

УДК 544.723

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ M_xO_y/SiO_2 И $C/M_xO_y/SiO_2$

В.М. Богатырев^{1*}, Е.И. Оранская¹, В.М. Гунько¹, Р. Лебода², Я. Скубишевска-Зиемба²

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина
Университет Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской 3, Люблин 20-031, Польша*

Синтезирована серия нанокмпозитов M_xO_y/SiO_2 и $C/M_xO_y/SiO_2$ ($M = Mg, Mn, Ni, Cu$ и Zn) на основе высокодисперсного кремнезема А-380 с использованием термоокислительной деструкции ацетатов металлов (концентрация 0,2, 1,0 и 3,0 ммоль/г SiO_2) и карбонизации адсорбированного полистирола (0,5 г полистирола на грамм композита). Анализ фазового состава, ИК-спектральных и структурно-адсорбционных характеристик материалов позволил выявить некоторые общие закономерности, а также различия в строении материалов в зависимости от типа металла и концентрации нанесенных фаз.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия интенсивно развиваются работы по созданию неорганических нанокмпозитов, что обусловлено особыми физико-химическими свойствами таких материалов и перспективами создания на их основе новых эффективных адсорбентов, катализаторов, источников тока, сенсоров, композиционных материалов и т.д. [1, 2].

При синтезе нанокмпозитов широко используют методы термической и термоокислительной деструкции прекурсоров. Термическим окислением адсорбированных комплексных соединений и солей металлов получают оксидные наносистемы [3, 4]. Размеры пор матрицы, которые являются реакционным пространством, обуславливают размеры получаемых частиц [5]. Важным фактором синтеза на/в матрице являются активные центры ее поверхности, которые могут фиксировать реакционные компоненты за счет образования адсорбционных комплексов или хемосорбированных поверхностных соединений и служить местом образования новых структур. Окислительный термолиз адсорбированных на кремнеземе соединений является широко распространенным способом получения оксидных систем M_xO_y/SiO_2 с различными металлами [6–8]. Химическое модифицирование поверхно-

сти кремнезема соединениями металлов также является одним из этапов синтеза углеродно-оксидных нанокмпозитов $C/M_xO_y/SiO_2$, где М – атом металла модифицирующего реагента.

При пиролизе летучих органических соединений в инертной атмосфере формируются углеродные структуры как внутри пор, так и на внешней поверхности кремнеземных частиц. Гибридные углеродно-оксидные адсорбенты обладают важными отличиями от механических смесей индивидуальных материалов, что определяется особенностями условий формирования и распределения углеродной составляющей нанокмпозитов [9, 10]. Обычно такой углерод имеет высокую плотность, обладает малым объемом микропор и низкой удельной поверхностью. Углерод, полученный пиролизом высокомолекулярных соединений, адсорбированных на кремнеземной матрице, формирует структуры, определяемые строением полимерного предшественника и условиями синтеза, что позволяет варьировать структурные свойства конечных материалов.

Термическая деструкция полимеров на поверхности дисперсных оксидов является важным направлением в создании углеродно-оксидных нанокмпозитов для различных применений [10–14]. Известно, что природа дисперсной матрицы оказывает существенное влияние на процесс термического разложения

* контактный автор vbogat@ukr.net

адсорбированных полимеров [15–17]. Соединения металлов, введенные в систему до процесса пиролиза, могут не только претерпевать превращения, восстанавливаясь продуктами пиролиза до металла, но и влиять на структуру формирующейся углеродной фазы и всего материала в целом [18].

В данной работе рассмотрено влияние условий синтеза (природа металлов и концентрация реагентов) на изменение структурно-адсорбционных характеристик нанокомпозитов M_xO_y/SiO_2 и $C/M_xO_y/SiO_2$ ($M = Mg, Mn, Ni, Cu$ и Zn) на основе нанокремнезема, полученных термоокислительной деструкцией адсорбированных ацетатов металлов и карбонизацией адсорбированного полистирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксидных нанокомпозитов использовали аэросил А-380 (Degussa) и ацетаты металлов: $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, "чда" ГОСТ 10829-78; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, "ч" ГОСТ 16538-79; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, "ч" ТУ 6-09-3848-87; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, "чда" ГОСТ 5852-79; и $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, "хч" ГОСТ 5823-78.

Синтез образцов M_xO_y/SiO_2 проводили упариванием дисперсии кремнезема в водном растворе ацетата металла с последующим прокаливанием при $600^\circ C$ на воздухе. Детально условия синтеза описаны ранее [19]. Для приготовления образцов использовали три концентрации каждого ацетата металла (0,2, 1,0 и 3,0 ммоль/г SiO_2). Контрольный образец кремнезема подвергали всем стадиям получения композитов, но без ацетатов металлов (гомогенизация водной дисперсии, сушка, измельчение, просеивание и прокаливание).

Синтез углеродно-оксидных композитов $C/M_xO_y/SiO_2$ проводили в две стадии. На первой стадии нанокомпозиты M_xO_y/SiO_2 обрабатывали раствором полистирола (Aldrich, молекулярный вес $M_w = 35$ кДа) в толуоле марки "чда" ГОСТ 5789-78. На второй стадии полистирол карбонизовали в инертной атмосфере азота. Адсорбцию полистирола проводили по общей схеме: в стеклянную колбу с притертой пробкой помещали $3,00 \pm 0,01$ г нанокомпозита и $1,50 \pm 0,01$ г гранулированного полимера; вливали 75 мл толуола и при периодическом перемешивании выдерживали двое суток; дисперсию подогревали до начала появления пузырьков и охлаждали; загущенную диспер-

сию разливали тонким слоем на стеклянные пластины для удаления растворителя при комнатной температуре и затем сушили при $80^\circ C$ до полного удаления толуола. Полученный продукт растирали в ступке и просеивали через сито с ячейкой 0,5 мм. Карбонизацию полистирола, адсорбированного на поверхности M_xO_y/SiO_2 , проводили в кварцевом реакторе в атмосфере сухого азота при скорости потока газа 90–100 мл/мин. Конструкция реактора обеспечивала одновременную обработку нескольких образцов. Температурные условия пиролиза: $20–280^\circ C$ при скорости нагрева $\beta = 10^\circ C/мин$; $280–420^\circ C$ при $\beta = 5^\circ C/мин$; $420–800^\circ C$ при $\beta = 10^\circ C/мин$; образец выдерживали 30 мин при $800^\circ C$, затем снижали температуру со скоростью $10–5^\circ C/мин$ (табл. 1).

