



УДК 541.183

© 2007

П. П. Горбик, В. М. Гунько, В. І. Зарко, О. О. Міщук,
О. А. Співак, академік НАН України **О. О. Чуйко**

Розподіл оксиду титану в нанокompозитах системи $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$

The researches of the element structure of surface layers are carried out by methods of electronic raster microscopy and Auger-spectroscopy. The influence of dioxide titanium on structure surface layers of the system $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ is investigated. A connection between the surface concentration of the second oxide phase in titanium silica or aluminum silica and their zeta-potential is investigated.

Досягнення нанорозміру дисперсними частинками супроводжується істотним збільшенням вкладу поверхневих ефектів як у фізичні, так і хімічні властивості матеріалу [1, 2]. Вплив поверхні визначає своєрідність об'ємних властивостей, дефектної структури, механізмів адсорбції, хімічного складу, реакційної здатності поверхні нанокompозитів, зокрема на основі високодисперсного кремнезему [3]. Тому вивчення закономірностей формування елементного складу приповерхневих шарів матеріалу є актуальним для прогнозування фізико-хімічних властивостей нанокompозитів і оптимізації технології їх виготовлення та практичного використання.

Метою роботи було вивчення впливу діоксиду титану на склад приповерхневих шарів нанокompозитів системи $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$, отриманих на Калуському дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні НАН України методом пірогенного синтезу із суміші SiCl_4 й TiCl_4 у полум'ї водневого пальника.

Методика досліджень. Зразки нанокompозитів досліджували методом електронної растрової мікроскопії та електронної Оже-спектроскопії [4, 5] за допомогою надвисоковакуумного Оже-мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL. Методом електронно-растрової мікроскопії визначали ділянки препаративаного зразка нанокompозита, найбільш характерні та оптимальні для Оже-спектральних досліджень. Електронно-растрові дослідження відбувалися за такими параметрами електронно-оптичної системи: енергія електронного променя 5 кеВ, струм променя $2 \cdot 10^{-10}$ А, діаметр пучка 0,05–0,1 мкм.

Оже-спектральні дослідження проводили при енергії первинних електронів 5 кеВ, струмові $5 \cdot 10^{-7}$ А, діаметрі пучка від 0,5 до 100 мкм. Величини струму і діаметра електронного

пучка було підбрано таким чином, щоб запобігти руйнуванню зразків під впливом опромінення. Вакуумування зразків здійснювалось до тиску 10^{-9} – 10^{-7} Па.

Реєстрація диференціальних Оже-спектрів $E \cdot dN(E)/dE$ відбувалась за допомогою енергоаналізатора типу “циліндричне дзеркало” з роздільною здатністю за енергією Оже-електронів $\Delta E/E = 0,7\%$, амплітудою модуляції напруги на енергоаналізаторі 4 В, напругою на каналотроні 2,5 кВ та постійною часу тракту підсилення 1 с. Оже-спектри реєстрували в режимі автоматичного запису з кроком 1 еВ за допомогою комп’ютера та за програмами фірми JEOL.

Перелік зразків та характеристики порошкових нанокompatитів наведено в табл. 1.

Результати досліджень та їх обговорення. Оскільки порошки нанокompatитів препарувались у матрицю індію, то для аналізу відбиралися спектри, на яких інтенсивності ліній індію та вуглецю були мінімальними. Встановлено, що наявність вуглецю пов’язана з поверхнею матриці індію [6]. Слід відзначити, що для більшості досліджених наносистем типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ вдалося отримати Оже-спектри з мінімальними інтенсивностями ліній індію та вуглецю, що свідчить про можливість дослідження зразків більшої товщини порівняно з наносистемами типу $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [6]. Це пояснюється, імовірно, впливом оксиду титану, електропровідність якого значно перевищує електропровідність оксидів кремнію та алюмінію.

Характерні Оже-спектри препаративаних зразків порошкових нанокompatитів типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (табл. 1) наведено на рис. 1. Крім ліній індію та вуглецю (поверхня металевої матриці), на спектрах реєструються лінії чотирьох елементів: кремнію, титану, кисню, хлору. Вірогідно, що хлор є залишковою домішкою, наявність якої зумовлена особливостями технології синтезу, що може впливати на концентрацію кисню в досліджених зразках.

Аналіз хімічного зсуву L_{VV} -лінії кремнію свідчить, що в приповерхневих шарах наносистем типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ атоми кремнію знаходяться тільки в оксидних фазах, тобто в усіх спектрах відсутня L_{VV} -лінія 92 еВ, яка є характерною для відновленого кремнію [7–9].

Концентрації елементів у приповерхневих шарах нанокompatитів типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ наведено в табл. 1. Під час розрахунків концентрацій фаза поверхні металевої матриці (елементи Іп, С) не враховувалася. Розрахунок концентрації титану проводили за L_{MM} -лінією 418 еВ Ti, а кремнію — за L_{VV} -лінією Si.

