

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ МЕДИ

Е.И. Оранская

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

Методами рентгеноструктурного и термического анализа изучены структурные превращения кремнеземной матрицы в нанокompозитах и механических смесях на основе пирогенного кремнезема и оксида меди, (CuO). Показано влияние CuO на температуру кристаллизации кремнезема, разнообразие его кристаллических модификаций и их соотношение в зависимости от удельной поверхности пирогенного кремнезема.

Введение

В настоящее время нанокompозиты на основе высокодисперсного кремнезема и оксидов металлов, традиционно синтезируемые золь-гель методом или методом импрегнирования [1–3], также получают путем химического модифицирования поверхности пирогенного кремнезема. Модифицирование пирогенного кремнезема состоит из последовательно осуществляемого нанесения на его поверхность различными способами соединений металлов и термической обработки при температурах разложения данных соединений в интервале температур 300–600 °С [4–6]. Достоинством данного метода является возможность стабилизации модифицирующих оксидов металлов на поверхности кремнезема в аморфном или наноразмерном состоянии, что важно для практического применения, например, при производстве оптических стекол [7]. Не менее важной представляется термическая и химическая стабильность кремнеземной матрицы в подобных композитах. Известно, что в присутствии таких элементов, как Ag, Mn, Zn Cu и, особенно, щелочных металлов, осажденный кремнезем кристаллизуется при более низких температурах, чем чистый кремнезем [8–10]. Интерес представляет изучение влияния модифицирующих оксидов металлов на термическую устойчивость аморфного состояния пирогенного кремнезема. В работах [11, 12], посвященных химическому модифицированию пирогенного кремнезема с использованием ацетилацетонатов циркония и церия, сообщалось о кристаллизации кремнеземной матрицы в образцах, модифицированных оксидами циркония и церия, при нагреве их до 1000 °С.

В предыдущем исследовании [13] было показано, что использование ацетатов металлов (Ni, Cu, Mg, Mn, Zn) для модифицирования пирогенного кремнезема приводит к формированию как аморфных или наноразмерных оксидов на поверхности кремнеземной матрицы, так и силикатов металлов. В случае с ацетатом меди нагрев нанокompозитов в печи дериватографа до ~1000 °С сопровождался стремительной кристаллизацией кремнеземной матрицы. Термические превращения в нанокompозитах SiO₂/CuO достаточно хорошо изучены для систем, получаемых золь-гель методом [14–16]. В данной работе проведено детальное изучение процессов кристаллизации пирогенного кремнезема в нанокompозитах с нанесенным оксидом меди и механических смесях с различным содержанием оксида меди.

Материалы и методы

Для получения нанокомпозитов и механических смесей использовали пирогенный кремнезем марки Аэросил 380 (DEGUSSA) (A380), Асил 50 (A50), Асил 100 (A100), Асил 500 (A500) (Калуш, КЭП ИХП НАН Украины), ацетат меди $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.» ГОСТ 5852-79; оксид меди CuO , «ч.д.а.» ГОСТ 16539-79.

Модифицирование кремнезема проводили по следующей схеме [12]. Вначале готовили водную дисперсию ацетата меди и кремнезема А380 с расчетными значениями содержания металла, соответствующими 0,2, 1 и 3 ммоль/г SiO_2 . Далее дисперсию сушили при 130°C в течение 5 ч, высушенный осадок измельчали и просеивали. Полученный порошок прокаливали на воздухе при 600°C в течении 2 ч. Содержание оксида меди CuO в нем составило соответственно 1,5, 7 и 19 % масс. Для сравнения готовили механические смеси на основе А380 и оксида меди с содержанием 1,5, 7, 19 и 42 % масс и механические смеси А50, А100 и А500 с 19 % масс CuO . Оксид меди, используемый для этой цели, также предварительно прокаливали при 600°C в течении 2 ч.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифрактометрии с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 в излучении $\text{Cu K}\alpha$ линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу–Брентано. Термические исследования проводили на дериватографе Q-1500D с компьютерной регистрацией данных. Нагрев образцов до 1100°C проводили в муфельной печи СНОЛ–1.8.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов кремнезема А380, нагретого до различных температур на воздухе. Как видно из рисунка, А380 частично кристаллизуется в интервале температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ с образованием низкотемпературных кварца и кристобалита с преимущественным содержанием последнего. Температура кристаллизации была уточнена с помощью термического анализа и, как видно из рис. 2 а, составила $\sim 1250^\circ\text{C}$. Кристаллизации предшествует упорядочение аморфной структуры, что проявляется на дифрактограммах в уменьшении полуширины основного максимума с 7 до 6 град.

