

Методами рентгеноструктурного аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії і електронографії вивчена структура модифікуючих оксидів в наноконкомпозитах на основі пірогенного кремнезема і оксидів магнія, марганца, нікеля і цинка, отриманих методом жидкофазного модифікування з використанням ацетатів металів, з наступним термолізом при 600°C. З допомогою просвічуючої електронної мікроскопії показаний процес формування кристалічних оксидних фаз Zn, Mn і Ni в досліджуваних наноконкомпозитах.

### ВВЕДЕНИЕ

Практичне застосування наноконкомпозитів на основі пірогенного кремнезема і оксидів перехідних і рідкоземельних металів, отриманих методами хімічного жидкофазного модифікування кремнезема з використанням солей металів і наступного термолізу, визначається не тільки їх складом, але і структурою наноконкомпозита, включаючи розмір частинок металлосодержащих фаз і їх зв'язок з кремнеземною матрицею [1–3]. Застосування органічних солей металів і, в особливості, їх гідратів при хімічному модифікуванні пірогенного кремнезема дозволяє отримувати наноконкомпозити з нанесеними на кремнеземну матрицю нанорозмірними частинками оксидів металів, таких як Fe, Ti, Ni, Cu, Zn, Mn [2, 4, 5].

Цілью нинішньої роботи є вивчення структури наноконкомпозитів  $Me_xO_y/SiO_2$  ( $Me = Mg, Zn, Mn, Ni$ ) з використанням комплексу прямих методів – рентгеноструктурного аналізу (РСА), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) і електронографії (ЭГ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТЬ

Наноконкомпозити  $Me_xO_y/SiO_2$  ( $Me = Mg, Zn, Mn, Ni$ ) з різним вмістом металу (від 0,2 до 3 ммоль/г  $SiO_2$ , що відповідає 1,5–19 мас.%) були отримані методом хімічного модифікування пірогенного кремнезема марки

\* контактний автор *el\_oranska@mail.ru*

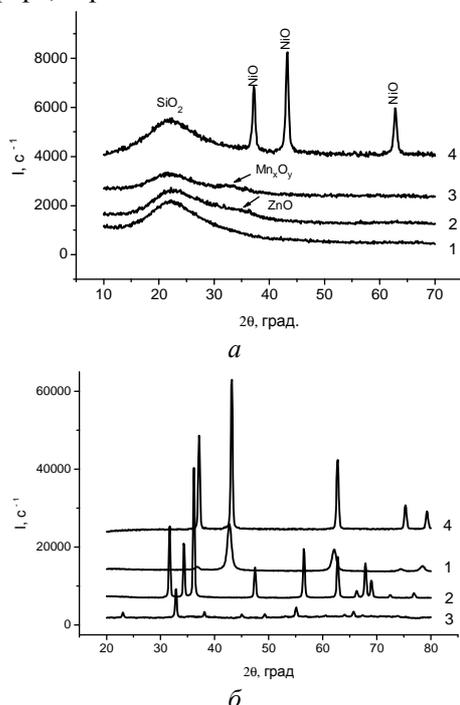
Аэросил (Degussa) з удільною поверхністю 380 м<sup>2</sup>/г з використанням ацетатів металів  $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ , "ч" ТУ 6-09-3848-87,  $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ , "ч" ГОСТ 16538-79,  $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ , "чда" ГОСТ 10829-78,  $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ , "хч" ГОСТ 5823-78 і наступного термолізу при 600°C, як описано в [5]. Для порівняння використовували контрольний зразок  $SiO_2$ , отриманий шляхом обробки вихідного в умовах, ідентичних модифікуванню, без застосування ацетатів металів.

Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 в отфільтрованном  $CuK\alpha$ -ізлученні, ПЕМ мікрофотографії і електронограми отримували на електронному мікроскопі JEM-2100F з рентгеновським мікроаналізатором фірми Oxford.