Табличні дані свідчать про зменшення поверхневої концентрації кисню на 18–25% у нанокompatитів типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, вже починаючи з низьких концентрацій TiO_2 , порівняно з чистим кремнеземом. Ця особливість добре спостерігається на залежності концентрації

Таблиця 1. Характеристики високодисперсних порошкових нанокompatитів $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

Номер зразка	Загальний вміст TiO_2 , % (мас.)	Питома площа поверхні, $\text{m}^2/\text{г}$	Поверхнева концентрація елементів, % (ат.)			
			Ti	Si (Si–O)	O	Cl
1	0	312	0	30,2	65,8	4,0
2	2	77	4,3	40,1	53,8	1,8
3	9	238	7,1	26,4	66,4	—
4	14	137	7,8	39,6	49,1	3,5
5	20	86	6,5	36,9	52,3	4,3
6	40	109	7,4	32,3	60,3	—
7	65	34	14,4	29,6	54,2	1,8
8	94	30	30,9	3,4	64,0	1,7
9	100	50	31,5	0	68,5	—

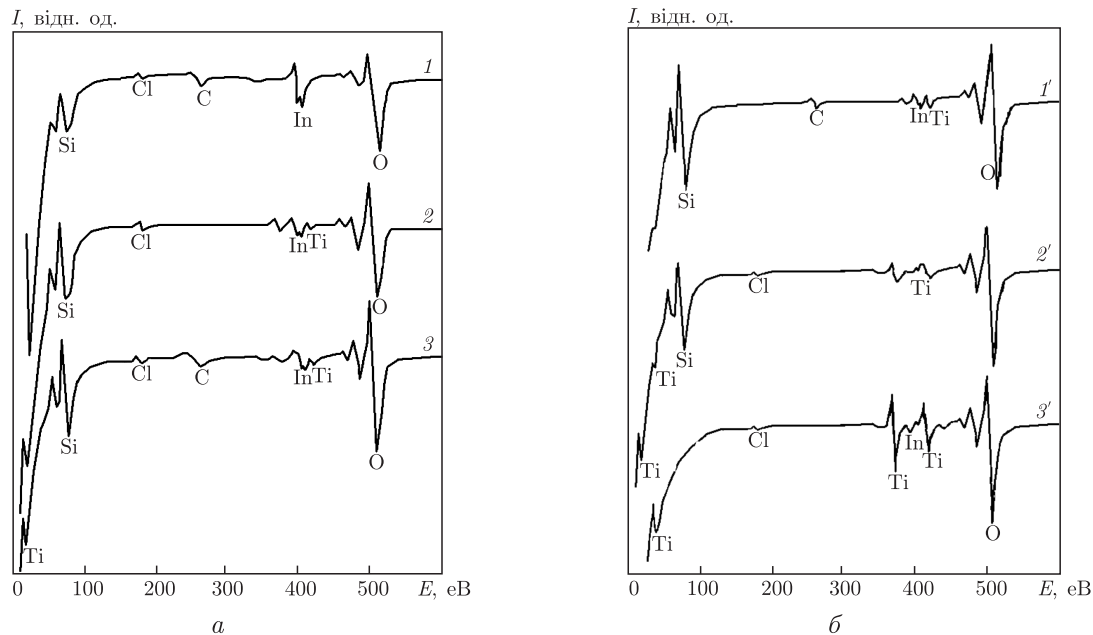


Рис. 1. Диференціальні Оже-спектри:

a: 1 — препаративного в матрицю індію високодисперсного SiO_2 (зразок 1, табл. 1); 2, 3 — порошки нанокомпозити $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (у матриці In) з відносно низьким вмістом TiO_2 (зразки 2, 5 відповідно); *b*: 1', 2' — препаративаних у матрицю індію нанокомпозитів $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ з високим вмістом TiO_2 (зразки 6, 7 відповідно); 3' — високодисперсний TiO_2 у матриці In (зразок 9)

кисню в приповерхневому шарі зерен нанокомпозитів від загального вмісту оксиду TiO_2 (рис. 2, *a*).

Мінімальна поверхнева концентрація кисню спостерігається в діапазоні концентрацій TiO_2 від 14 до 20%. Подальше зростання загального вмісту TiO_2 у складі нанокомпозита в цілому сприяє рівномірному збільшенню концентрації кисню на поверхні зерен до значень, характерних для стехіометрії чистого TiO_2 .

Зауважимо, що значні відхилення від наведеної на рис. 2, *a* залежності проявляються у випадках зразків з мінімальною (практично нульовою) концентрацією залишкової домішки хлору (див. табл. 1, зразки 3, 6). Отже, цей елемент може відігравати важливу роль у формуванні структури нанокомпозита.

Рис. 2, *b* ілюструє залежності концентрації катіонів на поверхні зерен нанокомпозита від загального вмісту TiO_2 . Зіставлення з рис. 3 дозволяє зробити висновок про існування зворотної кореляції між змінами концентрацій кисню та кремнію. Зокрема, подібна кореляція стосується і зазначених значних відхилень від загальної тенденції (наприклад, див. табл. 1, зразок 3). Загалом, поверхня досліджених нанокомпозитів типу $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ порівняно з їх об'ємом є збідненою на кисень (крива 1) та збагаченою на кремній (крива 2).

