

О.І. Оранська, Ю.І. Горніков

## ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПІРОГЕННИХ ОКСИДІВ КРЕМНІЮ, АЛЮМІНІЮ ТА ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ )

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

З використанням методів термічного та рентгенофазового аналізу досліджено фазові перетворення в композитах на основі пірогенних оксидів алюмінію, кремнію і оксидів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) в області температур до  $1400^\circ\text{C}$  в залежності від співвідношення пірогенних оксидів і природи  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Показано, що в даних композитах фази силікатів  $\text{Nd}$  і  $\text{Gd}$  оксопатитного типу є перехідними при формуванні фаз дисилікатів. Визначені температурні межі стабільності кристалічних фаз силікатів і алюмінатів  $\text{Nd}$  і  $\text{Gd}$  в композитах, що містять обидва пірогенних оксиди. Показана термічна стабільність фаз алюмінатів  $\text{NdAlO}_3$  і  $\text{GdAlO}_3$  в умовах експерименту в композитах, що містять пірогенний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Висловлено припущення про меншу реакційну здатність  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в порівнянні з  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  по відношенню до пірогенних оксидів алюмінію і кремнію.

**Ключові слова:** пірогенні оксиди, силікати  $\text{Nd}$  і  $\text{Gd}$ , алюмінати  $\text{Nd}$  і  $\text{Gd}$ , фазові перетворення, рентгенофазовий і термічний аналіз

### ВСТУП

Пірогенні оксиди кремнію та алюмінію традиційно застосовуються в адсорбції, каталізі, як складові при створенні композиційних матеріалів для промисловості, медицини, тощо завдяки їх хімічній і термічній стабільності. За високими значеннями питомої поверхні і високою дисперсністю частинок вони відповідають також сучасним вимогам до наноматеріалів або їх складових. Так, в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України створено нанокompозити на основі пірогенного кремнезему, модифікованого нанокристалічними оксидами перехідних і рідкісноземельних металів, оптичні, електричні, магнітні властивості яких відкривають шляхи до створення сучасних матеріалів для оптоелектроніки, кераміки, енергетики [1–5]. При дослідженні термічних властивостей таких композитів в області температур  $1000^\circ\text{C}$  і вище було зареєстровано утворення силікатів металів і кристалізацію кремнезему [6–9]. В композитах на основі пірогенних  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і оксидів  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  в умовах високо-температурного нагріву до  $1400^\circ\text{C}$  нами

[10–13] спостерігалось утворення силікатів і алюмінатів металів, муліту та кристалізація пірогенних оксидів до кварцу, кристобаліту, корунду, розмір кристалітів яких не перевищував 30 нм. Згідно з літературними даними, пірогенні оксиди виявляються перспективними матеріалами для синтезу нанорозмірних силікатів і алюмінатів металів [14–19]. Метою даної роботи є вивчення фазових перетворень в композитах на основі пірогенних  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і оксидів металів з групи лантаноїдів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) в умовах нагріву до  $1400^\circ\text{C}$  та стабільності фаз силікатів і алюмінатів неодиму та гадолінію в залежності від співвідношення пірогенних оксидів.

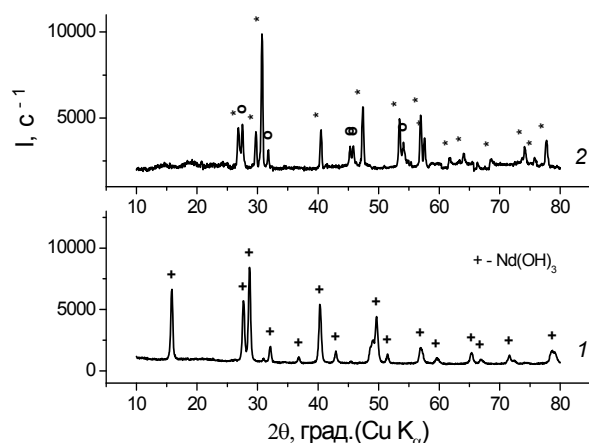
### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для приготування композитів використовували пірогенні оксиди  $\text{SiO}_2$  (марки Асил) і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з питомою поверхнею  $110$  ( $300$ ) і  $89 \text{ м}^2/\text{г}$ , відповідно, (Калузьке експериментальне виробництво ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України) і промислові оксиди рідкісноземельних металів –  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (РЕТУ 6-09-3948-67) та  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-200-72) з вмістом їх у композитах  $1 \text{ ммоль/1 г}$   $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що відповідає приблизно

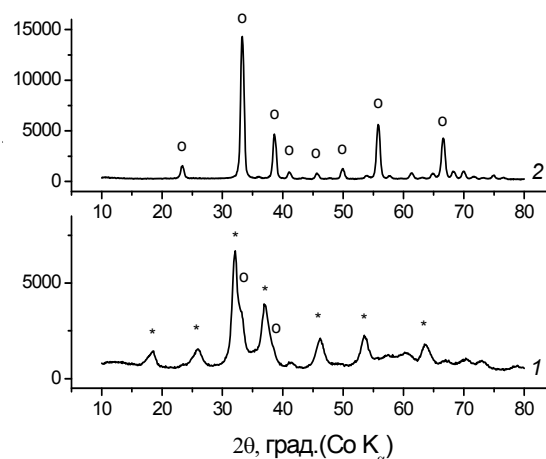
25 і 27 мас. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Мольне співвідношення  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  до  $\text{SiO}_2$  складало приблизно 1:16. Вихідні суміші готували шляхом сухого перетирання компонентів в агатовій ступці до одержання однорідних порошків. Дослідження фазових перетворень проводили за допомогою методів диференціальних термогравиметрії і термічного аналізу на дериватографі Q-1500D (фірма МОМ, Угорщина) та рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрах ДРОН 4-07 і ДРОН-УМ1 з  $\text{CuK}_\alpha$  і  $\text{CoK}_\alpha$  випромінюванням. Ідентифікацію фаз здійснювали з використанням рентгенівської бази даних для стандартних зразків PDF-2. Середній розмір кристалітів визначали за рівнянням Шеррера. Нагрів і відпал зразків при  $1050^\circ\text{C}$  здійснювали на повітрі в муфельній печі СНОЛ-1.8.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з рентгенодифракційними даними промислові оксиди  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  знаходились у вигляді гідроксиду  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  і оксогідроксиду  $\text{GdOOH}$  з невеликими домішками  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації, що пов'язане зі схильністю даних оксидів до поглинання води і вуглекислого газу з повітряного середовища (рис. 1, 1 та рис. 2, 1). Цей факт враховувався при підготовці вихідних сумішей.