Таблица 1. Содержание металлов и фазовый состав композитов M_xO_y/SiO_2

Образец	C_m , ммоль/г	Фазовый состав	Размер кристаллитов, нм
02Cu	0,2	аморфный	–
1Cu	1	CuO	20
3Cu	3	CuO	22
02Mg	0,2	аморфный	–
1Mg	1	аморфный	–
3Mg	3	аморфный	–
02Mn	0,2	аморфный	–
1Mn	1	аморфный	–
3Mn	3	начало кристаллизации оксида Mn	–
02Ni	0,2	NiO	14
1Ni	1	NiO	14
3Ni	3	NiO	14
02Zn	0,2	аморфный	–
1Zn	1	аморфный	–
3Zn	3	аморфный	–
SiO_2	–	аморфный	–

ИК-спектральные измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС). Величины интегральной интенсивности полос поглощения (I , отн. ед.) определяли по Кубелке-Мунку, используя приведенные к единице интегральной интенсивности полосы поглощения обертона Si–O–Si при 1870 см^{-1} . Для обработки спектров использовали программу Omnic (версия 6.1).

Термоокислительную деструкцию образцов до карбонизации и после исследовали методом термогравиметрии на дериватографе

("Derivatograph C", MOM, Венгрия) в атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu K α линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу-Брентано. Средний размер кристаллитов определяли по уравнению Шеррера [20].

Структурно-адсорбционные характеристики оксидных нанокompозитов определяли по низкотемпературным изотермам адсорбции-десорбции азота, записанным на приборе ASAP 2405N (Micromeritics, США). Общий объем пор оценивали по объему азота, адсорбированного при $p/p_0 \approx 0,98-0,99$. Распределение пор по размерам (РПР, по объему пор $f_V(R_p) \sim dV_p/dR_p$, где R_p – радиус пор, и по удельной поверхности $f_S(R_p) \sim dS/dR_p$) рассчитывали по десорбции азота, используя метод [21], модифицированный для модели пор как пустот между сферическими наночастицами [22, 23]. Для наглядного представления РПР дифференциальную функцию $f(R)$ ($\int f(R)dR \sim V_p$) пересчитывали в инкрементное РПР (ИРПР, $\Sigma \Phi(R_i) \sim V_p$). Для оценки адекватности модели пор использовали критерий

$$\Delta w = S_{BET} / \int_{R_{min}}^{R_{max}} f_S(R)dR - 1 \quad [23].$$

Вклады микropop ($R_p < 1$ nm), мезопop ($1 < R_p < 25$ nm) и макропор ($R_p > 25$ nm) рассчитывали, интегрируя $f_V(R_p)$ и $f_S(R_p)$ в указанных пределах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе импрегнирования пирогенного кремнезема водным раствором ацетатов металлов и при последующем удалении растворителя адсорбированные ацетаты распределяются по поверхности матрицы достаточно равномерно. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных OH-колебаний силанольных групп (3747 см^{-1}) с увеличением содержания ацетатов металлов в результате образования адсорбционных комплексов с SiOH-группами (рис. 1). При концентрации адсорбатов в 3 ммоль/г достигается практически полное покрытие поверхности кремнезема, исключая ацетат меди. Адсорбция ацетата меди существенно отличается от адсорбции остальных ацетатов металлов (рис. 1).

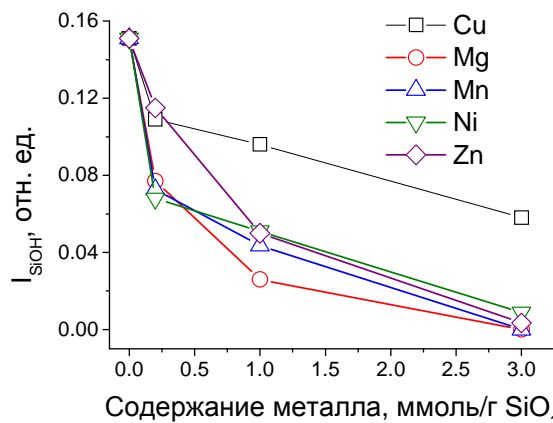


Рис. 1. Уменьшение интенсивности полосы ИК-поглощения групп SiO–H (3747 см^{-1}) после адсорбции ацетатов металлов на А-380

Можно предположить, что при удалении воды из дисперсии кремнезема с солями металлов в процессе их концентрирования силанольные группы занимают координационные места молекул воды в кристаллогидратных структурах адсорбированных ацетатов. В отличие от других ацетатов, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ координирует только одну молекулу воды в кристаллогидрате $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что может обуславливать затруднение участия силанольных групп в формировании соответствующих адсорбционных комплексов. Другими словами, ацетат меди в адсорбированном состоянии может быть более агрегирован, чем другие ацетаты, и поэтому степень покрытия поверхности кремнезема (т.е. степень возмущения SiOH-групп) оказывается меньше.

Термоокислительная деструкция ацетатов металлов в адсорбированном состоянии и в виде индивидуальных кристаллогидратов протекает по-разному [19]. Об этом свидетельствуют и РФА данные (рис. 2 и табл. 1) для продуктов термоокислительной деструкции ацетатов металлов (в обоих состояниях) на воздухе в течение 2 ч при 600°C . Индивидуальные кристаллогидраты ацетатов окисляются до оксидов металлов, имеющих кристаллическую структуру. Для ацетатов в адсорбционных комплексах картина иная: никель и частично медь образуют кристаллические структуры оксидов, а оксиды марганца, цинка и магния находятся в рентгено-аморфном состоянии, т.е. перевод ацетатов в адсорбированное "наносостояние" приводит к торможению агрегирования и кристаллизации наночастиц новой оксидной фазы.