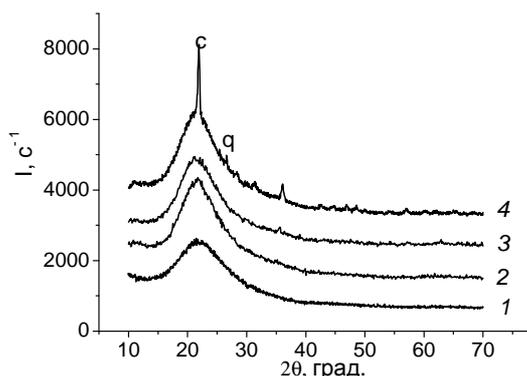


Рис. 1. Дифрактограммы кремнезема А380: исходного (1), после нагревания до 950 (2), 1100 (3) и 1300°C (4). Обозначения: с – α -кристобалит, q – α -кварц.

Процессы, сопровождающие формирование структуры модифицированного оксидом меди кремнезема, описаны ранее в [13]. Полученные нанокомпозиты представляют собой высокодисперсную кремнеземную матрицу с распределенными по ее поверхности наноразмерными частицами оксида меди CuO . Предметом данной работы является сравнительное исследование термических превращений в пирогенном кремнеземе, нанокомпозитах на его основе и соответствующих механических смесях.

На рис. 2 представлены данные термического анализа образцов исходного А380, нанокompозита и механической смеси с содержанием оксида меди 19 % масс. На кривых ДТА, соответствующих образцам, содержащим оксид меди, наблюдается эндотермический пик в области 1030 °С, более выраженный для нанокompозита. Данный процесс сопровождается потерей массы, большей также в случае нанокompозита. Кривые ДТА и ТГ исходного А380 в указанной области температур не имеют таких особенностей.

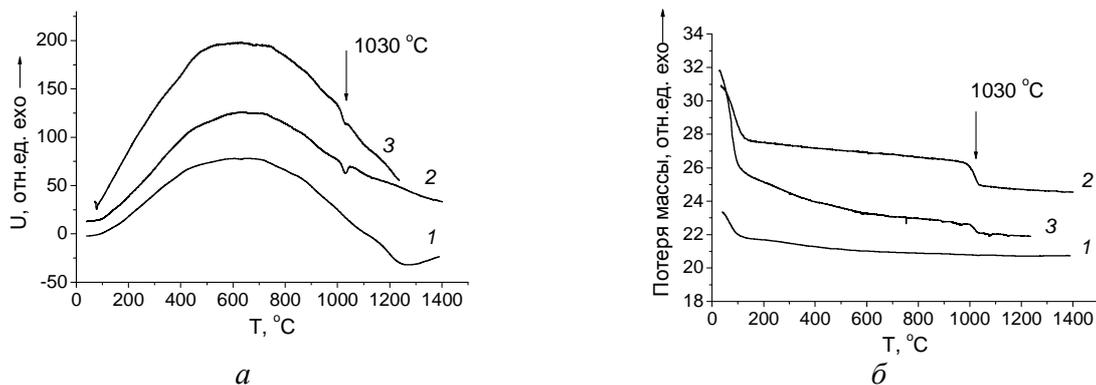


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и ТГ (б) образцов: исходного кремнезема (1), нанокompозита (2) и механической смеси (3) с содержанием оксида меди 19 % масс.

Дифрактограммы остывших образцов, представленные на рис. 3 а, свидетельствуют о кристаллизации кремнеземной матрицы, проходящей в обоих образцах с образованием низкотемпературных α -кварца и α -кристобалита. Содержание кристаллических модификаций диоксида кремния оценивали по интегральной интенсивности их основных пиков на дифрактограммах, получаемых в одинаковых условиях съемки. Оно оказалась значительно выше, чем в случае чистого А380, нагретого до 1300 °С (рис. 1). Среди образцов, содержащих оксид меди, большим содержанием кристаллического диоксида кремния обладает образец с нанесенным оксидом меди. Эти данные приведены в таблице.