**Рис. 1.** Дифрактограми зразків  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ : вихідного (1), відпаленого при  $1000^\circ\text{C}$  (2). Позначення: \* –  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , o –  $\text{Nd}_6\text{O}_{11}$ , + –  $\text{Nd}(\text{OH})_3$



**Рис. 2.** Дифрактограми зразків  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : (вихідного (1), відпаленого при  $1000^\circ\text{C}$  (2). Позначення: \* –  $\text{GdOOH}$ , o –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  кубічний

З наведених на рис. 3 дериватограм вихідних  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  видно, що деструкція гідроксиду неодиму відбувається в три етапи, що відповідає послідовному видаленню гідроксильних груп, до температур близько  $800^\circ\text{C}$ , а деструкція оксогідроксиду гадолінію відбувається близько  $400^\circ\text{C}$ .

Продуктом деструкції гідроксиду неодиму є переважно  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  гексагональної модифікації з відчутним вмістом оксиду неодиму зі складом, близьким до  $\text{Nd}_6\text{O}_{11}$ , і який присутній навіть при тривалому відпалі зразка при  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 1, 2). Оксогідроксид гадолінію розкладається при  $400^\circ\text{C}$  з утворенням кубічної модифікації  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (рис. 2, 2).

Для дослідження фазових перетворень в композитах було обрано зразки з різним співвідношенням пірогенних оксидів та сталим вмістом оксидів неодиму і гадолінію, як наведено в таблиці 1. Для порівняння було використано композит  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  із співвідношенням оксидів 1:1 (зразок 7, табл. 1).

На дериватограмах зразків 1 і 4, що містять лише пірогенний кремнезем, зображених на рис. 4, в області температур до  $1000^\circ\text{C}$  спостерігаються такі ж ефекти (втрата маси, ендотермічні піки на кривих ДТА), як і у випадку вихідних  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , результатом яких є утворення оксидів неодиму і гадолінію в матриці кремнезему. Починаючи приблизно з  $1000^\circ\text{C}$ , на кривих

ДТА обох композитів з'являються перегини, що свідчать про зміну теплових властивостей зразків і фазові перетворення. Екзотермічний ефект на кривих ДТА обох композитів при температурі близько 1200 °С більш виразний

для композиту 1 і, вірогідно, відповідає кристалізації кремнезему. Підтвердженням є дані РФА зразка 1, нагрітого до 1000, 1050 і 1400 °С, і зразка 4, нагрітого до 1000 і 1400 °С, що наведені на рис. 5.

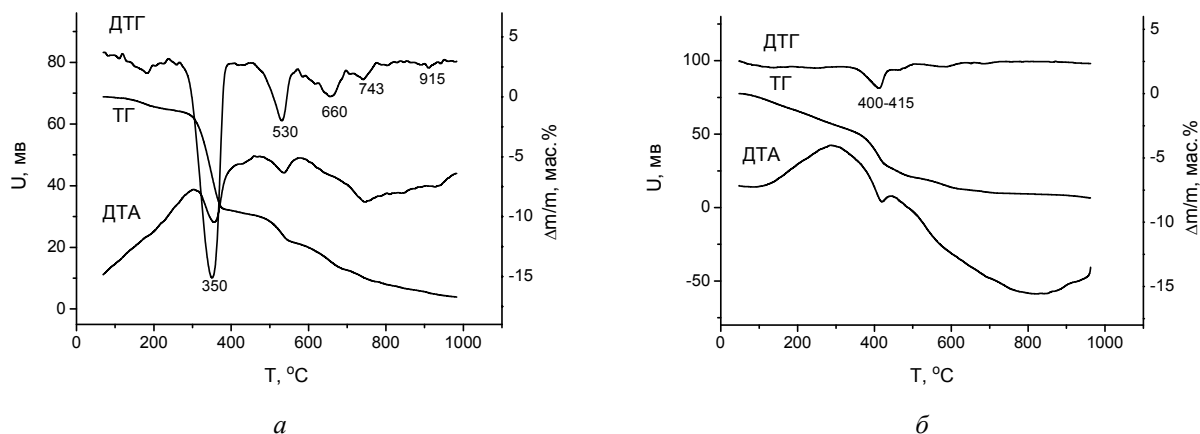


Рис. 3. Дериватограми вихідних промислових оксидів неодиму (а) і гадолінію (б)

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних композитів

| № зразка | Композит   | Масове співвідношення                             |
|----------|--|---|
|          |  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> |
| 1        | SiO <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 0 : 1   |
| 2        | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1 : 1   |
| 3        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 1 : 0   |
| 4        | SiO <sub>2</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 0 : 1   |
| 5        | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1 : 1   |
| 6        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 1 : 0   |
| 7        | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 1 : 1   |