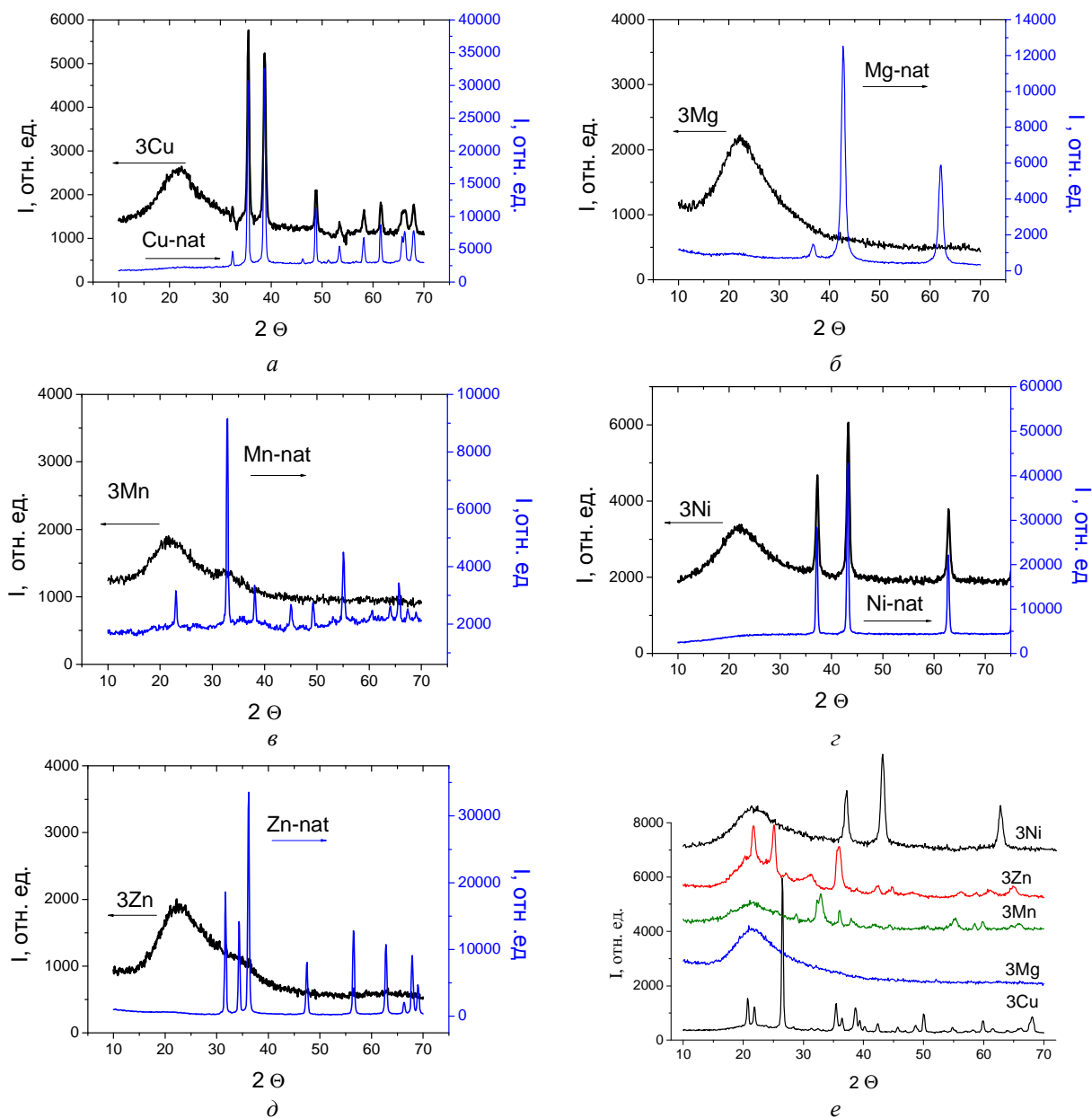


Рис. 2. Дифрактограммы образцов кремнезема с адсорбированными ацетатами металлов (3 ммоль/г SiO_2) и продуктов термического разложения исходных ацетатов металлов (M-nat) после обработки при 600°C на воздухе, где M: Cu (a), Mg (б), Mn (в), Ni (г) и Zn (д). Дифрактограммы этих же композитов, нагретых до 1000°C на воздухе (е)

РФА образцов после дериватографических измерений показал несколько иную картину. Повышение температуры термообработки на воздухе до 1000°C образцов с ацетатом магния даже с наибольшим содержанием металла не приводит к образованию кристаллических структур (рис. 2е). Однако в таких же условиях марганец образует кристаллические фазы оксида Mn_3O_4 и силиката $\beta\text{-Mn}_7\text{SiO}_{12}$. Для цинка характерно образование силиката

цинка $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, т.е. процесс затрагивает и некоторый поверхностный слой наночастиц кремнезема. Происходит рост кристаллитов NiO и CuO и наблюдается кристаллизация кремнезема с образованием α -кварца [19].

Сопоставление дифрактограмм композитов NiO/SiO_2 и соответствующих по составу механических смесей NiO и SiO_2 позволило установить наличие в композитах наряду с кристаллическим и рентгеноаморфного NiO .

В зависимости от условий синтеза степень кристалличности NiO в композитах изменяется в широких пределах [24].

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности полосы ИК-поглощения силанольных групп на поверхности SiO₂ от состава композитов.

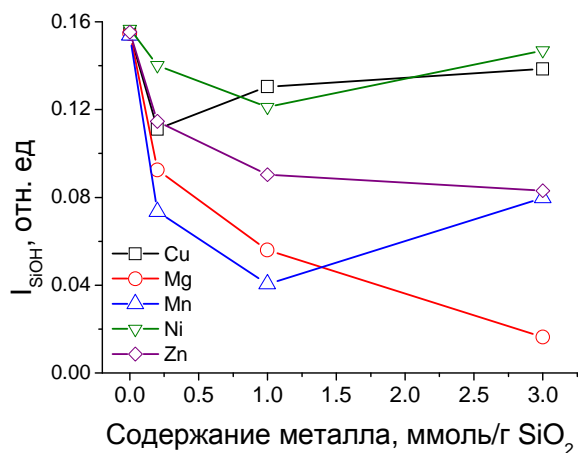


Рис. 3. Изменение интенсивности полосы поглощения групп SiO–H (3747 см⁻¹) в образцах M_xO_y/SiO₂, после термообработки при 600°C на воздухе

В ряду исследованных композитов характер изменения полосы ИК-поглощения свободных SiOH-групп с увеличением содержания металлов имеет значительные отличия. Однако при сопоставлении с результатами РФА можно отметить определенные закономерности. Так, чем выше способность оксида металла к кристаллизации, тем слабее его взаимодействие с силанольными группами поверхности кремнезема, что видно по изменению интенсивности полосы поглощения при 3747 см⁻¹. Кроме того, увеличение количества свободных силанольных групп в образцах с Ni, Cu и Mn при увеличении содержания адсорбированных ацетатов металлов от 1 до 3 ммоль/г SiO₂ может свидетельствовать о многообразии реакционных маршрутов в процессе термического окисления ацетатов металлов. Возможны различные варианты нуклеации кристаллогидратов и оксидов в условиях ограниченного пространства текстурных пор. Оказывают влияние и различия в концентрации зародышей новой фазы и сродства фаз к новым порциям реагентов, что приводит к отличиям в формировании аморфных и кристаллических форм оксидов. Особенности протекания процессов находят отражение и в структурно-адсорбционных характеристиках композитов, рассмотренных ниже.

Системы C/M_xO_y/SiO₂ получали карбонизацией полистирола в составе оксидных композитов, импрегнированных полистиролом из раствора толуола. На рис. 4а приведены Фурье-ИК спектры контрольного образца SiO₂ до и после нанесения полистирола.

