

НАНОКОМПОЗИТЫ M_xO_y/SiO_2 НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА И АЦЕТАТОВ Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

В.М. Богатырев, Л.И. Борисенко, Е.И. Оранская, М.В. Галабурда

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Рассмотрены закономерности формирования нанокomпозитов M_xO_y/SiO_2 путем термоокислительной деструкции ацетатов Cu, Mn, Mg, Ni и Zn, адсорбированных на поверхности пирогенного кремнезема. Установлено, что деацетилирование в поверхностных соединениях протекает в более широком температурном интервале в сравнении с исходными кристаллогидратами ацетатов металлов. Определен фазовый состав нанокomпозитов и размеры сформированных кристаллитов.

Введение

Наноразмерным системам M_xO_y/SiO_2 уделяется пристальное внимание в связи с, возможностями их использования в области создания новых катализаторов, неорганических композитов для оптики, керамики, сенсорной техники [1 – 7]. Важнейшее влияние на строение и свойства нанокomпозитов оказывают методы синтеза, соотношение и природа компонентов, температурные режимы обработки.

Одним из факторов, влияющих на размерность получаемых оксидных частиц, является строение высокодисперсного кремнезема, который для получения нанокomпозитов M_xO_y/SiO_2 служит одновременно и компонентом наносистемы, и средой (матрицей) для синтеза наночастиц оксида металла M_xO_y [8].

В работе рассмотрены закономерности формирования оксидных нанокomпозитов M_xO_y/SiO_2 с использованием ацетатов Ni, Mn, Mg, Cu, Zn и пирогенного кремнезема.

Экспериментальная часть

Для синтезов использован пирогенный кремнезем марки Аэросил А-380 (DEGUSSA) и ацетаты металлов: $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$, «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; $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, «чда» ГОСТ 5852-79; $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, «хч» ГОСТ 5823-78.

Синтез образцов проводили по единой схеме, в несколько стадий. На первой стадии готовили гомогенную дисперсию кремнезема в водном растворе соответствующего ацетата металла при расчетном соотношении компонентов, с использованием пропеллерной мешалки «EUROSTAR power-b», при 500 об/мин. Образцы готовили по три концентрации для каждого металла 0,2, 1,0 и 3,0 ммоль/г SiO_2 . Вторая стадия включала высушивание дисперсии в слое толщиной 4 – 7 мм при температуре 130 °С в течение 5 ч. Далее кусочки ксерогеля измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с ячейкой 0,5 мм. На последней, третьей стадии синтеза нанокomпозитов порошки прокаливали 2 ч при 600 °С в атмосфере воздуха. В качестве контрольных образцов при измерениях использовали пирогенный кремнезем и исходные ацетаты металлов. Исходный кремнезем А-380, использованный для контрольных измерений, предварительно подвергали всем стадиям получения нанокomпозита в отсутствии ацетатов металлов (гомогенизация водной дисперсии, сушка, измельчение, просеивание и прокаливание).

ИК спектроскопические измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с Фурье преобразованием (Фурье-ИКС). В работе использована приставка для диффузного отражения, которая позволяет проводить измерения при комнатной и повышенной температурах. Приведенные в работе величины интегральной интенсивности полос поглощения (I , отн. ед.) определяли исходя из интегральной интенсивности полос поглощения в единицах функции Кубелка-Мунк приведенной к единице интегральной интенсивности полосы поглощения обертона Si-O-Si при 1870 см^{-1} . Для обработки спектров использовали программу «Omnice v.6.1».

Термоокислительную деструкцию ацетатов металлов исследовали методом термогравиметрии с использованием дериватографа марки «Q-1500D» с системой компьютерной регистрации данных.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu Ka линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу-Брентано. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [9].