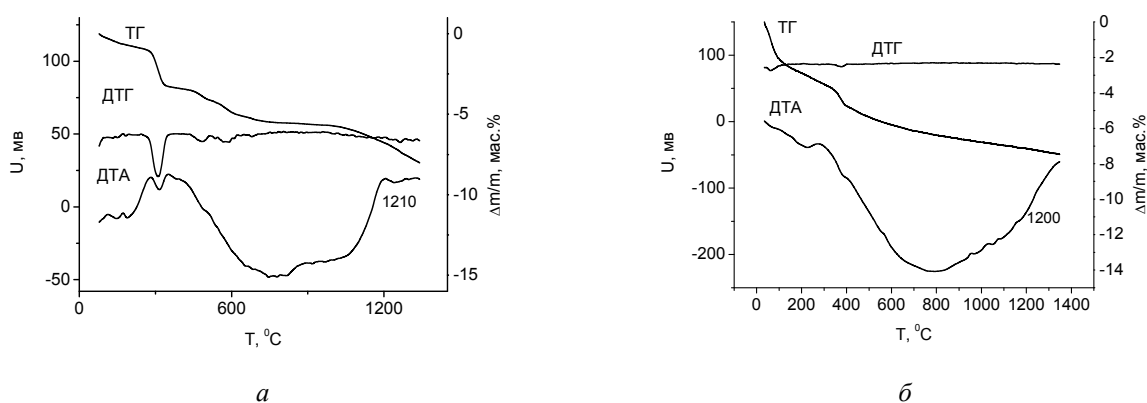


Рис. 4. Дериватограми композита 1 SiO<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) та композита 4 SiO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

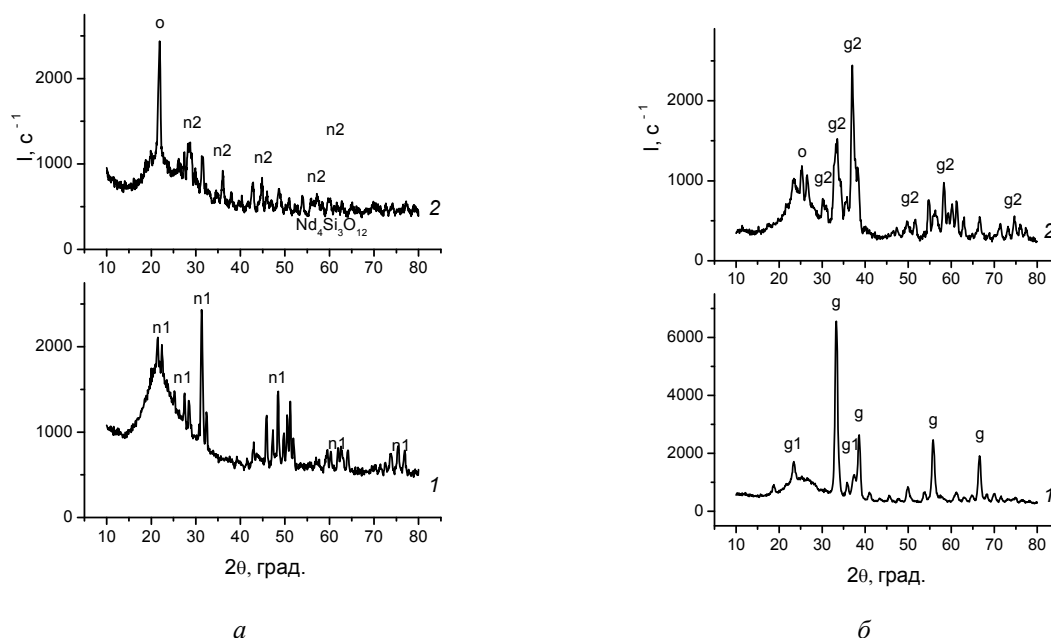
На дифрактограмі композиту 1 (рис. 5 а), нагрітого до 1000 °С, поряд з дифракційними піками Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігаються піки, що відносяться до гексагонального силікату

неодиму формули Nd<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> [20]. З підвищенням температури і збільшенням часу відпалу вміст даної фази зростає. При досягненні температури 1400 °С

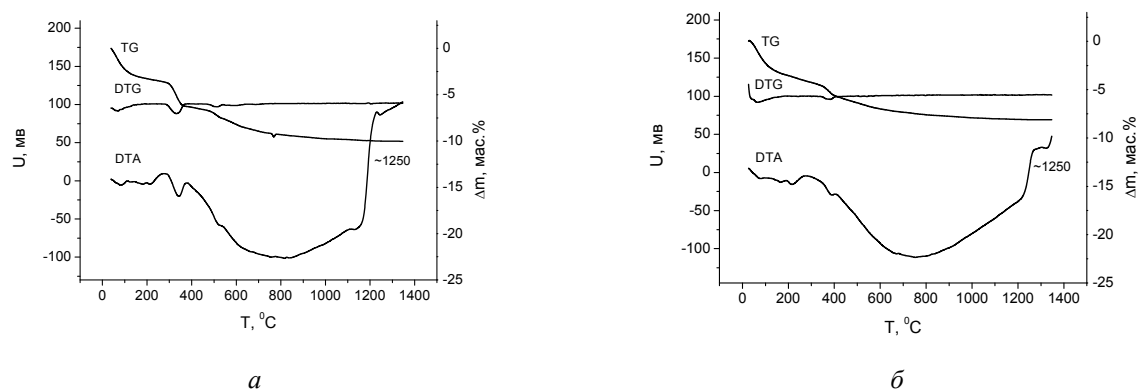
інтенсивність піків  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  значно зменшується одночасно з появою піків, що відносяться до дисилікату неодиму формули  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  та  $\alpha$ -кристобаліту. Такий фазовий склад композиту 1 цілком відповідає фазовій діаграмі системи  $\text{SiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$  в області температур  $1400^\circ\text{C}$  [21]. Таким чином, при мольному співвідношенні  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  1 : 16 силікат  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  виявляється перехідною фазою при формуванні структури  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Дифракційні дані композиту 4 (рис. 5 б), нагрітого до  $1000^\circ\text{C}$ , свідчать про початок утворення моноклінного силікату гадолінію формули  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  при збереженні значного вмісту кубічного оксиду гадолінію. Ідентифікація фаз композиту 4, нагрітого до

$1400^\circ\text{C}$ , вказує на утворення гексагонального силікату гадолінію формули  $\text{Gd}_{9,34}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , що належить до силікатів оксопатитного типу, як і  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , та незначної кількості  $\alpha$ -кристобаліту. На відміну від композиту 1, в даному зразку перетворення  $\text{Gd}_{9,34}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  в дисилікат гадолінію  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  не спостерігається [22]. Можна припустити, що формування структури  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  цілком ймовірно при тривалому відпалі або підвищенні температури. Фазовий склад зразків наведено в таблиці 2.