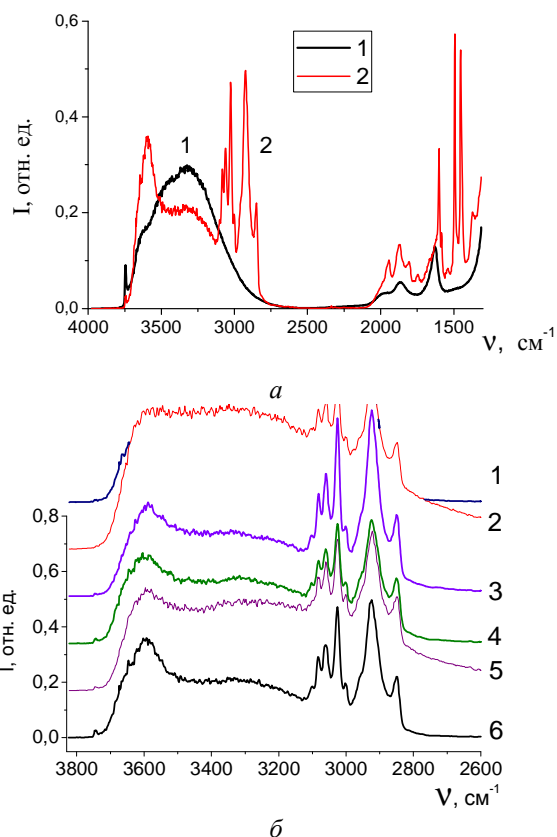


Рис. 4. Спектры Фурье-ИКС: а – контрольный образец SiO₂ (1) и SiO₂ с адсорбированным полистиролом (2); б – образцы 3Cu (1), 3Mg (2), 3Mn (3), 3Ni (4), 3Zn (5) и SiO₂ (6) с адсорбированным полистиролом

Вследствие равного количества адсорбированного полимера спектры Фурье-ИКС всех образцов практически одинаковы. Незначительные отличия в области 3600–3000 см⁻¹ имеют образцы с магнием (рис. 4б), что может быть связано с повышенной гидрофильностью нанокompозита MgO/SiO₂. Действительно, на кривой ТГ (рис. 5а) наибольшие потери массы при температурах до 200°C наблюдаются именно у образца 3Mg.

Оценку влияния состава неорганической матрицы на деструкцию полимера проводили методом термогравиметрии. Установлено, что окислительная деструкция полистирола на кремнеземе протекает в две основные стадии. На первой стадии в температурном интервале 300–400°C удаляется 80–85 мас.% полимера

при $T_{\text{макс.}} = 340\text{--}350^\circ\text{C}$. Остаток продуктов разложения на поверхности SiO_2 полностью окисляется при $T < 650^\circ\text{C}$ с $T_{\text{макс.}} = 580^\circ\text{C}$. К общим закономерностям для всех композитов можно отнести смещение $T_{\text{макс}}$ первой стадии термодеструкции на $15\text{--}30^\circ\text{C}$ в сторону больших температур. Более дифференцированным является соотношение потерь массы полимера на первой и второй стадиях деструкции. Величина остатка продуктов деструкции полистирола после первой стадии составляет от 14 до 66 мас. % для различных образцов. Более существенные отличия процесса термоокислительной деструкции наблюдаются в присутствии оксида марганца. В этом случае разложение полимера протекает в три стадии (рис. 5б).

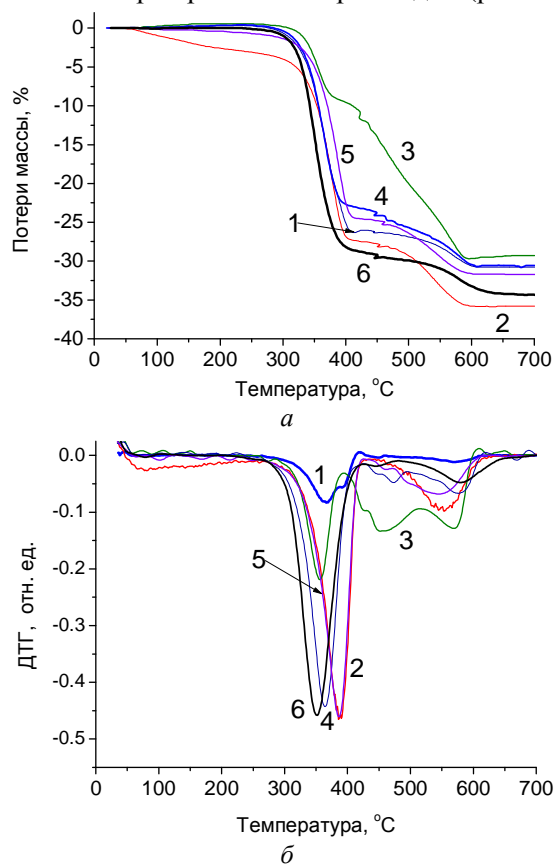


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) образцов нанокompозитов $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ с адсорбированным полистиролом: 3Cu (1), 3Mg (2), 3Mn (3), 3Ni (4), 3Zn (5) и контрольного образца SiO_2 (6)

Следует отметить, что термоокислительная деструкция адсорбированного полистирола не является аналогом пиролиза в атмосфере инертного газа и демонстрирует различия процессов разложения полимера на поверхности различных композитов вследствие различий их текстурных, адсорбционных и каталитических свойств.

После карбонизации адсорбированного полистирола при 800°C в атмосфере азота все образцы имели глубокий черный цвет вследствие образования нанодисперсных углеродных структур на поверхности матрицы. Определение количества углеродной фазы проводили на дериватографе, определяя потери массы воздушно сухого образца при нагреве до 1000°C на воздухе. На рис. 6 приведены кривые ТГ для $\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ с содержанием металлов 3 ммоль/г SiO_2 .

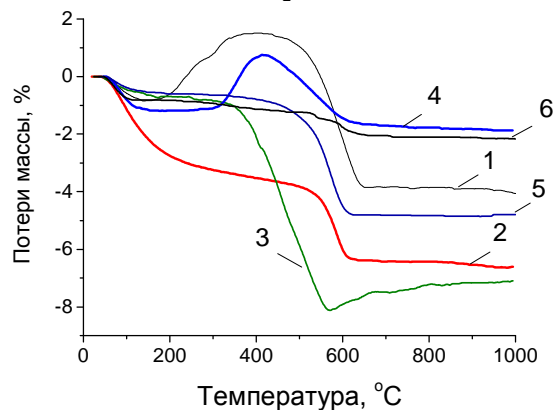


Рис. 6. Кривые ТГ нанокompозитов $\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$: 3Cu-C (1), 3Mg-C (2), 3Mn-C (3), 3Ni-C (4), 3Zn-C (5) и контрольного образца SiO_2 -C (6)

Для ПС/3Mg характерна наибольшая потеря массы в начальный период нагревания (т.е. еще до карбонизации), что может быть связано с повышенной гидрофильностью образца 3Mg и повышенным содержанием адсорбированной воды. Для образцов с никелем и медью наблюдается повышение массы образца в интервале от 200 до 400°C . Такой эффект связан с понижением степени окисления металлов под действием продуктов пиролиза ПС [21], а нагревание в условиях кислорода воздуха сопровождается повышением степени окисления нанодисперсной фазы с присоединением атомов кислорода, что и обуславливает рост массы образца. Действительно, на дифрактограммах карбонизованных композитов 3Ni-C и 3Cu-C (рис. 7) обнаружено присутствие металлической фазы меди и никеля.