Результаты и их обсуждение

На двух первых стадиях синтеза нанокomпозитов исходные ацетаты металлов, в виде кристаллогидратов, растворяются в воде и, после высушивания дисперсии с кремнеземом, находятся на поверхности SiO_2 в адсорбированном состоянии. Эти две стадии синтеза представлены общими для всех образцов технологическими операциями, в результате которых исходные кристаллогидраты ацетатов металлов превращаются в поверхностные соединения ацетатов металлов, и конечный продукт на этом промежуточном этапе синтеза можно схематически представить в виде



Содержание адсорбированных ацетатов металлов во всех образцах контролировали методом Фурье-ИКС диффузного отражения. Содержание ацетатов оценивали по линейности величин интегральной интенсивности полос поглощения симметричных валентных колебаний полосы поглощения связей C=O в области $1490 - 1380 \text{ см}^{-1}$. Во всех образцах для концентрационной серии одного металла экспериментальные точки описываются уравнением прямой с коэффициентом корреляции не менее 0,99 (рис. 1).

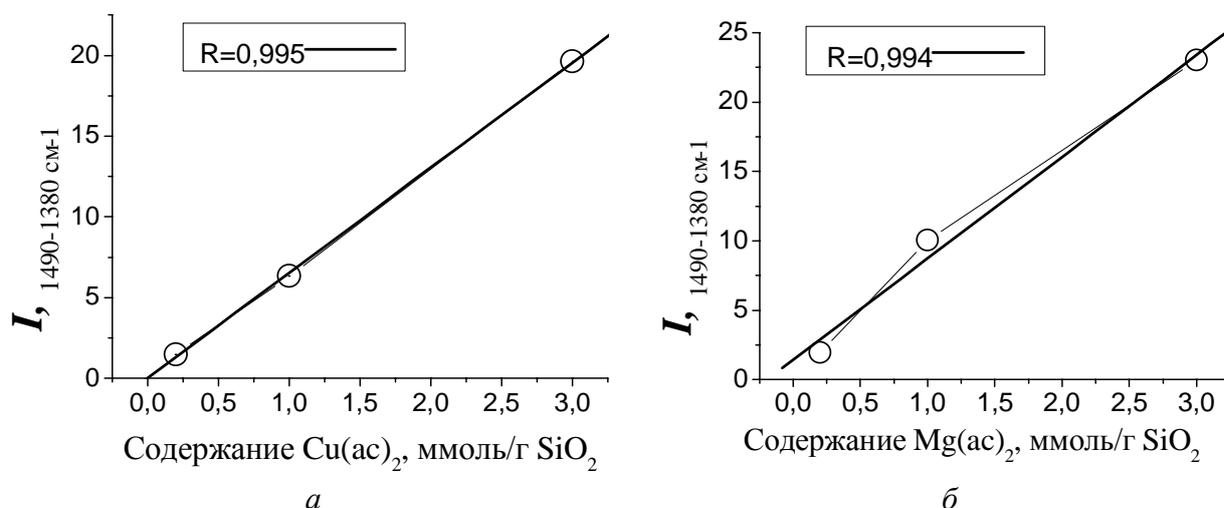


Рис.1. Изменение интегральной интенсивности полосы поглощения симметричных валентных колебаний связей C=O от содержания адсорбированных ацетатов меди (а) и магния (б).

Выбор для оценки содержания полосы симметричных валентных колебаний C=O в области 1490 – 1380 см⁻¹ связан с влиянием полосы поглощения физически сорбированной воды (1630 см⁻¹) на полосу асимметричных валентных колебаний связей C=O в области 1660 – 1500 см⁻¹. Особенно велик вклад физсорбированной воды при малом содержании ацетатов (рис. 2).