На рис. 6 і 7 представлені дериватограми композитів, до складу яких входить пірогенний оксид алюмінію.



**Рис. 5.** Дифрактограми композиту  $\text{SiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  (а), відпаленого при  $1050^\circ\text{C}$  (1) і нагрітого до  $1400^\circ\text{C}$  (2); дифрактограми композиту  $\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (б), нагрітого до  $1000^\circ\text{C}$  (1) і  $1400^\circ\text{C}$  (2). Позначення: о –  $\text{SiO}_2$  кристобаліт, n1 –  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , n2 –  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , g –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  кубічний, g1 –  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ , g2 –  $\text{Gd}_{9,34}\text{Si}_6\text{O}_{26}$



**Рис. 6.** Дериватограми композита 2  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  (а) та композита 5  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (б)

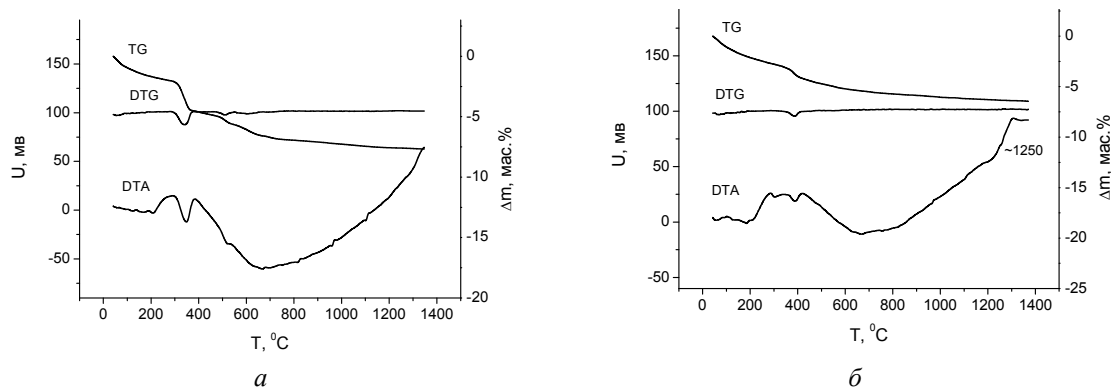


Рис. 7. Дериватограми композита 3  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  (а) та композит 6  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (б)

З рисунків видно, що термографічні криві композитів 2, 3, 5 і 6 подібні до таких для композитів 1 і 4 в області температур до  $800^\circ\text{C}$  через розкладання вихідних оксидів неодиму і гадолінію. Однак при більш високих температурах хід кривих ДТА зразків стає відмінним, особливо в області  $1200^\circ\text{C}$ . Тому дані композити були окремо відпалені при  $1000^\circ\text{C}$  та нагріті в печі

дериватографа до  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ . Дифрактограми композитів після термообробки зображені на рис. 8 і 9. Для порівняння проведено аналіз дериватографічних і рентгенографічних даних композиту 7  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  із співвідношенням оксидів 1:1 (рис. 10). Узагальнені дані щодо фазового складу досліджуваних композитів наведені в табл. 2.

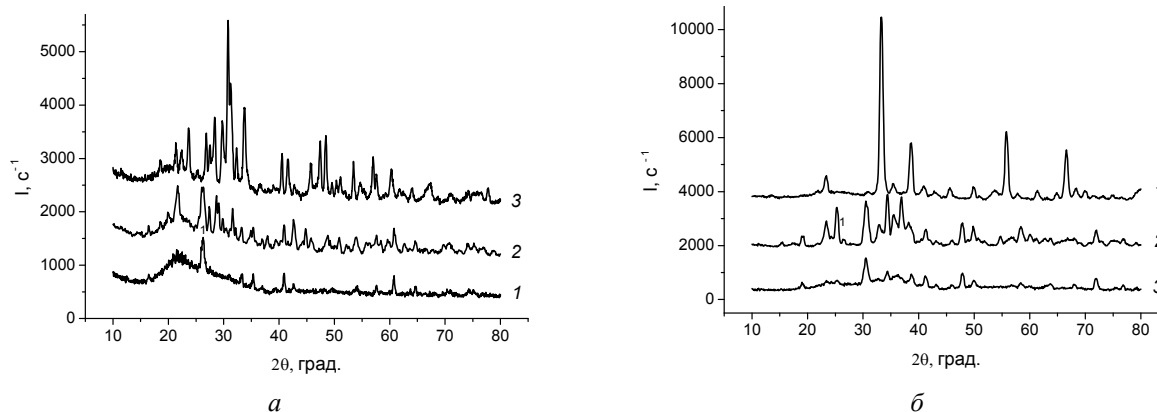


Рис. 8. Дифрактограми композитів 2 (а) і 5 (б), нагрітих до  $1000$  (1),  $1250$  (2) і  $1400^\circ\text{C}$  (3)