Прирост массы для образца 3Mn-C при окислении полимера выше 600°C также может быть связан с повышением степени окисления марганца в оксидных структурах. Для образца 3Zn-C на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$, связанное с окислением и удалением углерода.

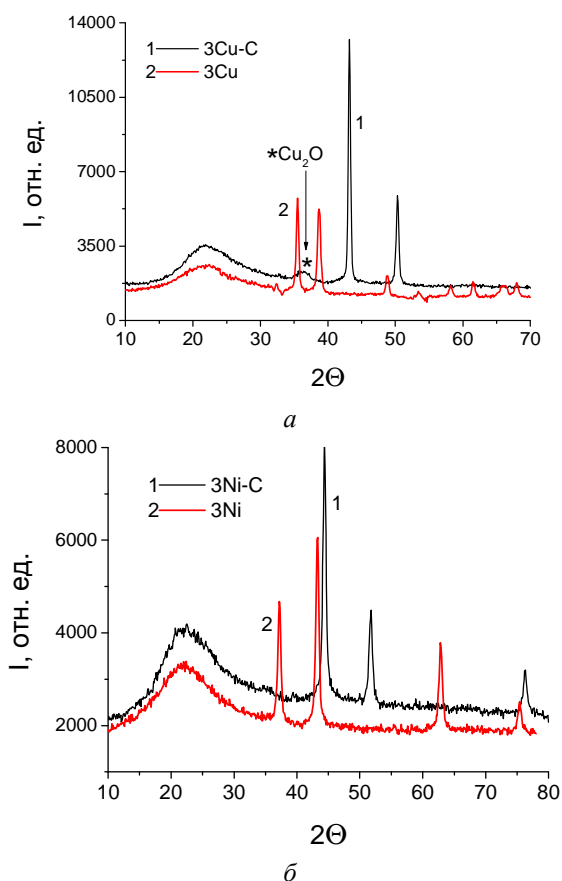


Рис. 7. Дифрактограммы композитов: *a* – $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ и $\text{C}/\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$; *б* – $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ и $\text{C}/\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$

На дифрактограмме этого образца зафиксировано присутствие силиката цинка, который образовался в процессе карбонизации ПС при взаимодействии оксидных структур цинка с SiO_2 . Восстановление оксидных структур меди и никеля до металла сопровождается увеличением размеров кристаллитов. В образце 3Cu–C размер кристаллитов металлической меди составил 35 нм и Cu_2O ~ 3 нм. Размер нанокристаллитов металлического никеля в 3Ni–C составляет около 20 нм.

На рис. 8 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота на оксидных и углеродно-оксидных композитах одного типа, поскольку для остальных материалов наблюдаются почти аналогичные картины.

Общим для оксидных композитов является уменьшение количества адсорбированного азота в сравнении с контрольным SiO_2 . Для углеродно-оксидных композитов картина изменяется, однако количество адсорбированного азота не является линейной функцией концентрации нанесенных фаз, как и в случае оксидных композитов.

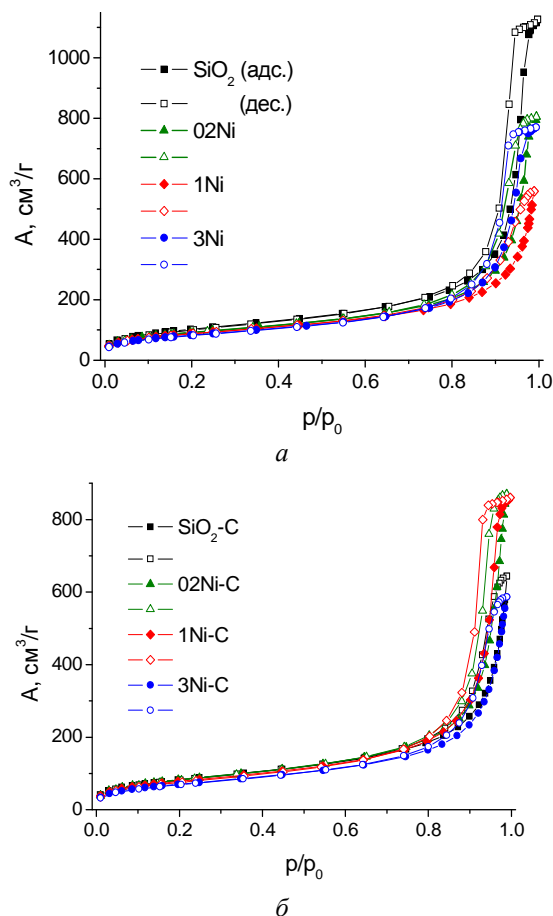


Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции азота на $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (*a*) и $\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (*б*) при $\text{M} = \text{Ni}$

Это обусловлено несколькими факторами: (i) при модифицировании увеличивается насыпная плотность материала (поэтому адсорбция азота на грамм материала падает); (ii) часть агрегатов наночастиц и агломератов агрегатов уплотняется – макропоры трансформируются в мезопоры (адсорбция растет), а для другой части возможен обратный процесс (адсорбция падает); (iii) размеры частиц нанесенной фазы могут быть меньше (адсорбция растет) или больше (адсорбция падает), чем частицы кремнезема. Однако сохраняется характер пористости как пустот между непористыми наночастицами, поскольку, исходя из данных табл. 2 и рис. 9, можно заключить, что нанесенные оксидные и углеродные фазы представлены непористыми наночастицами при очень малом вкладе микропор.

Распределения пор по размерам (РПР) (рис. 9), рассчитанные по десорбционным данным, имеют некоторые общие закономерности. Поэтому РПР представлены только для одной серии образцов, а структурно-адсорбционные характеристики всех образцов даны в табл. 2.