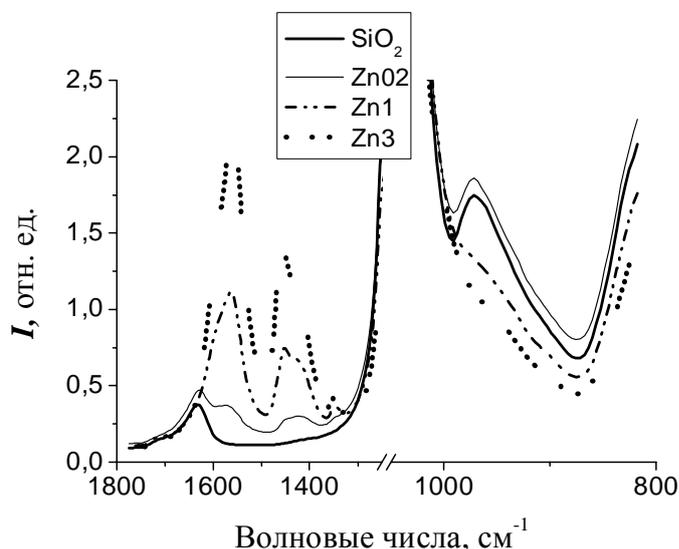


Рис. 2. Фурье-ИКС диффузного отражения образцов с адсорбированным ацетатом цинка при содержании: 0,2 (Zn02), 1,0 (Zn1) и 3,0 (Zn3) ммоль/г SiO₂ и контрольного образца SiO₂.

С увеличением содержания адсорбированных ацетатов наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения групп SiO-H, что может являться результатом образования адсорбционных комплексов с водородной связью между кислородом карбонильных групп C=O ацетатных анионов и водородом силанольных групп поверхности кремнезема (рис. 3).

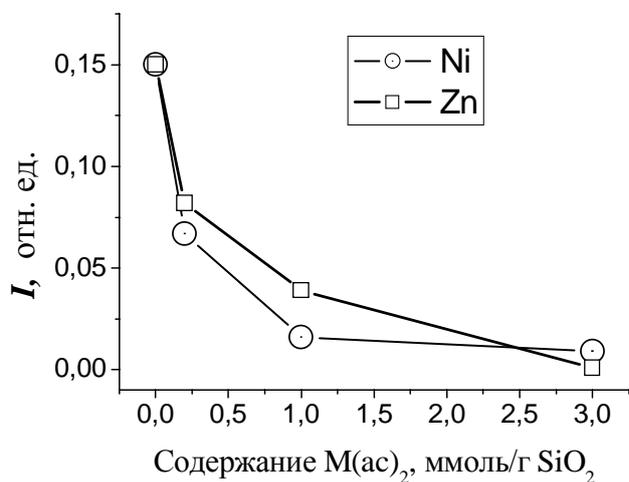
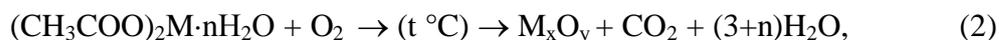


Рис. 3. Влияние адсорбированных ацетатов никеля и цинка на величину интегральной интенсивности полосы поглощения силанольных групп (3748 см⁻¹).

Получение оксидов металлов основано на термоокислительной деструкции ацетатов металлов по реакции:



где M – Ni, Zn, Mg, Mn, Cu; x = 1 и y = 1.

В предположении сохранения начальной валентности металла (II) получаем оксид общей формулы MO (x = 1, y = 1). При отличных от 1 значения x и y, изменяются и стехиометрические коэффициенты у компонентов реакции.

Исходные ацетаты металлов тестировали методом термогравиметрии. Результаты представлены на рис. 4. В табл. 1 приведены потери массы по температурам на основе кривых ТГ и расчетные данные потери массы при окислении ацетатов по уравнению 2, т.е. в расчете на образование оксидов вида MO. Термоокислительное разложение соединений состоит из трех основных этапов. На первом этапе деструкции до 200 °C происходит удаление кристаллизационной воды. Второй этап разложения наблюдается в интервале 200 – 400 °C и характеризуется разрушением ацетатов, удалением летучих углеродных компонентов и формированием оксида металла. На третьем этапе в интервале 400 – 1000 °C характерно незначительное изменение массы оксида, что может быть связано с формированием более совершенных кристаллических структур.

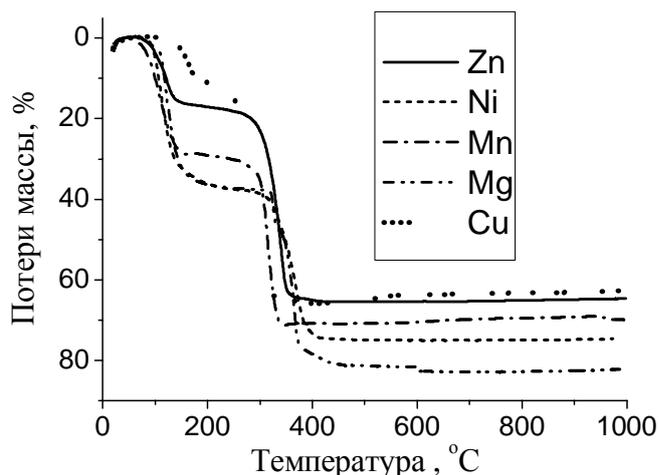


Рис. 4. Термограммы окислительной деструкции исходных кристаллогидратов ацетатов металлов. На графике указаны соответствующие металлы.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные потери массы кристаллогидратов ацетатов металлов при термоокислительной деструкции с образованием оксида формулы MO