### РЕЗУЛЬТАТИ І ОБСУЖДЕНИЕ

Згідно рентгенографічним даним, представленим на рис. 1а, наноконкомпозити  $Me_xO_y/SiO_2$  ( $Me = Mg, Zn, Mn, Ni$ ) складаються з аморфного кремнезема з включеними в нього рентгеноаморфними ( $Me = Mg$ ), слабо кристалічними ( $Me = Zn, Mn$ ) і кристалічними ( $Me = Ni$ ) металлосодержащими частинками. В той же час продукти відпалу ацетатів металів при 600°C на повітрі впродовж 2 ч, т.е. в умовах, ідентичних термолізу, представляють собою висококристалічні оксиди (рис. 1б) [5]. Значення середнього розміру кристалітів досліджуваних оксидів в складі наноконкомпозитів

и в свободном состоянии,  $d_{кр}$ , рассчитанные по уширению дифракционных линий на соответствующих рентгенограммах (уравнение Шеррера), представлены в таблице.



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов нанокомпозитов  $Me_xO_y/SiO_2$  (а) и ацетатов металлов (б),  $Me=Mg$  (1),  $Zn$  (2),  $Mn$  (3),  $Ni$  (4), отожженных на воздухе при  $600^\circ C$  в течение 2 ч

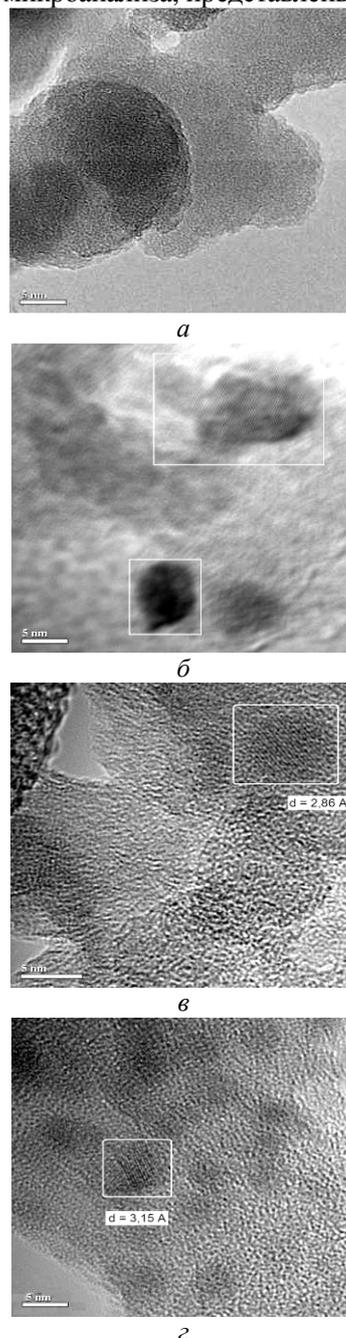
**Таблица.** Параметр тонкой структуры модифицирующего оксида

$Me_xO_y$	Средний размер кристаллитов, нм	
	оксид в свободном состоянии	оксид в составе модифицированного кремнезема
$NiO$	35	16
$ZnO$	35	5
$Mn_2O_3$	35	5
$MgO$	12	—

Приведенные значения  $d_{кр}$  оксидов в свободном состоянии позволяют классифицировать их по способности к кристаллизации или скорости кристаллизации в условиях, близких к условиям модифицирования ими кремнезема. Наибольшей способностью к кристаллизации среди исследуемых оксидов обладает  $NiO$  с наибольшим значением  $d_{кр}$ , наименьшей –  $MgO$  с наименьшим значением  $d_{кр}$ . В результате модифицирования кремнезема данными оксидами средний размер кристаллитов уменьшается, что указывает на препятствующее кристаллизации влияние кремнеземной

матрицы. В случае с  $MgO$  на дифрактограмме нанокompозита  $MgO/SiO_2$  отсутствуют пики, которые могли бы быть отнесены к фазе  $MgO$ .

Более полное представление о структуре металлосодержащих областей исследуемых нанокompозитов было получено при помощи просвечивающей электронной микроскопии на примере образцов с содержанием металла 3 ммоль/г  $SiO_2$  (19 мас.%). Характерные изображения областей, содержащих металл, по данным рентгеновского микроанализа, представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** ПЭМ микрофотографии образцов нанокompозитов  $Me_xO_y/SiO_2$ ,  $Me=Mg$  (а),  $Ni$  (б),  $Zn$  (в),  $Mn$  (г)

Анализ ПЭМ фотоснимков показал, что оксид магния в нанокompозите Mg/SiO<sub>2</sub> находится в аморфном состоянии. Оксид никеля в нанокompозите Ni/SiO<sub>2</sub> распределен в кремнеземе в виде частиц с широким распределением по размерам (5–100 нм), а также в виде аморфных областей с включением отдельных кристаллитов размером 5–15 нм, что хорошо согласуется со степенью кристалличности NiO, определенной рентгенографически в [6].