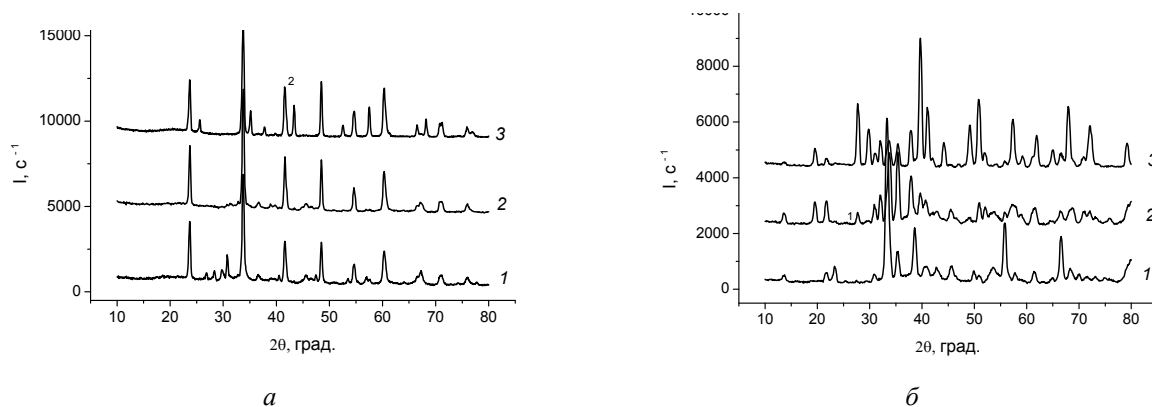


Рис. 9. Дифрактограми зразків 3 (а) і 6 (б), нагрітих до  $100$  (1),  $1200$  (2) та  $1400^\circ\text{C}$  (3)

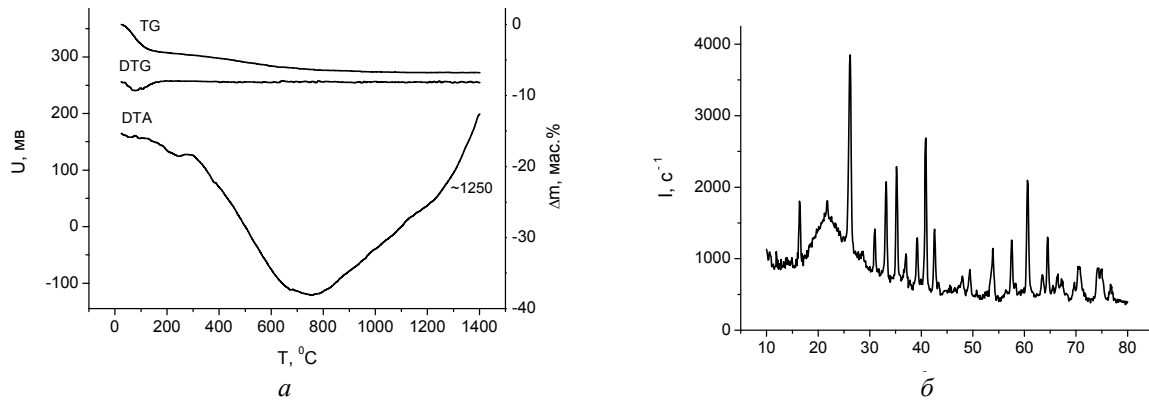


Рис. 10. Дериватограма (а) та дифрактограма зразка 7, нагрітого в печі дериватографа до 1400 °С (б)

Аналіз термографічних і дифракційних даних композитів 2 і 5, що містять обидва пірогенних оксиди у співвідношенні 1:1, вказує на зміну характеру фазових перетворень в них та вплив природи  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  на фазовий склад досліджуваних композитів. За температури 1000 °С в композиті 2 утворюються алюмінат і силікат неодиму,  $\text{NdAlO}_3$  і  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  із збереженням частини  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . З підвищенням температури до 1200 °С починає переважати взаємодія пірогенних оксидів з утворенням муліту  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ . Одночасно в дифракційних спектрах зникають піки від кристалічних фаз  $\text{NdAlO}_3$  і  $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . При досягненні 1400 °С муліт стає єдиною кристалічною фазою в присутності аморфної фази, на що вказує значне дифузне гало в області кутів дифракції близько 22 град (рис. 8 а). В композиті 5 із зростанням температури до 1000 °С і вище спостерігається послідовне перетворення кубічного  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в гексагональний, утворення муліту і кристобаліту при 1250 °С з подальшим збереженням лише двох ідентифікованих кристалічних фаз – муліту і кристобаліту в присутності аморфної фази при 1400 °С (рис. 8 б). Як і у випадку композитів 1 і 4, вплив природи  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  проявляється у більшій реакційній здатності  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в порівнянні з  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  по відношенню до пірогенних оксидів алюмінію і кремнію. Наведені дані узгоджуються з термографічними і дифракційними даними композиту 7, нагрітого в печі дериватографа до 1400 °С. До них належить перегин на кривій ДТА близько 1200 °С і виявлення муліту в зразку після термообробки. Таким чином, різкий

підйом кривих ДТА зразків 2 і 5, очевидно, відповідає екзотермічному процесу кристалізації муліту і кристобаліту. Спостереження аморфної фази в композитах 2 і 5, вірогідно, пов'язане з незавершеністю фазових перетворень за час термічної обробки в умовах даного дослідження. Термографічні криві композитів 3 і 6, що містять лише пірогенний оксид алюмінію, загалом подібні до відповідних кривих інших композитів. Однак, між собою вони різняться ходом кривих ДТА в області 1200 °С, де екзотермічний ефект більш виражений для композиту 6 в порівнянні з композитом 3. Утворення алюмінату неодиму  $\text{NdAlO}_3$  починається при 1000 °С і завершується до 1200 °С одночасно з перетворенням слабкокристалічного  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в більш кристалічний  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При подальшому зростанні температури до 1400 °С фазовий склад композиту 3 залишається незмінним. Формування структури алюмінату гадолінію  $\text{GdAlO}_3$  відбувається близько 1200 °С у супроводі перетворення  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Цим процесам передують перетворення  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  з кубічної в гексагональну модифікацію. Із збільшенням температури до 1400 °С спостерігається зростання вмісту  $\text{GdAlO}_3$  та зміна співвідношення модифікацій  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в бік збільшення гексагональної при зменшенні загального вмісту оксиду гадолінію. Таким чином, в композитах на основі пірогенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і оксидів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  температура і тривалість фазових перетворень залежить від природи і реакційної здатності  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