Исходный кристаллогидрат металла	Потери массы по ТГ (%) при температурах, °C				Расчетные потери массы (%) при образовании MO
	215	400	600	1000	
$\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,7	65,8	63,6	62,8	60,2
$\text{Mg}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36,7	77,4	81,6	82,2	81,2
$\text{Mn}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹	29,4	70,8	70,5	69,8	71,1
$\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36,7	73,4	75,0	74,6	70,0
$\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,4	65,0	65,4	64,6	62,9

¹ расчетные потери массы при образовании Mn_2O_3 и Mn_3O_4 составили, соответственно 67,8 и 68,9 %.

Температура начала отсчета 215 °C использована, как точка, находящаяся на горизонтальном участке кривых ТГ между этапами дегидратации и деацетилирования во всех образцах. Реальный температурный интервал между окончанием дегидратации и началом деацетилирования по ТГ составляет 100 – 120 °C для большинства металлов (кроме Cu). Начало разрушения ацетатных групп находится в температурном интервале от 250 °C для ацетата Cu и 310 °C для ацетата Mg. Несколько завышенные экспериментальные значения потери массы при 1000 °C, в сравнении с расчетными, могут быть связаны с присутствием влаги в исходных ацетатах и в результате их разложения с образованием иных конечных продуктов.

Аналогичная оценка окислительного термолитиза для адсорбированных ацетатов металлов осложняется отсутствием точной информации о строении поверхностных соединений ацетатов. В описании конечного продукта первых двух стадий процесса синтеза схемой 1 мы предположили безводное состояние ацетатов в адсорбированном состоянии. Предпосылками для такой оценки являются температура сушки дисперсии – 130 °С, возможность образования водородных связей с силанольными группами, которые могут составить конкуренцию формированию кристаллогидрата (рис. 3) и результаты исследования методом Фурье-ИКС диффузного отражения при повышенных температурах.

Известно, что положение полос поглощения карбонильных групп в ацетатах металлов зависит от кристаллического строения вещества [10]. Мы исследовали образцы исходных кристаллогидратов ацетатов и предшественников нанокomпозитов с содержанием адсорбированных ацетатов 3,0 ммоль/г SiO₂. На спектрах (рис. 5) наблюдается сдвиг полосы поглощения валентных асимметричных колебаний связей С=О с повышением температуры до 120 °С. Важным является тот факт, что это смещение не является температурным изменением, наблюдаемым в ИК спектроскопии [11]. Охлаждение образца до комнатной температуры непосредственно в спектрометре, не привело к восстановлению начального положения полосы поглощения, что связано с дегидратацией кристаллогидрата и изменением его кристаллического строения.