Особый интерес представляют нанокompозиты Zn/SiO<sub>2</sub> и Mn/SiO<sub>2</sub> (рис. 2в, з). На снимках данных образцов отчетливо видны участки упорядоченных семейств кристаллографических плоскостей с линейным размером ~5 нм на фоне протяженных аморфных областей (десятки нм). Измеренные по фотографиям межплоскостные расстояния коррелируют с межплоскостными расстояниями главных линий ZnO и оксидов марганца.

С использованием рентгеновского микроанализатора получены данные об элементном составе контрольного кремнезема и нанокompозита Ni/SiO<sub>2</sub>. Атомный состав контрольного SiO<sub>2</sub> в некоторых областях, обозначенных на микрофотографии, приведен в таблице (рис. 3).

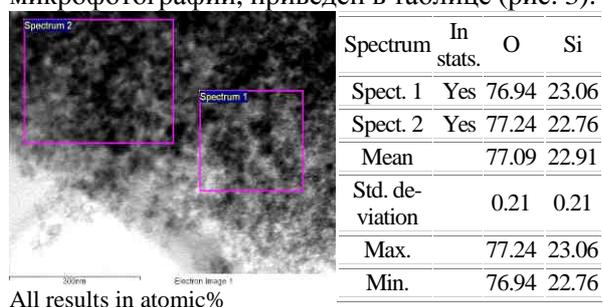
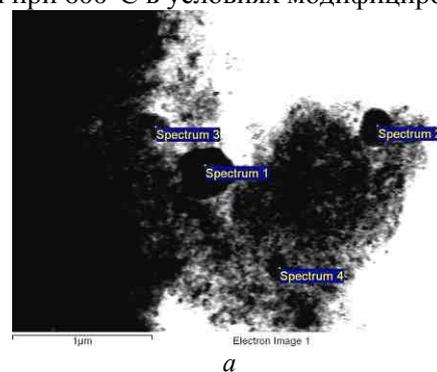


Рис. 3. ПЭМ микрофотография (а) и атомный состав (б) контрольного SiO<sub>2</sub>

Содержание атомов никеля, кремния и кислорода в обозначенных на микрофотографии областях нанокompозита Ni/SiO<sub>2</sub> (рис. 4а) представлено в таблице (рис. 4б).

Анализ ПЭМ снимков Ni/SiO<sub>2</sub> показывает, что атомы Ni локализованы в нанокompозите в отдельных областях и образуют частицы NiO. Их кристаллическая структура подтверждена электронограммой (рис. 4в). Такую структуру, по-видимому, имеют и другие Ni-содержащие области, обозначенные на микрофотографии. Сравнение данных атомного соотношения элементов в образцах SiO<sub>2</sub> и Ni/SiO<sub>2</sub> указывает на значительное содержание в них атомов кислорода. Это может свидетельствовать о

сохранении гидроксильных групп на поверхности кремнезема после термической обработки при 600°C в условиях модифицирования.



Spectrum	In stats.	O	Si	Ni
Spectrum 1	Yes	68.57	15.28	16.15
Spectrum 2	Yes	73.73	14.94	11.34
Spectrum 3	Yes	78.53	8.09	13.38
Spectrum 4	Yes	73.93	18.41	7.66
Mean		73.69	14.18	12.13
Std. deviation		4.07	4.35	3.57
Max.		78.53	18.41	16.15
Min.		68.57	8.09	7.66

All results in atomic%

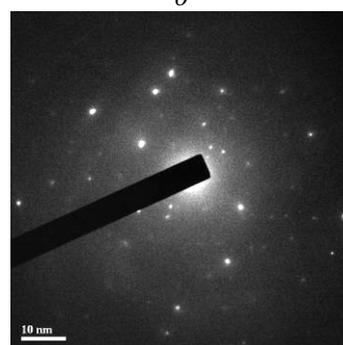


Рис. 4. ПЭМ микрофотография (а), атомный состав (б) и электронограмма (в) нанокompозита Ni/SiO<sub>2</sub>