Таблиця 2. Фазовий склад композитів після термічної обробки

| № зразка | T, °C | Фазовий склад*   | № зразка | T, °C | Фазовий склад*   |
|----------|-------|--|----------|-------|--|
| 1        | 1050  | Nd <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>   | 4        | 1000  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічний<br>Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  |
| 1        | 1400  | SiO <sub>2</sub> α-кristобаліт<br>Nd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 4        | 1400  | Gd <sub>9,34</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>   |
| 2        | 1000  | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>NdAlO <sub>3</sub><br>Nd <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub><br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5        | 1000  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічний<br>Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональний<br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       |
| 2        | 1250  | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> муліт<br>SiO <sub>2</sub> α-кristобаліт<br>Nd <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>  | 5        | 1250  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональний<br>Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> муліт<br>SiO <sub>2</sub> α-кristобаліт           |
| 2        | 1400  | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> муліт  | 5        | 1400  | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> муліт<br>SiO <sub>2</sub> α-кristобаліт  |
| 3        | 1000  | NdAlO <sub>3</sub><br>Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6        | 1000  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічний<br>Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональний<br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       |
| 3        | 1200  | NdAlO <sub>3</sub><br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6        | 1200  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональний<br>Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічний<br>GdAlO <sub>3</sub><br>θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 3        | 1400  | NdAlO <sub>3</sub><br>α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6        | 1400  | GdAlO <sub>3</sub><br>α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональний<br>Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічний |
|          |       |  | 7        | 1400  | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> муліт<br>SiO <sub>2</sub> α-кristобаліт  |

\*Примітка: фазовий склад досліджуваних композитів наведено в послідовності, що відповідає кількісному зменшенню виявлених кристалічних фаз

## ВИСНОВКИ

З використанням методів рентгенофазового і термічного аналізу досліджено фазові перетворення в композитах на основі пірогенних оксидів кремнію, алюмінію і оксидів Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Nd, Gd) в залежності від співвідношення пірогенних оксидів і природи оксиду Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при його вмісті 1 ммоль/г пірогенних оксидів в області температур до 1400 °C.

Показано, що для композитів на основі пірогенного кремнезему і оксидів Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є характерним утворення силікатів оксопатитного типу Nd<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> і Gd<sub>9,34</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, а фазовий склад, який відповідає фазовим діаграмам систем Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в області температур 1400 °C, досягається в композиті SiO<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і відповідає Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і α-кristобаліту. Фаза Nd<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> в даному випадку виступає в ролі перехідної при

утворенні дисилікату Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Висловлено припущення про відсутність спостереження Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в композиті SiO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через меншу реакційну здатність Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в порівнянні з Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, або недостатній час термічної обробки даного композиту.

Виявлено, що в композитах, які містять обидва пірогенні оксиди, утворення сполук неодиму з SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Nd<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, NdAlO<sub>3</sub> та поліморфні перетворення Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігаються в інтервалі температур 1000–1200 °C. За вищої температури переважним стає утворення муліту, кристобаліту та аморфної фази. Кристалічні сполуки неодиму і гадолінію виявляють нестабільність із зростанням температури до 1400 °C в даних композитах.

В композитах на основі пірогенного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алюмінати NdAlO<sub>3</sub> і GdAlO<sub>3</sub>, сформовані, відповідно, при 1000 і 1200 °C, залишаються стабільними при подальшому нагріві до

1400 °С. Збереження частини  $Gd_2O_3$  двох модифікацій в композиті  $Al_2O_3/Gd_2O_3$ , нагрітому до 1400 °С, пов'язане, за нашим

припущенням, із меншою реакційною здатністю  $Gd_2O_3$  в порівнянні з  $Nd_2O_3$  по відношенню до оксидів  $SiO_2$  і  $Al_2O_3$ .

## Фазовые превращения в нанокompозитах на основе пирогенного оксида кремния, алюминия и оксидов редкоземельных металлов $Ln_2O_3$ ( $Ln = Nd, Gd$ )

Е.И. Оранская, Ю.И. Горников

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [el\\_oranska@mail.ru](mailto:el_oranska@mail.ru)

С использованием методов термического и рентгенофазового анализа исследованы фазовые превращения в композитах на основе пирогенных оксидов алюминия, кремния и оксидов  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Gd$ ) в области температур до 1400 °С в зависимости от соотношения пирогенных оксидов и природы  $Ln_2O_3$ . Показано, что в композитах, содержащих пирогенный  $SiO_2$ , силикаты  $Nd$  и  $Gd$  оксоапатитного типа являются переходными фазами при формировании дисиликатов. Определены температурные пределы стабильности кристаллических фаз силикатов и алюминатов  $Nd$  и  $Gd$  в композитах, содержащих оба пирогенных оксида. Показана термическая стабильность фаз алюминатов  $NdAlO_3$  и  $GdAlO_3$  в условиях эксперимента в композитах, содержащих пирогенный  $Al_2O_3$ . Высказано предположение о меньшей реакционной способности  $Gd_2O_3$  в сравнении с  $Nd_2O_3$  по отношению к пирогенным оксидам алюминия и кремния.