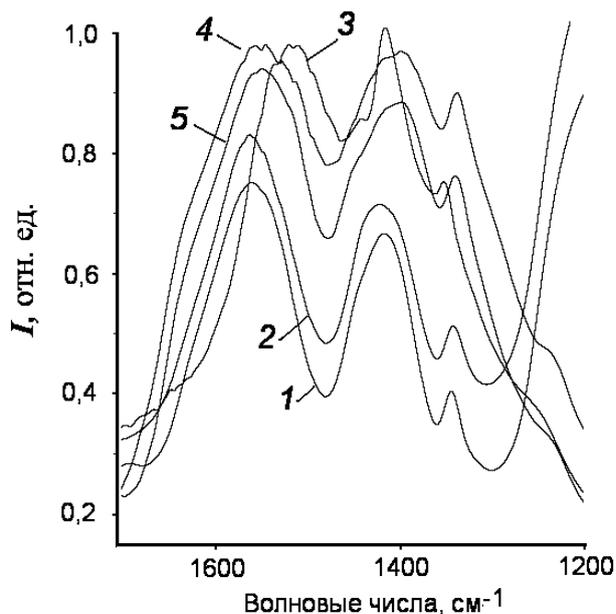


Рис. 5. Полосы поглощения валентных колебания связей С=О : в адсорбированном ацетате никеля с содержанием 3 ммоль/г SiO₂ при температуре 22 °С (1) и 116 °С (2); в исходном ацетате никеля при 19 °С (3), 120 °С (4) и охлажденном до 27 °С (5). Приведенные ИК спектры имеют различный масштаб по интегральной интенсивности и сопоставлены только для оценки величин сдвига полос поглощения.

Процесс термического разрушения ацетатов металлов, адсорбированных на поверхности высокодисперсного кремнезема, имеет важные отличия от исходных образцов кристаллогидратов ацетатов металлов. На рис. 6 приведены термограммы для образцов с адсорбированным ацетатом никеля при различных концентрациях в сравнении с контрольным образцом исходного кремнезема и группа термограмм для всех металлов при одинаковом содержании адсорбированных ацетатов.

Сравнение результатов измерений потерь массы образцов, приведенные на рис. 4 и 6 показывает, что изменяется явное разграничение в температурах между дегидратацией и деацетилированием. Одновременно возрастает до 530 °С максимальная температурная граница второго этапа разложения ацетатов металлов.

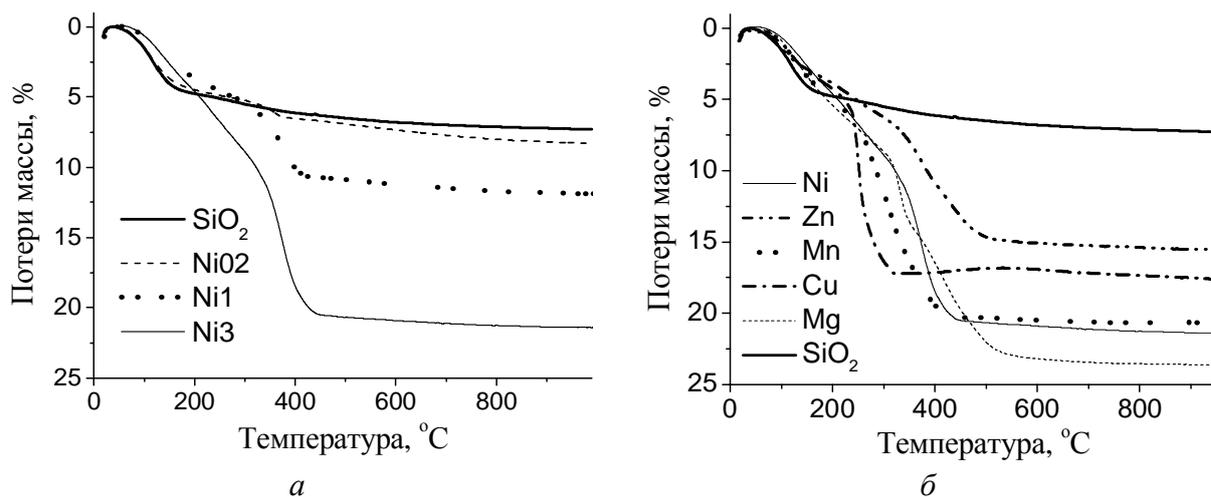


Рис. 6. Термограммы образцов контрольного кремнезема (SiO_2) и с адсорбированными ацетатами металлов: *a* – содержание ацетата никеля 0,2 (Ni02), 1,0 (Ni1) и 3,0 (Ni3) ммоль/г SiO_2 ; *б* – содержание адсорбированных ацетатов металлов по 3,0 ммоль/г SiO_2 .