Таблица 2. Структурно-адсорбционные характеристики оксидных (M_xO_y/SiO_2) и углеродно-оксидных ($C/M_xO_y/SiO_2$) нанокомпозитов

Образец	$S_{БЭТ},$ м ² /г	$S_{мик},$ м ² /г	$S_{мез},$ м ² /г	$S_{мак},$ м ² /г	$V_{п},$ см ³ /г	$V_{мез},$ см ³ /г	$V_{мак},$ см ³ /г	$C_s,$ % мас.
SiO ₂	367	1,3	366	0	1,743	1,742	0	–
SiO ₂ -C	299	1,5	294	4	0,995	0,947	0,047	0,92
02Cu	335	2,5	332	0	1,467	1,466	0	–
1Cu	302	2,2	294	5	1,366	1,308	0,057	–
3Cu	271	2,9	268	0,2	1,275	1,272	0,002	–
02Cu-C	236	0,7	235	0	1,187	1,187	0	3,25
1Cu-C	261	3,5	258	0	1,256	1,254	0	4,92
3Cu-C	239	6,2	198	36	1,122	0,739	0,381	5,34
02Mg	305	0,9	304	0	1,450	1,450	0	–
1Mg	251	4,1	247	0	0,918	0,916	0	–
3Mg	200	0,4	199	0	1,219	1,219	0	–
02Mg-C	275	2,4	269	4	0,972	0,928	0,043	1,72
1Mg-C	238	0,4	237	0	1,316	1,316	0	1,87
3Mg-C	167	0,0	167	0	1,039	1,039	0	2,90
02Mn	306	6,0	300	0	0,934	0,931	0	–
1Mn	264	2,3	244	18	1,008	0,776	0,231	–
3Mn	186	0,4	185	0,6	1,115	1,108	0,007	–
02Mn-C	272	0,9	258	13	1,026	0,868	0,158	2,07
1Mn-C	211	0,9	178	32	1,052	0,684	0,368	4,16
3Mn-C	130	1,0	127	2	0,740	0,721	0,019	7,42
02Ni	329	2,0	327	0	1,294	1,293	0	–
1Ni	314	8,3	306	0	0,865	0,860	0,001	–
3Ni	296	1,0	295	0	1,191	1,191	0	–
02Ni-C	301	0,5	255	46	1,346	0,858	0,488	1,71
1Ni-C	283	0,2	282	0	1,331	1,331	0	2,40
3Ni-C	255	0,3	253	2	0,907	0,887	0,020	2,46
02Zn	335	3,4	332	0	1,440	1,438	0	–
1Zn	295	0,5	294	0	1,446	1,446	0	–
3Zn	208	2,0	183	24	0,892	0,593	0,298	–
02Zn-C	279	1,0	268	10	1,255	1,133	0,122	2,31
1Zn-C	235	0,6	235	0	1,252	1,252	0	3,13
3Zn-C	158	0,7	112	45	0,834	0,315	0,519	4,02

Для оксидных композитов наблюдается нелинейное изменение объема пор. Так, в случае меди наблюдается уменьшение общего объема пор $V_{п}$ и мезопор $V_{мез}$ с увеличением содержания нанесенной фазы (табл. 2). Для магния характерна минимальная пористость при содержании металла 1 ммоль/г SiO₂. Для марганца объем мезопор также минимальный в образце 1Mn, однако изменение общей пористости носит симбатный характер – с увеличением содержания оксидной фазы металла $V_{п}$ возрастает. В случае никеля, как общая пористость, так и объем мезопор минимальны для образца 1Ni.

Для цинка величины объема пор при содержании металла 0,2 и 1 ммоль/г SiO₂ близки, тогда как в образце с 3 ммоль/г происходит

значительное уменьшение $V_{мез}$ и увеличение $V_{мак}$. Такое разнообразие в характере изменений объема пор нанокомпозитов связано как с особенностями взаимодействия оксидных структур разных металлов с поверхностью кремнезема, так и с формированием наноразмерных металло-оксидных фаз разной морфологии. Увеличение объема мезопор в образцах 3Mg, 3Mn и 3Ni в сравнении с образцами, содержащими 1 ммоль металлов на 1 г SiO₂, объясняется трансформацией широких макропор в более узкие макропоры и мезопоры, т.е. формированием порового пространства между наночастицами металлоксидной фазы, формирующейся на внешней поверхности агрегатов наночастиц кремнезема, более эффективно за-

полностью адсорбирующимся азотом. Показательно, что увеличение объема пор в этих образцах сопровождается уменьшением удельной поверхности ($S_{БЭТ}$). Объяснение такой зависимости можно найти в изменениях РПР. Увеличение объема пор происходит за счет увеличения доли пор с большим диаметром, а значит и с меньшей удельной поверхностью.

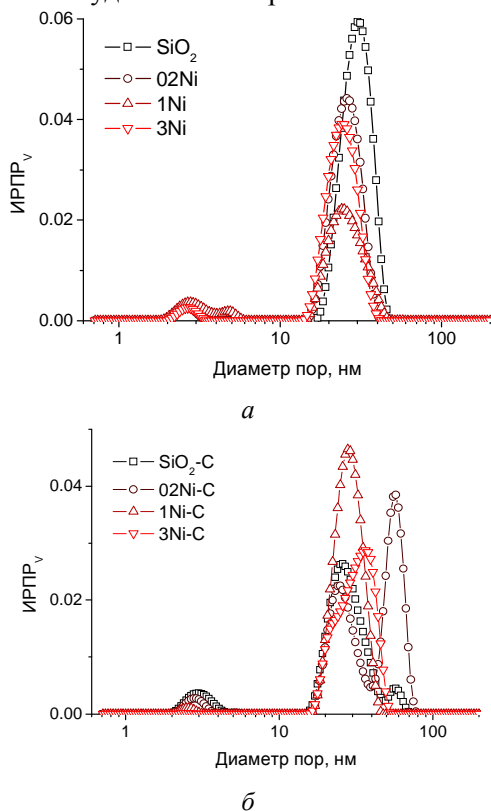


Рис. 9. Влияние содержания M_xO_y на распределение пор по размерам в композитах M_xO_y/SiO_2 (а) и $C/M_xO_y/SiO_2$ (б) на примере $M = Ni$

Интересно, что уменьшение взаимодействия оксидов никеля и марганца с силанольными группами поверхности кремнезема при увеличении содержания металлов от 1 до 3 ммоль/г SiO₂ (рис. 3) антибатно коррелирует с увеличением объема мезопор в образцах 1Ni, 3Ni и 1Mn, 3Mn (табл. 2). Однако для образцов 1Mg и 3Mg эти изменения носят обратный характер. Следовательно, морфология нанесенных оксидных фаз весьма разнообразна.