**Ключевые слова:** пирогенные оксиды, силикаты  $Nd$  и  $Gd$ , алюминаты  $Nd$  и  $Gd$ , фазовые превращения, рентгенофазовый и термический анализ

## Phase transformations in nanocomposites based on fumed silica, alumina and rare earth metal oxides $Ln_2O_3$ ( $Ln = Nd, Gd$ )

O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, [el\\_oranska@mail.ru](mailto:el_oranska@mail.ru)

Currently, fumed silica and alumina are generally known as adsorbents and supports for adsorbents and catalysts. At the same time, they, as nano-sized reagents, can be used to create modern materials containing silicates and aluminates of metals, in particular, rare-earth metals for the needs of optics, electronics and other applications. In this work, phase transformations and the structure of composites based on fumed silica, alumina and oxides of the lanthanum group  $Ln_2O_3$  ( $Ln=Nd, Gd$ ) as dependent on the ratio of fumed oxides and nature of  $Ln_2O_3$  have been studied. X-ray diffraction and thermal analysis (DTA) methods were used. The samples were heated to 1000, 1200, 1400 °С corresponding to changes in the DTA curves on the derivatograms. It is shown that silicates of oxoapatite type  $Nd_{9,33}Si_6O_{26}$  and  $Gd_{9,34}Si_6O_{26}$  are formed in composites based on fumed silica and oxides of  $Ln_2O_3$  at a temperature below 1400 °С. The phase of  $Nd_{9,33}Si_6O_{26}$  was found to be transitional during the formation of stable phases of  $Nd_2Si_2O_7$  and cristobalite at 1400 °С. It is suggested that no observation of  $Gd_2Si_2O_7$  is connected with lower reactivity of  $Gd_2O_3$  compared with  $Nd_2O_3$ . In the composites based on  $Ln_2O_3$  and both fumed oxides there are change in character of the interactions of the components near 1250 °С. First, formation of  $Nd_{9,33}Si_6O_{26}$ ,  $NdAlO_3$  and polymorphic transformation of  $Gd_2O_3$  from cubic to hexagonal modification are observed. After 1250 °С interaction between fumed oxides occurs, which is accompanied by the formation of mullite and amorphous phase while maintaining various modifications of  $Gd_2O_3$ . In composites based on  $Ln_2O_3$  and fumed alumina the formation of aluminates  $NdAlO_3$  and  $GdAlO_3$  occurs at 1000 and 1200 °С accordingly. Simultaneously with the formation of  $GdAlO_3$ , the polymorphic transformation of  $Gd_2O_3$  is observed up to 1400 °С. In the presence of both fumed oxides, it is limited to the formation of mullitic phase. Thus, apparently,  $Gd_2O_3$  exhibits less reactivity with respect to fumed alumina and silica compared with  $Nd_2O_3$ .

**Keywords:** fumed oxides, silicates of  $Nd$  and  $Gd$ , aluminates of  $Nd$  and  $Gd$ , phase transformations, X-ray and thermal analysis



ЛІТЕРАТУРА

1. *Борисенко М.В., Богатирьов В.М., Гунько В.М. та ін.* Наукові основи синтезу наноструктурованих склокерамічних систем золь-гель методом з використанням модифікованих пірогенних кремнеземів // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД. – Київ: ДІА, 2007. – С. 274–289.
2. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al.* Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions // Powder Technology. – 2009. – V. 195, N 3. – P. 245–258.
3. *Gun'ko V.M., Blitz J.P., Zarko V.I. et al.* Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 330, N 1. – P. 125–137.
4. *Boratyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et al.* Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 338, N 2. – P. 376–388.
5. *Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V. et al.* Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 348, N 2. – P. 546–558.
6. *Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В.* Нанокompозиты M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> на основе пірогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.
7. *Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M.* Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255, N 17. – P. 7818–7824.
8. *Кулик К.С., Борисенко Н.В.* Синтез и свойства нанокompозитов CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.
9. *Gun'ko V.M., Bogatyrov V.M., Oranska O.I. et al.* Structural features of Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/nanosilica composites // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 276. – P. 802–809.
10. *Оранская Е.И.* Термические превращения пірогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып.2(17). – С. 105–111.
11. *Оранская Е.И.* Фазовые превращения в композитах на основе пірогенного оксида алюминия, смешанных оксидов алюминия и кремния и оксида меди // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 1. – С. 16–22.
12. *Оранская Е.И., Горников Ю.И.* Фазовые превращения в системах на основе индивидуальных и смешанных пірогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди (II) // Химия, физика и технология поверхности. – 2013. – Т. 4, № 4. – С. 385–390.
13. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Бричка А.В., Бричка С.Я.* Фазовые превращения в композитах на основе пірогенных оксидов алюминия, кремния и оксида цинка // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – № 1. – С. 50–57.
14. *Hinde S.S., Hosh M., Singh S.G. et al.* Structural and optical properties of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> prepared from hydrothermally synthesized powder // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 592. – P. 12–18.
15. *Harilal M., Nair V. M., Wariar P.R.S. et al.* Electrical and optical properties of NdAlO<sub>3</sub> synthesized by an optimized combustion process // Materials Characterization. – 2014. – V. 90. – P. 7–12.
16. *Wang X.L., Yang Z., Li J. et al.* Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of GdAlO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> microcrystals // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 614. – P. 40–43.
17. *Jiang C., Wu S., Ma Q., Mei Y.* Synthesis and microwave dielectric properties of Nd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ceramics // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 544. – P. 141–144.
18. *Ramasamy S., Tewari S.N., Lee K.N. et al.* Mullite–gadolinium silicate environmental barrier coatings for melt infiltrated SiC/SiC composites // Surface Coatings Technology. – 2011. – V. 205, N 12. – P. 3578–3581.
19. *Yokota H., Yoshida M., Ishibashi H. et al.* Cathodoluminescence of Ce-doped Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Gd<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> phosphor under continuous electron irradiation // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 800–804.
20. *Takeda N., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y.* Preparation and characterization of Ln<sub>9,33+x/3</sub>Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>26</sub> (Ln=La, Nd and Sm) with apatite-type structure and its application to a potentiometric O<sub>2</sub> gas sensor // Sensors and Actuators B. – 2006. – V. 115, N 1. – P. 455–459.
21. *Kobayashi K., Sakka Y.* Rudimental research progress of rare-earth silicate oxyapatites: their identification as a new compound until discovery of their oxygen ion conductivity // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2014. – V. 122, N 8. – P. 649–683.
22. *Kolitsch U., Seffert H.J., Aldinger F.* Phase relationships in the system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // J. Alloys Compd. – 1997. – V. 257. – P. 104–114.