Расчеты содержания ацетатных групп по кривым ТГ потерь массы в интервале 215 – 600 °С проведены в представлении о дегидратированном состоянии ацетатов металлов в наших образцах. Оказалось, что для образцов с содержанием ацетатов 1,0 и 3,0 ммоль/г SiO_2 содержание ацетатных групп составило 60 – 80 % от использованных в синтезе, а для образцов с содержанием ацетатов 0,2 ммоль/г SiO_2 составило 120 – 150 %. Эти результаты хорошо объясняются, если принять во внимание, что адсорбция ацетатов 0,2 ммоль/г мало препятствует адсорбции воды на кремнеземе (рис. 2). Кривые ТГ для контрольного и модифицированного образцов (Ni02) в этом случае очень близки (рис. 6, *a*) и дегидратация кремнезема завышает расчетные результаты.

Для образцов с содержанием ацетатов 1,0 и 3,0 ммоль/г SiO_2 , адсорбированная на SiO_2 вода не может внести существенный вклад в потери массы, что следует из сравнения кривых ТГ (рис. 6). Потери массы образцов до температуры 215 °С объясняются деацетилизацией ацетатов металлов в составе адсорбционных комплексов при более низких температурах, чем в нативном состоянии.

Для полноты термоокислительной деструкции образцы кремнезема с адсорбированными ацетатами металлов поместили в фарфоровые лодочки слоем толщиной 15 – 18 мм и прокалили муфельной печи при 600 °С в течение 2 ч. В процессе окислительной деструкции адсорбированных ацетатов металлов формируются оксидные наночастицы, которые расположены на поверхности кремнезема и в межчастичном пространстве агрегатов и ассоциатов из первичных непористых частиц пирогенного кремнезема. Рентгеноструктурный анализ нанокмозитов полученных при 600 °С проводили в сравнении с образцами после дериватографических измерений, которые в режиме программированного повышения температуры были нагреты до 1000 °С (рис. 7).

Рентгеноструктурные характеристики всех полученных нанокмозитов приведены в табл. 2.

Погрешность определения среднего размера кристаллитов составляет от 2 до 10 % в зависимости от интенсивности дифракционного пика, по которому рассчитывается данная величина, при погрешности определения интенсивности пропорциональной $1/\sqrt{N}$, где N – число импульсов/сек. Она наименьшая для образцов, содержащих Ni, и возрастает при переходе к Cu, Zn и Mn.

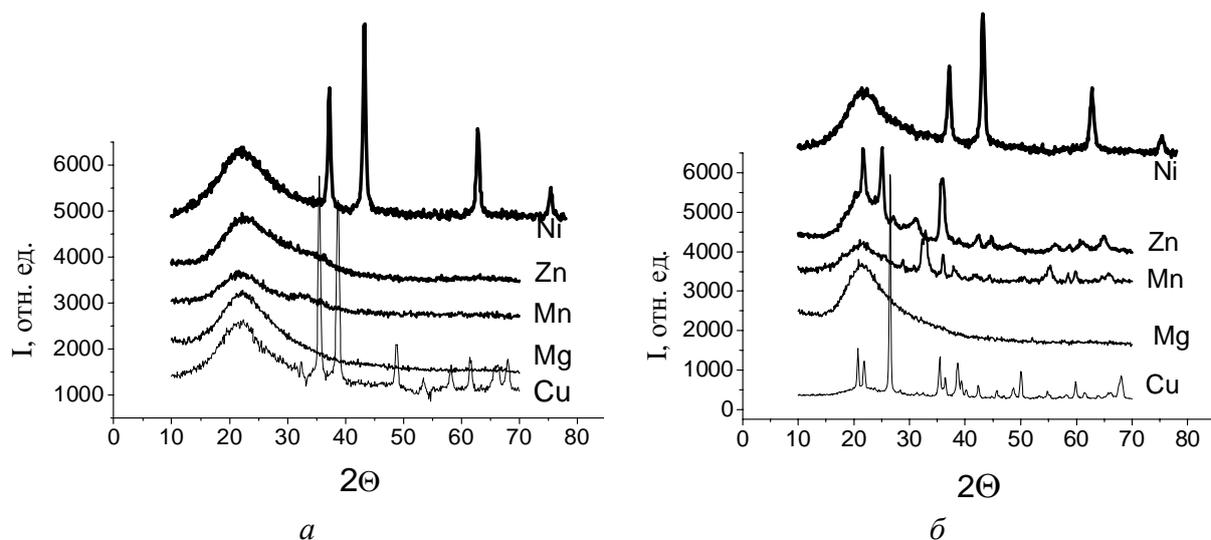


Рис. 7. Дифрактограммы нанокompозитов с содержанием металлов 3 ммоль/г SiO₂ прокаленные при 600 °С (а) и 1000 °С (б)