Влияние неорганического композита на формирование углеродных структур оценивали по содержанию углерода и изменению структурно-адсорбционных характеристик образцов до адсорбции полистирола и после карбонизации адсорбированного полимера. Сравнение с результатами, полученными для

контрольного SiO₂, показывает, что масса углерода во всех композитах выше, чем в SiO₂-C и составляет от 1,7 до 7,4 мас. % в зависимости от природы и содержания металла (табл. 2). Увеличение содержания металлоксидной фазы во всех случаях способствует возрастанию массы углерода. Этот эффект аналогичен эффекту закоксования (отравления) катализаторов реакций органических соединений. Термическая и термоокислительная деструкция полистирола характеризуется различными реакциями. Термоокислительные процессы сопровождаются присоединением атомов кислорода к полимерной цепи и образованием гидроперекисей с последующим формированием карбонильных групп и структур, подобных ацетофенону [25, 26]. Пиролиз полистирола в отсутствие кислорода протекает с деполимеризацией полимерных цепей. Процесс деполимеризации сопровождается образованием стирола (мономер), а также димеров, тримеров и более сложных продуктов термической деструкции [16, 26, 27]. Однако, несмотря на принципиальные различия протекающих реакций, образцы с медью и марганцем, которые при термоокислительном процессе в атмосфере воздуха показали наибольшие отличия от контрольного образца (рис. 5), сохранили и наибольшее количество углерода после карбонизации ПС (табл. 2).

Изменения структурно-адсорбционных характеристик в ряду концентраций оксидов металлов (0,2–3 ммоль/г SiO₂) зависят от природы металла в сравнении как с контрольным карбонизованным образцом SiO₂, так и с исходными оксидными композитами. Общим для всех углеродноксидных композитов является практически полное отсутствие микропор (т.е. углеродная фаза морфологически аналогична саже). С ростом содержания углерода для всех образцов, кроме медьсодержащих, наблюдается уменьшение величины $S_{БЭТ}$. В сравнении с контрольным образцом SiO₂-C удельная поверхность практически во всех образцах меньше, однако объем пор выше, особенно для нанокompозитов с содержанием оксидной фазы 0,2–1 ммоль/г SiO₂. Для карбонизованных образцов $C/M_xO_y/SiO_2$ в сравнении с M_xO_y/SiO_2 наблюдается как уменьшение, так и увеличение объема пор. Это свидетельствует о формировании мезо- и макропор (переформировании текстурных пор в модифицированном порошке) за счет образующейся углеродной фазы. В контрольном кремнеземе карбонизация

сопровождается уменьшением объема мезопор до 54% от начальной величины и образованием макропор. При этом общий объем пор уменьшился до 57%. Углеродная фаза формируется в текстурных порах агрегатов наночастиц SiO_2 , заполняя пространство между первичными непористыми глобулами кремнезема и, таким образом, уменьшает объем мезопор. Появление макропор можно представить как следствие образования углеродных структур на внешней поверхности агрегированных частиц кремнезема с уменьшением вклада очень широких макропор в результате уменьшения расстояний между агрегатами в агломератах. Следует отметить, что подобный процесс "стягивания" агрегатов наночастиц в более плотные агломераты наблюдается при смачивании и сушке кремнезема как исходного, так и в присутствии адсорбированных полимеров [22, 28].

В образце с содержанием марганца 0,2 ммоль/г SiO_2 (02Mn) после карбонизации сохранилось 93% объема мезопор. Одновременно сформировались новые макропоры, что привело к увеличению общей пористости в карбонизованном образце (02Mn-C) на 10%. В образцах 02Cu и 1Cu объем мезопор составляет уже соответственно 80 и 95% от начальной величины. При этом наблюдается незначительное изменение в объеме микропор и отсутствие макропористости. Однако, с повышением содержания оксидной фазы (образец 3Cu-C) происходит уменьшение $V_{\text{мез}}$ до 58% от начального и появление значительного объема макропор. Для образцов с никелем наблюдается увеличение объема пор в сравнении как с контрольным SiO_2 -C, так и с исходными оксидными системами. В цинксодержащих образцах при содержании металлов 0,2 и 1 ммоль/г SiO_2 происходит увеличение общего объема пор в сравнении с карбонизованным SiO_2 и уменьшение $V_{\text{п}}$ в сравнении с исходными оксидными нанокompозитами. Присутствие магния в количестве 1 ммоль/г SiO_2 способствует повышению объема пор после карбонизации до 132% от контрольного образца SiO_2 -C и до 143% в сравнении с исходным образцом 1Mg. При этом, увеличение объема пор сопровождается уменьшением удельной поверхности образцов, что связано с изменением распределения пор по размерам.

Приведенные данные показывают, что формирование оксидной и углеродной фаз на пирогежном кремнеземе сопровождается умень-

шением удельной поверхности образцов вне зависимости от изменения объема пор. Можно предположить, что сначала заполняются наиболее узкие текстурные мезопоры в пирогежном SiO_2 . С ростом новой оксидной или углеродной фазы формируется новая текстурная мезопористость с большим диаметром пор и изменяется макропористость в результате переконфигурации агломератов. Такое изменение текстуры композитного материала не приводит к увеличению удельной поверхности, но может сопровождаться увеличением объема пор. На формирование углеродной фазы существенное влияние оказывает как наноразмерная оксидная фаза, так и высокодисперсные частицы металла, восстановленного продуктами пиролиза полистирола. Следует отметить, что по адсорбции азота можно оценить только часть объема макропор (азот не заполняет полностью широкие макропоры, образуя только адсорбированный слой на поверхности наночастиц). Так насыпная плотность исходного А-380 составляет около $0,06 \text{ г/см}^3$, что соответствует незаполненному пространству в порошке около $16 \text{ см}^3/\text{г}$, и примерно на порядок больше, чем объем пор по адсорбции азота. В случае композитов насыпная плотность увеличивается до $0,15\text{--}0,3 \text{ г/см}^3$, но и в этом случае пустое пространство в порошке существенно превышает величину $V_{\text{п}}$, однако это различие меньше, чем в случае исходного кремнезема. При этом отклонение модели пор от реальной структуры пор Δw растет до $0,5\text{--}0,6$. Для исходного кремнезема А-380 $\Delta w = -0,18$ с использованием модели случайно упакованных сферических наночастиц и с учетом их распределения по размерам. Рост Δw для композитов обусловлен как наличием кристаллитов оксидов и углеродных частиц несферической формы, так и изменением морфологии частиц кремнезема, особенно при образовании силикатов.

ВЫВОДЫ

Формирование наноструктур оксидов меди, магния, марганца, никеля и цинка на поверхности пирогежного кремнезема А-380 практически не влияет на микропористость материалов, которая остается весьма низкой. Текстурированные изменения в M_xO_y/SiO_2 наблюдаются главным образом в результате переформирования мезо- и макропор в процессах смачивания, адсорбции, сушки и нагревания при фор-

мировании нанесенной оксидной фазы и при карбонизации адсорбированного полистирола.

Количество углерода в составе $C/M_xO_y/SiO_2$ существенно выше его содержания в контрольном образце карбонизованного кремнезема и изменяется от ~ 1,7 до 7,4 мас. % в условиях одинакового количества адсорбированного полистирола. Увеличение содержания металлооксидной фазы во всех случаях способствует повышению содержания углерода. Наибольшее количество углерода содержится в $C/Mn_xO_y/SiO_2$.