REFERENCES

1. Borysenko M.V., Bogatyrev V.M., Gun'ko V.M., Sulym I.Ya., Gayeva M.V., Oranska O.I. Scientific principles of synthesis of nanostructured glass-ceramic systems with sol-gel method using modified fumed silicas. *Priorities of scientific cooperation of GFFR and BRFFR*. (Kyiv: GIA, 2007). [In Ukrainian].
2. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Oranska O.I., Goncharuk E.V., Nychiporuk Y.M., Pakhlov E.M., Yurchenko G.R., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Derzhypolskyi A.G., Melenevsky O.A., Blitz J.P. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions. *Powder Technology*. 2009. **195**(3): 245.
3. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Zarko V.I., Turov V.V., Pakhlov E.M., Oranska O.I., Goncharuk E.V., Gornikov Y.I., Sergeev V.S., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Samala R.K. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **330**(1): 125.
4. Boratyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V., Borysenko M.V., Pokrovsky V.A., Oranska O.I., Sergeev V.S., Polshin E.V., Korduban O.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **338**(2): P. 376.
5. Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V., Goncharuk E.V., Zarko V.I., Zabuga A.G., Matkovsky A.K., Oranska O.I., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Phillips G.J., Mikhalovsky S.V. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. **348**(2): 546.
6. Boratyrev V.M., Borysenko L.I., Oranska O.I., Galaburda M.V. Nanocomposites M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / SiO<sub>2</sub> based on fumed silica and acetates Ni, Mn, Cu, Zn, Mg. *Collection Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2009. **15**: 294. [In Russian].
7. Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M. Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia. *Appl. Surf. Sci.* 2009. **255**(17): 7818.
8. Kulik K.S., Borysenko M.V. Synthesis and properties of nanocomposites CeO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub>. *Collection Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2009. **15**: 303. [In Russian].
9. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Oranska O.I., Borysenko L.I., Skubiszewska-Zięba J., Ksiazek A., Leboda R. Structural features of Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/nanosilica composites. *Appl. Surf. Sci.* 2013. **276**: 802.
10. Oranska O.I. Thermal transformations of fumed silica, modified with copper oxide. *Collection Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2010. **2**: 105. [In Russian].
11. Oranska O.I. Phase transformations in the composites based on fumed alumina, mixed alumina and silica and copper oxide. *Nanostruc. Mater.* 2011. **1**: 16. [In Russian].
12. Oranska O.I., Gornikov Yu.I. Phase transformations in systems based on individual and mixed fumed alumina and silica and copper oxide(II). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2013. **4**(4): 385. [In Russian].
13. Oranska O.I., Gornikov Yu.I., Brichka A.V., Brichka S.Ya. Phase transformations in the composites based on fumed alumina, silica and zinc oxide. *Nanostruc. Mater.* 2015. **1**: 50. [In Russian].
14. Hinde S.S., Hosh M., Singh S.G., Sen S., Gadkari S.C., Gupta S.K. Structural and optical properties of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> prepared from hydrothermally synthesized powder. *J. Alloys Compd.* 2014. **592**: 12.
15. Harilal M., Nair V.M., Wariar P.R.S., Padmasree K.P., Mashitah M., Yusoff M., Jose R. Electrical and optical properties of NdAlO<sub>3</sub> synthesized by an optimized combustion process. *Mater. Charact.* 2014. **90**: 7.
16. Wang X.L., Yang Z., Li J., Fu W.F., Tang P., Chen Y.F., Guo J., Gao Z.H., Huang Y., Tao Y. Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of GdAlO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> microcrystals. *J. Alloys Compd.* 2014. **614**: 40.
17. Jiang C., Wu S., Ma Q., Mei Y. Synthesis and microwave dielectric properties of Nd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ceramics. *J. Alloys Compd.* 2012. **54**: 141.
18. Ramasamy S., Tewari S.N., Lee K.N., Bhatt R.T., Fox D.S. Mullite-gadolinium silicate environmental barrier coatings for melt infiltrated SiC/SiC composites. *Surf. Coat. Technol.* 2011. **205**(12): 3578.
19. Yokota H., Yoshida M., Ishibashi H., Yano T., Yamamoto H., Kikkawa S. Cathodoluminescence of Ce-doped Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Gd<sub>0.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> phosphor under continuous electron irradiation. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**: 800.
20. Takeda N., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. Preparation and characterization of Ln<sub>0.33+x/3</sub>Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>26</sub> (Ln=La, Nd and Sm) with apatite-type structure and its application to a potentiometric O<sub>2</sub> gas sensor. *Sens. Actuators, B*. 2006. **115**(1): 455.
21. Kobayashi K., Sakka Y. Rudimental research progress of rare-earth silicate oxyapatites: their identification as a new compound until discovery of their oxygen ion conductivity. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2014. **122**(1428): 649.
22. Kolitsch U., Seffert H.J., Aldinger F. Phase relationships in the system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* 1997. **257**: 104.

Надійшла 10.06.2016, прийнята 18.04.2017