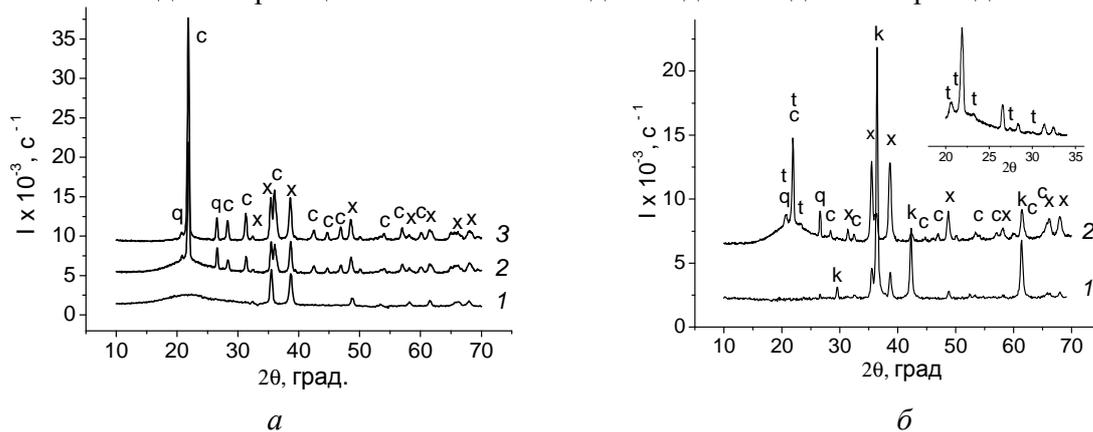


Рис. 3. а – Дифрактограммы образцов, содержащих 19 % масс. CuO: исходного нанокompозита (1), механической смеси (2) и нанокompозита (3), нагретых до 1300 °С; б – дифрактограммы образцов, отожженных при 1040 °С: CuO (1) и механической смеси А380 с 42 % масс. CuO (2). Обозначения: с – α -кристобалит, q – α -кварц, t – α -тридимит, x – CuO, k – Cu₂O.

Чтобы выяснить, связан ли тепловой эффект на дериватограммах при 1030 °С с кристаллизацией диоксида кремния, ряд нанокompозитов и механических смесей с различным содержанием оксида меди нагревали и отжигали в муфельной печи в течение 0,5 ч при 1040 °С, т.е. при температуре, немного превышающей температуру эндоэффекта. Последующий дифрактометрический контроль остывших образцов показал, что при данной температуре кремнезем кристаллизуется с образованием указанных низкотемпературных модификаций. Фазовый состав и содержание кристаллического кремнезема в данных образцах представлены в виде диаграммы (рис. 4 а). Из которой видно, что содержание кварца и кристобалита выше в образцах с нанесенным оксидом меди по сравнению с аналогичными механическими смесями. Оно увеличивается также в обоих случаях с увеличением содержания CuO до 7 % масс. и незначительно изменяется при дальнейшем увеличении содержания CuO до 19 % масс.

Таблица Фазовый состав и содержание кристаллического SiO₂ в исходном кремнеземе и композициях с 19 % масс. CuO после нагревания их до 1300 °С

Образец	Фазовый состав кремнеземной матрицы	Содержание кристаллического SiO ₂ , отн.ед.
A380	α-кристобалит	880
	α-кварц	100
	аморфный SiO ₂	
Нанокompозит	α-кристобалит	10900
	α-кварц	1000
	аморфный SiO ₂	
Механическая смесь	α-кристобалит	5650
	α-кварц	900
	аморфный SiO ₂	

Следует упомянуть об изменении цвета образцов от серого, связанного с присутствием в композициях CuO, имеющего в чистом виде черный цвет, до зеленоватого. Подобный цвет образцов может быть объяснен присутствием ионов Cu²⁺ в кремнеземной матрице. Из литературы [17, 18] известно о разложении на воздухе оксида меди CuO до Cu₂O при температуре 1025°С, что также наблюдалось нами для CuO, отожженного в печи при 1040°С в течение 0,5 ч (рис. 3 б). В остывшем образце присутствовали две фазы – преобладающая Cu₂O и CuO. Известно, что Cu₂O в чистом виде имеет красно-коричневый цвет, т.е. в случае его присутствия в исследуемых образцах следовало бы ожидать соответствующего цветового оттенка. Рентгенографически в медьсодержащих соединениях был зарегистрирован только оксид CuO. В цитируемых выше работах, посвященных изучению превращения каолинита в муллит в присутствии CuO, кристаллический Cu₂O обнаруживался только при значительном, около 40 %, содержании CuO в композиции. Логичной представляется попытка идентифицировать Cu₂O в композитах с большим, чем 19 % масс., содержанием оксида меди. На дифрактограмме образца механической смеси с 42 % масс. CuO, нагретого до 1040 °С, были обнаружены пики, принадлежащие Cu₂O (рис. 3 б). Одновременно цвет образца получил красно-коричневый оттенок. Примечательным для данного образца оказалось также образование еще одной

кристаллической модификации кремнезема – низкотемпературного α -тридимита (JCPDS № 42-1401).