Таблица 2. Фазовый состав и размер частиц кристаллитов в нанокompозитах

Металл	Концентрация металла, ммоль/г SiO ₂	600 °С		1000 °С	
		Фазовый состав	Размер, нм	Фазовый состав	Размер, нм
Ni	0,2	NiO	15	NiO	15
	1,0	NiO	16	NiO	15
	3,0	NiO	17	NiO	15
Mn	0,2	аморфный	-	аморфный	-
	1,0	аморфный	-	Mn ₇ SiO ₁₂ Mn ₃ O ₄	25 20
	3,0	Начало кристаллизации	-	Mn ₇ SiO ₁₂ Mn ₃ O ₄	25 23
Zn	0,2	аморфный	-	аморфный	-
	1,0	аморфный	-	β-Zn ₂ SiO ₄	14
	3,0	Начало кристаллизации	-	β-Zn ₂ SiO ₄	14
Mg	0,2	аморфный	-	аморфный	-
	1,0	аморфный	-	аморфный	-
	3,0	аморфный	-	аморфный	-
Cu	0,2	аморфный	-	аморфный	-
	1,0	CuO	20	CuO	30
	3,0	CuO	22	CuO SiO ₂ кварц SiO ₂ кристобалит	30 31 29

Полученные результаты показали, что после прокаливания при 600 °С в большинстве образцов (кроме Ni), при содержании металлов 0,2 ммоль/г SiO₂ оксидная фаза полностью рентгеноаморфная. С повышением концентрации металлов до 3 ммоль/г SiO₂ нанокристаллиты сформировались только в нанокompозитах с никелем и медью. Повышение температуры от 600 до 1000 °С привело к формированию кристаллической фазы во всех образцах, кроме магнийсодержащих. Для цинка, при 1000 °С в условиях про-

веденного эксперимента, наблюдается формирование кристаллического силиката β - Zn_2SiO_4 . Для марганца – образование оксида Mn_3O_4 и силиката Mn_7SiO_{12} .

Для оксида меди соблюдается правило увеличения размеров кристаллитов с повышением температуры обработки. Некоторое уменьшение размеров для кристаллитов оксида никеля можно отнести за счет влияния различных схем термообработки. В одном случае, статические условия в течение 2 ч при 600 °С, а в другом – программированный нагрев до 1000 °С со скоростью 10 град/мин.

Важной характеристикой наносистем является удельная поверхность. В табл. 3 приведены результаты измерения удельной поверхности нанокompозитов методом низкотемпературной десорбции аргона. Во всех образцах наблюдается тенденция к уменьшению величины удельной поверхности с повышением содержания металлоксидной фазы. Причинами таких изменений является заполнение пор в ассоциатах и агрегатах первичных частиц SiO_2 , образование новой оксидной фазы с частицами большего размера, чем у кремнеземной матрицы и большая, в сравнении с кремнеземом, плотность оксидов металлов.

Таблица 3. Удельная поверхность нанокompозитов после термообработки при 600 °С

Содержание металла, ммоль/г SiO_2	Удельная поверхность нанокompозитов M_xO_y/SiO_2 , m^2/g) ¹				
	NiO/SiO_2	Mg_xO_y/SiO_2	Mn_xO_y/SiO_2	Zn_xO_y/SiO_2	CuO/SiO_2
0,2	360	353	333	355	369
1,0	328	262	255	273	351
3,0	289	190	176	224	256

¹ Удельная поверхность контрольного образца SiO_2 составила 379 m^2/g

Рассматривая результаты описанного метода синтеза нанокompозитов можно предположить, что до температуры 600 °С окислительная деструкция адсорбированных на кремнеземе ацетатов металлов сопровождается образованием оксидной системы MO/SiO_2 с фазой MO в рентгеноаморфном или кристаллическом состоянии. В условиях повышения температуры до 1000 °С протекают твердофазные реакции с образованием силикатов (Zn , Mn), повышением степени окисления металла (Mn) и процессы образования кристаллического SiO_2 (Cu).