Вернувшись к ПЭМ снимкам, представленным на рис. 2, видно, что упорядоченные участки фаз модифицирующих оксидов располагаются внутри протяженных наслаивающихся друг на друга аморфных слоев. Следовательно, процесс формирования структуры модифицирующих оксидов в условиях жидкофазного модифицирования пирогенного кремнезема с использованием ацетатов металлов и последующего термолиза при 600°C начинается с образования аморфных оксидных слоев. Упорядочение отдельных участков в них приводит к образованию первичных кристаллитов, а затем срастанию их в кристаллические частицы.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, с помощью методов РСА и ПЭМ было установлено, что образование аморфной, слабокристаллической или кристаллической фазы модифицирующего оксида в нанокompозитах  $Me_xO_y/SiO_2$  ( $Me = Mg, Ni, Zn, Mn$ ) определяется способностью оксида к кристаллизации в свободном состоянии. Исследуемые оксиды по способности к кристаллизации в условиях, подобных условиям модифицирования ими пирогенного кремнезема, располагаются в ряду  $Mg, Mn, Zn, Ni$  по возрастанию. Показано, что кремнезем наиболее препятствует кристаллизации модифицирующего оксида в случае его меньшей способности к кристаллизации в свободном состоянии. Формирование кристаллических частиц модифицирующего оксида проходит через стадии образования аморфных слоев, первичных разрозненных кристаллитов внутри этих слоев, срастания кристаллитов. Размер частиц модифицирующего оксида и распределение их по размерам в большой степени определяется размером и распределением в объеме нанокompозита исходных аморфных оксидных слоев.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Turov V.V. et al. Composite powders with titania grafted onto modified fumed silica // Powder Technology. – 2006. – V. 164. – P. 153–167.
2. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Богатырев В.М., Петрусь Л.В. Рентгенографическое изучение формирования нанокристаллического оксида титана на кремнеземе, модифицированном тетраизопророксидом титана // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11–12. – С. 284–290.
3. Bogatyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et al. Synthesis and characterization of  $Fe_2O_3/SiO_2$  nanocomposites // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 338, N 2. – P. 376–388.
4. Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Gaeva M.V. et al. Synthesis of nanocomposites  $M_xO_y/SiO_2$ : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium // Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii. – 2007. – V. 5, N 2. – С. 425–433.
5. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокompозиты  $M_xO_y/SiO_2$  на основе пирогенного кремнезема и ацетатов  $Ni, Mn, Cu, Zn, Mg$  // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.
6. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И. и др. Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных нанокompозитов  $NiO/SiO_2$  // Поверхность. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 178–189.

Поступила 27.05.2011, принята 06.06.2011

## Структура модифікуючого компонента в нанокompозитах на основі пірогенного кремнезему та оксидів $Mg, Mn, Ni, Zn$

О.І. Оранська, М.І. Даниленко, В.М. Богатырев, Ю.І. Горников

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, el\_oranska@mail.ru

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України  
вул. Кржижановського 3, Київ 03142, Україна

За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії та електронографії вивчено структуру модифікуючих оксидів в нанокompозитах на основі пірогенного кремнезему та оксидів магнію, мангану, нікелю та цинку, одержаних методом рідиннофазного модифікування з використанням ацетатів металів та подальшого термолізу при  $600^\circ C$ . За допомогою просвічуючої електронної мікроскопії показано процес формування кристалічних оксидних фаз  $Mn, Ni$  і  $Zn$  в досліджуваних нанокompозитах.

## Structure of Modifying Component in Nanocomposites Based on Fumed Silica and $Mg, Mn, Ni, Zn$ Oxides

O.I. Oranska, M.I. Danylenko, V.M. Bogatyrev, Yu.I. Gornikov

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, el\_oranska@mail.ru

Frantsevich Institute of Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine  
3 Krzhuzhanovsky Street, Kyiv 03142, Ukraine

By means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and electron diffraction, the structures of modifying oxides have been studied in the nanocomposites based on fumed silica and oxides of magnesium, manganese, nickel, and zinc obtained from metal acetates by liquid-phase modifying, followed by thermolysis at  $600^\circ C$ . By means of transmission electron microscopy, the formation of crystalline oxide phases  $Zn, Mn,$  and  $Ni$  in the nanocomposites studied has been shown.