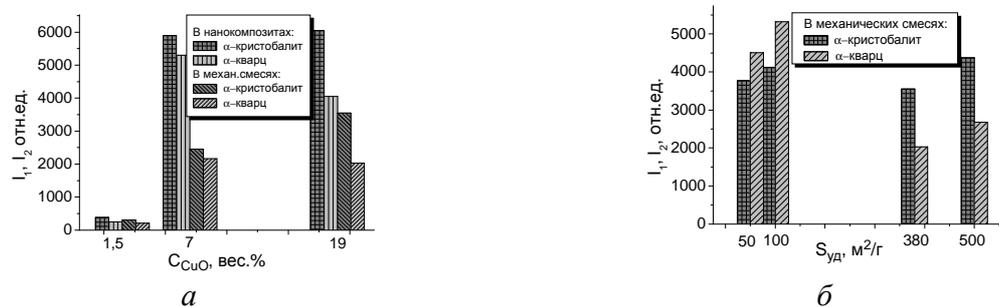


Рис. 4. Диаграммы относительного содержания кристаллического SiO₂ в нанокompозитах и механических смесях в зависимости от содержания CuO (а) и удельной поверхности пирогенного кремнезема (б). Обозначения: I₁ – интегральная интенсивность основного пика α -кристобалита, I₂ – интегральная интенсивность основного пика α -кварца.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что проникновение ионов меди Cu²⁺ в кремнеземную матрицу происходит в момент высокотемпературного разложения CuO ($4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \uparrow\text{O}_2$), и предположить, что образующийся Cu₂O в процессе охлаждения образцов полностью или частично окисляется до CuO, что зависит от содержания CuO в композиции (до 20 % масс. или свыше 40 % масс. CuO, соответственно).

Кроме способа приведения в контакт пирогенного кремнезема с оксидом меди и содержания CuO, на кристаллизацию кремнезема в нанокompозитах или механических смесях может оказать влияние и его удельная поверхность S_{уд}. Так, в работах [19, 20] показано влияние поверхности кремнезема на его термические превращения. Для этого механические смеси на основе кремнезема с S_{уд} 50, 100 и 500 м²/г и 19 % масс. CuO нагревались и отжигались при 1040 °С, как и композиции на основе А380. Их дифрактограммы оказались подобными тем, что изображены на рис. 3 а. Для всех значений удельной поверхности наблюдалась кристаллизация кремнезема с образованием низкотемпературных кварца и кристобалита. Однако содержание и соотношение фаз различалось. Данные по фазовому составу и содержанию фаз, оцененному по интегральной интенсивности основных пиков кварца и кристобалита, в зависимости от S_{уд} кремнезема, представлены в виде диаграммы на рис. 4 б. Из нее следует, что содержание кристаллического SiO₂ в механических смесях выше в случае меньшей удельной поверхности кремнезема – 50 и 100 м²/г, чем для образцов с S_{уд} 380 и 500 м²/г. Преобладающей модификацией в образцах с меньшей удельной поверхностью является α -кварц, а с большей S_{уд} – α -кристобалит. Все образцы после нагревания приобретают зеленоватый оттенок, что подтверждает общий характер превращений независимо от удельной поверхности пирогенного кремнезема.

Выводы

Таким образом, установлено, что кристаллизация кремнеземной матрицы в нанокompозитах и механических смесях на основе пирогенного кремнезема и оксида меди CuO с образованием низкотемпературных модификаций оксида кремния - кварца, кристобалита и тридимита происходит при температуре на ~200 °С ниже, чем в исходном

пирогенном кремнеземе, независимо от его удельной поверхности. Этот процесс, очевидно, обусловлен высокой активностью ионов меди, высвобождаемых при высокотемпературном разложении CuO до Cu_2O ($4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$) и взаимодействующих с кремнеземной матрицей. Показано, что более высоким содержанием кристаллического диоксида кремния среди механических смесей обладают композиты на основе пирогенного кремнезема с удельной поверхностью 50 и 100 $\text{м}^2/\text{г}$ и большим содержанием оксида меди. При содержании оксида меди в механической смеси на основе А380 42 % масс. происходит образование третьей низкотемпературной модификации оксида кремния - тридимита. Более высокой степени контакта оксида меди с кремнеземной матрицей в нанокompозитах по сравнению с аналогичными механическими смесями соответствуют и большие значения содержания кристаллического SiO_2 .