Выводы

Установлено, что адсорбция ацетатов Ni , Mn , Cu , Zn и Mg на поверхности пирогенного кремнезема приводит к расширению температурного интервала термоокислительной деструкции. Деацетилирование поверхностных соединений начинается при более низких температурах, чем при деструкции кристаллогидратов ацетатов этих металлов.

Природа металла, концентрация ацетата и температура термообработки в кислородсодержащей атмосфере имеют решающее влияние на фазовый состав конечного нанокompозита. Ацетат никеля во всех вариантах использованного метода синтеза формирует нанокристаллическую фазу NiO , тогда как ацетат магния при всех концентрациях до 1000 °С формирует рентгеноаморфную фазу.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (проект 4481).

Литература

1. Zheng Mingfang, Zhao Tianbo, Xu Wenguo Preparation and characterization of Cu/SiO_2 catalyst by co-gelation process // J. Mat. Sci. – 2007. – V. 42, Iss. 19. – P. 8320 – 8325.

2. Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure-activity correlation / S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G.V. Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield // J. Catalysis. – 2006. – V. 242, Iss. 2. – P. 319 – 331.
3. Patcas F., Buciuman F.-C. Investigations on Formation and Structure of MnO_x/SiO₂ Catalysts // Z. Phys. Chem. – 2001. – V. 215, Iss. 1. – P. 29 – 36.
4. Crciun R., Dulmiț N. Ethylbenzene Oxidative Dehydrogenation on MnO_x/SiO₂ Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V. 38, Iss. 4. – P. 1357 – 1363.
5. Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A. Complexes of Cu(II) with Polyvinyl Alcohol as precursors for the preparation of CuO/SiO₂ nanocomposites // Mat. Res. Innov. – 2000. – V. 3, Iss. 5. – P. 308 – 312.
6. Elmir L., Amlouk A., Barthou C. Synthesis and luminescence properties of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composite based on nanosized zinc oxide-confined silica aerogels // Physica. B, Condensed matter. – 2007. – V. 388, № 1 – 2. – P. 412 – 417.
7. Zhang Rong, Sun Yu-han, Peng Shao-yi Dehydrogenation of methanol to methyl formate over CuO-SiO₂ gel catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. – 1999. – V. 67, № 1. – P. 95– 102.
8. 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, Iss. 3. – P. 153 – 167.
9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаб. – 1994. – Т. 60, № 1. – 28 с.
10. Смит А. Прикладная спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
11. Богатырев В.М. Спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции эфиров на поверхности модифицированного кремнезема // Журн. прикл. спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 3. – С. 326 – 332.

M_xO_y/SiO₂ NANOCOMPOSITES BASED ON FUMED SILICA AND ACETATES OF Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

V.M. Boratyrev, L.I. Borysenko, O.I. Oranska, M.V. Galaburda

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

This article describes the pattern of formation of M_xO_y/SiO₂ nanocomposites by thermal decomposition of acetates of Cu, Mn, Mg, Ni and Zn, adsorbed on the silica surface. It was shown that deacetylation of surface compounds proceeds in a wider temperature range, compared to the original crystalline acetates. The phase state of nanocompounds and the size of formed crystalline particles were determined.

НАНОКОМПОЗИТИ M_xO_y/SiO_2 НА ОСНОВІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ І АЦЕТАТІВ Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

В.М. Богатирьов, Л.І. Борисенко, О.І. Оранська, М.В. Галабурда

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

Розглянуті закономірності формування наноконкомпозитів M_xO_y/SiO_2 шляхом термоокиснювальної деструкції ацетатів Cu, Mn, Mg, Ni і Zn, адсорбованих на поверхні пірогенного кремнезему. Встановлено, що деацетилювання в поверхневих сполуках протікає в більш широкому температурному інтервалі в порівнянні з вихідними кристалогідратами ацетатів металів. Визначено фазовий склад наноконкомпозитів і розміри сформованих кристалітів.