Формирование углеродных структур при термодеструкции адсорбированного полистирола сопровождается как уменьшением, так и увеличением объема пор композитов при одновременном уменьшении удельной поверхности с ростом содержания новой фазы. В результате карбонизации полистирола на поверхности M_xO_y/SiO_2 происходит уменьшение степени окисления металлов вплоть до восстановления CuO и NiO до металлов.

Работа выполнена при частичной поддержке PIRSES-GA-2008-230790.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Усп. химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 867–888.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – Москва: Академия, 2005. – 192 с.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
4. Остроушко А.А., Журавлева Л.И. Получение сложнооксидных материалов из полимерно-солевых растворов // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35, № 10. – С. 87–90.
5. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов // Усп. химии – 2004. – Т. 73. – С. 974–998.
6. Nohman A.K.H. Precursor-Support Interactions in Silica-Supported Manganese Oxide Catalysts // Monatshefte fur Chemie. – 2004. – V. 135. – P. 269–278.
7. Dhage P., Samokhvalov A., Repala D. et al. Copper-Promoted ZnO/SiO_2 Regenerable Sorbents for the Room Temperature Removal of H_2S from Reformate Gas Streams // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49, N 18. – P. 8388–8396.
8. 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.
9. Гунько В.М., Туров В.В., Лебода Р. Структурно-адсорбционные характеристики углеродно-оксидных материалов // Теорет. Эксперим. Химия. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 199–225.
10. Gun'ko V.M., Skubiszewska-Zieba J., Leboada R. et al. Pyrocarbons prepared by carbonisation of polymers adsorbed or synthesised on a surface of silica and mixed oxides // Appl. Surf. Sci. – 2004. – V. 227, N 1–4. – P. 219–243.
11. Ogenko V.M., Dubrovina L.V., Goldun O.V., Volkov S.V. Porous Inorganic Materials Modified with Pyrolytic Carbon Produced from Polystyrene // Russ. J. Appl. Chem. – 2007. – V. 80, N 6. – P. 879–882.
12. Ogenko V.M., Dubrovina L.V., Goldun O.V. et al. Carbon-Loaded Porous Materials Produced from Fine-Particle Silica // Inorg. Mater. – 2006. – V. 42, N 5. – P. 515–518.
13. Peluso A., Pagliarulo V., Carotenuto G. et al. Synthesis and Characterization of Polymer Embedded Iron Oxide Nanocomposites // Microwave Opt. Technol. Lett. – 2009. – V. 51, N 11. – P. 2774–2777.
14. Kishore K., Prasad G., Nagarajan R. Flammability of Polystyrene in Presence of Transition Metal Ions // J. Fire Flammability. – 1979. – V. 10, N 4. – P. 296–307.
15. Bourbigot S., Gilman J.W., Wilkie Ch.A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – V. 84, N 3. – P. 483–492.
16. Jang B.N., Wilkie Ch.A. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite // Polymer. – 2005. – V. 46, N 9. – P. 2933–2942.
17. Gupta M.C., Viswanath S.G. Effect of metal oxides on the thermal degradation of high impact polystyrene // J. Therm. Analysis. – 1998. – V. 53. – P. 931–936.
18. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Колотуша Б.И., Володина А.Г. Сорбционные и каталитические свойства углеродно-металлоокисных материалов // Адсорбция и адсорбенты. – 1982. – № 10. – С. 3–7.

19. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокompозиты M_xO_y/SiO_2 на основе ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – № 15. – С. 294–302.
20. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лабор. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 28.
21. Nguyen C., Do D.D. A new method for the characterization of porous materials // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 3608–3615.
22. Гунько В.М., Тузов В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 695 с.
23. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. Adsorption, NMR and thermally stimulated depolarization current methods for comparative analysis of heterogeneous solid and soft materials // Langmuir. – 2007. – V. 23, N 6. – P. 3184–3192.
24. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И. и др. Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных нанокompозитов NiO/SiO_2 // Поверхность. – 2010. – № 2(17). – С. 178–189.
25. Гольдберг В.М., Белицкий М.М., Красоткина И.А. и др. Особенности кинетики термоокисления в тонком слое расплава полистирола // Высокомолек. соед. А. – Т. 18, № 7. – С. 1549–1555.
26. Peterson J.D., Vyazovkin S., Whight Ch.A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene) // Macromol. Chem. Phys. – 2001. – V. 202. – P. 775–784.
27. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. – Москва: Мир, 1967. – 328 с.
28. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Voronin E.F. et al. Impact of some organics on structural and adsorptive characteristics of fumed silica in different media // Langmuir. – 2002. – V. 18, N 3. – P. 581–596.

Поступила 09.03.2011, принята 18.04.2011

Вплив вмісту металів на структурні характеристики неорганічних нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 та $C/M_xO_y/SiO_2$

В.М. Богатирьов, О.І. Оранська, В.М. Гунько, Р. Лебода, Я. Скубішевська-Зіємба

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, vbogat@ukr.net
Університет Марії Кюрі-Скłodовської, хімічний факультет
пл. Марії Кюрі-Скłodовської 3, Люблін 20-031, Польща

Синтезовано серію нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 і $C/M_xO_y/SiO_2$ ($M = Mg, Mn, Ni, Cu$ і Zn) на основі високодисперсного кремнезему А-380 з використанням термоокисдаційної деструкції ацетатів металів (концентрація 0,2, 1,0 і 3,0 ммоль/г SiO_2) і карбонізації адсорбованого полістиролу (0,5 г полістиролу на грам композиту). Аналіз фазового складу, ІЧ-спектральних і структурно-адсорбційних характеристик матеріалів дозволив виявити деякі загальні закономірності, а також відмінності в будові матеріалів в залежності від типу металу та концентрації нашарованих фаз.

Influence of Metal Content on Structural Characteristics of Inorganic Nanocomposites M_xO_y/SiO_2 and $C/M_xO_y/SiO_2$

V.M. Bogatyrev, O.I. Oranska, V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, vbogat@ukr.net
Maria Curie-Skłodowska University
3 Marii Curie-Skłodowskiej Square, Lublin 20-031, Poland

A set of nanocomposites M_xO_y/SiO_2 and $C/M_xO_y/SiO_2$ ($M = Mg, Mn, Ni, Cu$ and Zn) was synthesized on the basis of highly disperse silica A-380 using thermal-oxidative destruction of metal acetates (concentration 0.2, 1.0 and 3.0 mmol/g SiO_2) and carbonization of adsorbed polystyrene (0.5 g of polystyrene per gram of composite). Analysis of phase composition, IR spectral, structural and adsorption characteristics of materials allows us to elucidate some general regularities and differences in the structure of the materials depending on the type of metal and content of deposited phases.