Литература

1. Beecroft L.L., Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application // Chem.Materials – 1997. – V.9. – P. 1302–1317.
2. Yue W., Zhou W. Crystalline mesoporous metal oxide // Progr. in Natur. Sci. –2008. – V.18. – P. 1329–1338 .
3. Lia Z., Houa B., Xua Y., Wua D., Suna Y., Huc W., Deng F. Comparative study of sol–gel–hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles // J. of Solid State Chem. – 2005. – V. 178. –P. 1395–1405.
4. Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Gaeva M.V., Oranska O.I., Cherniavska T.V., Poddenezhny E.N. Synthesis of nanocomposites $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$: chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium // Наноситеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, Вип.2. – С. 425–433.
5. Borysenko M.V., Gun'ko V.M., Dyachenko A.G., Sulim I.Y., Leboda R., Skubiszewska–Zeba J., Ryczkowska J. CVD–zirconia on fumed silica and silica gel // Appl. Surf. Sci. – 2005. – V. 242. – P. 1–12.
6. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M. Turov V.V., Leboda R., Skubiszewska–Zięba J. Petrus L.V., Yurchenko G.R., Oranska O.I., Pokrovsky V.A. Composite powders with titania grafted onto modified fumed silica // Powder Technol. – 2006. – V.164. – P. 153–167.
7. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Chuiko A.A. Application of chromium–containing silica for synthesizing functional glasslike materials by the sol–gel method // J.Sol–Gel Sci.Technol. –2004. – V.32. – P. 327–331.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. –Москва: Мир. – 1982. – Т.1. – 416 с.
9. Martinez J.R., Ortega–Zarzosa G., Dominguez–Espinosa O., Ruiz F. Low temperature devitrification of Ag/SiO_2 and $\text{Ag}(\text{CuO})/\text{SiO}_2$ composites //J.Non–cryst.Solids. –2001. –V.282. –P. 317–320.
10. Altamirano–Juarez D.C., Carrera–Figueiras C., Garnica–Romo M.G. Effects of metals on the structure of heat–treated sol–gel SiO_2 glasses // J. Phys.Chem. Solids. –2001. –V. 62. – P. 1911–1917.
11. 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. –P. 7818–7824.
12. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства нанокompозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.
13. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокompозиты $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ на основе пирогенного кремне–зема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Там же. – С. 294–302.

14. Perez–Robles, J. F., Garcia–Rodriguez, F. J., Yanez–Limon, J. M., Esponzoza–Beltran, F. J., Vorobiev, Y. V. and Gonzalez–Hernandez, J., Characterization of sol–gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions // *J. Phys. Chem. Solids.* –1999. –V.60. – P.1729–1736.
15. De Sousa, E.M.B., Porto A. O., Schilling P. J., Alves M.C.M., Mohallem N.D.S. Study of the structural evolution of copper–doped porous silica gels // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V. 61. – P. 853–861.
16. De Sousa E.M.B., Guimaraes A.P., Mohallem N.D.S., Lago R.M. The effect of thermal treatment on properties of sol–gel copper–silica catalysts // *Appl.Surf.Sci.* –2001. – V. 183. – P. 216–222.
17. Martisius T., Giraitis R. Influence of copper oxide on mullite formation from kaolinite // *J.Mater. Chem.* –2003. – V. 13. – P. 121–124.
18. Martisius T, Giraitis R. Diffusion of copper ions into kaolinite layers // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 1653–1661.
19. Wei Y.L., Cheng K.W., Cheng N., Wang H.P. Effect of silica surface area on molecular structures of lead in thermally treated mixtures of lead acetate and silica oxide // *AIP Conf. Proc.* – 2007. –V. 882, N 1. – P.657–659.
20. Wu S.W., Wong D.S.H., Lu S.Y. Size Effects on Silica Polymorphism // *J.Amer.Ceram.Soc.* – 2002. –V.85, N 10. –P. 2590–2592.

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ОКСИДОМ МІДІ

О. І. Оранська

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

Методами рентгеноструктурного та термічного аналізу вивчено структурні перетворення кремнеземної матриці в нанокompозитах і механічних сумішах на основі пірогенного кремнезему та оксиду міді, CuO. Показано вплив CuO на температуру кристалізації кремнезему, різноманітність його кристалічних модифікацій та їхнє співвідношення залежно від питомої поверхні пірогенного кремнезему.

THERMAL TRANSFORMATIONS OF FUMED SILICA MODIFIED BY COPPER OXIDE

O.I. Oranska

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

Structural transformations of silica matrix in the nanocomposites and mechanical mixtures based on fumed silica and copper oxide, CuO, were studied by means of X-ray diffraction and thermal analysis. Effect of copper oxide on the temperature of crystallization of silica, the diversity of its crystalline modifications and their relationship depending on the specific surface of fumed silica was shown.