Залежність для поверхневої концентрації титану, з одного боку, є менш чутливою до непередбачуваних відхилень поверхневої концентрації кисню, а з іншого — має складніший характер. Для малих концентрацій TiO_2 у складі композита (див. табл. 1, зразки 2–4) можна вважати, що переважна кількість атомів титану утворює сегрегації на поверхні зерен. В цілому, поверхнева концентрація титану більша за його концентрацію в об'ємі для зразків нанокомпозита з загальним вмістом оксиду TiO_2 до 20% (зразки 2–5). Для зразків,

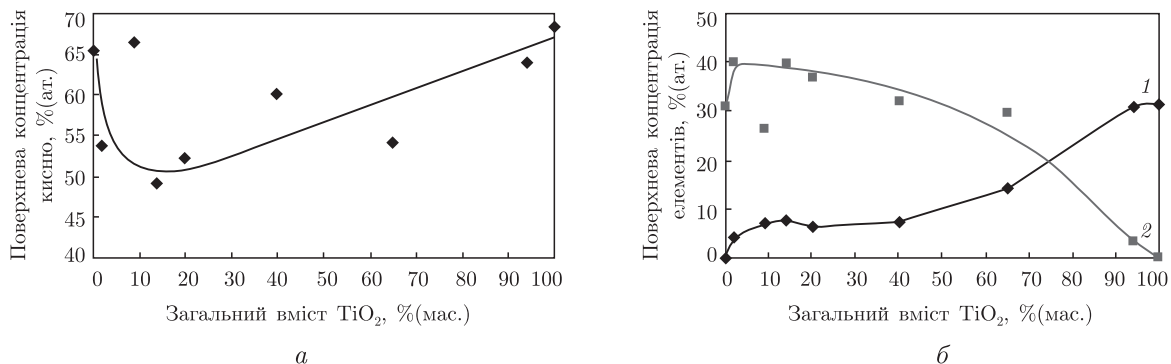


Рис. 2. Залежність концентрації кисню (а), титану (1) й кремнію (2) у приповерхневих шарах нанокompозитів SiO₂–TiO₂ від загального вмісту TiO₂ (б)

які мають загальний вміст оксиду TiO₂, вищий за 20% (інтервал 20–80%), поверхня зерен збіднена титаном порівняно з їх об'ємом (зразки 6, 7). Поверхнева та об'ємна концентрації титану вирівнюються для випадків нанокompозитів із значним загальним вмістом оксиду TiO₂ (зразок 8 – 94%).

Отже, з введенням до складу нанокompозита діоксиду титану на поверхні частинок формується структура, елементний склад якої добре описується лінійною комбінацією концентрацій монооксиду кремнію та діоксиду титану: $n\text{SiO} + m\text{TiO}_2$ (див. табл. 1, зразки 2; 4–9) при зміні загального вмісту останнього в широких межах (2–100% (мас.)).

Отримані результати дозволяють прослідкувати зв'язок між поверхневою концентрацією другої оксидної фази в титанокремнеземах (ТК) або алюмокремнеземах (АК) та їх ζ -потенціалом. Як відомо, заряд оксидної поверхні у водному середовищі залежить від природи її поверхневих функціональних груп і рН середовища. Утворення заряду на поверхні оксидів SiO₂, TiO₂ або Al₂O₃ можна представити через асоціацію або дисоціацію протона:



де Me – Si, Ti, Al.

У точці нульового заряду (ТНЗ) – рН_{ТНЗ} або в ізоелектричній точці (ІЕТ) – рН_{ІЕТ} концентрації (Me–O[–]) = (Me–OH₂⁺). Це означає, що при рН < рН_{ІЕТ} на поверхні переважають центри (Me–OH₂⁺), а при рН > рН_{ІЕТ} – центри (Me–O[–]).

Ізоелектричні точки для вихідних оксидів (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) добре відомі. Для SiO₂ рН_{ІЕТ} = 2,2; для TiO₂ рН_{ІЕТ} = 6,0; а для Al₂O₃ рН_{ІЕТ} = 9,8 [10]. Для змішаних оксидних систем SiO₂–TiO₂ (ТК) й SiO₂–Al₂O₃ (АК) ІЕТ повинні знаходитися між ІЕТ SiO₂ та ІЕТ TiO₂ (або Al₂O₃). Однак для ТК і АК, синтезованих за пірогенною технологією, виміряні ІЕТ систем виявляються нижче значення ІЕТ SiO₂ [10], причому при будь-яких концентраціях фаз TiO₂ (або Al₂O₃) ≤ 40% по масі.

У кислому середовищі на поверхні ТК й АК повинні переважати позитивно заряджені атоми Ti й Al, тобто центри (Me–OH₂⁺), ріст яких на поверхні приведе до збільшення ζ -потенціала систем ТК й АК. Така зміна ζ -потенціала зумовлена особливостями способу синтезу цих змішаних оксидних систем, внаслідок чого на поверхні наночастинок ТК (або АК) знаходиться більша, ніж впливає із стехіометричних співвідношень, кількість атомів титану (або алюмінію [6]), причому переважна частина цих атомів утворює

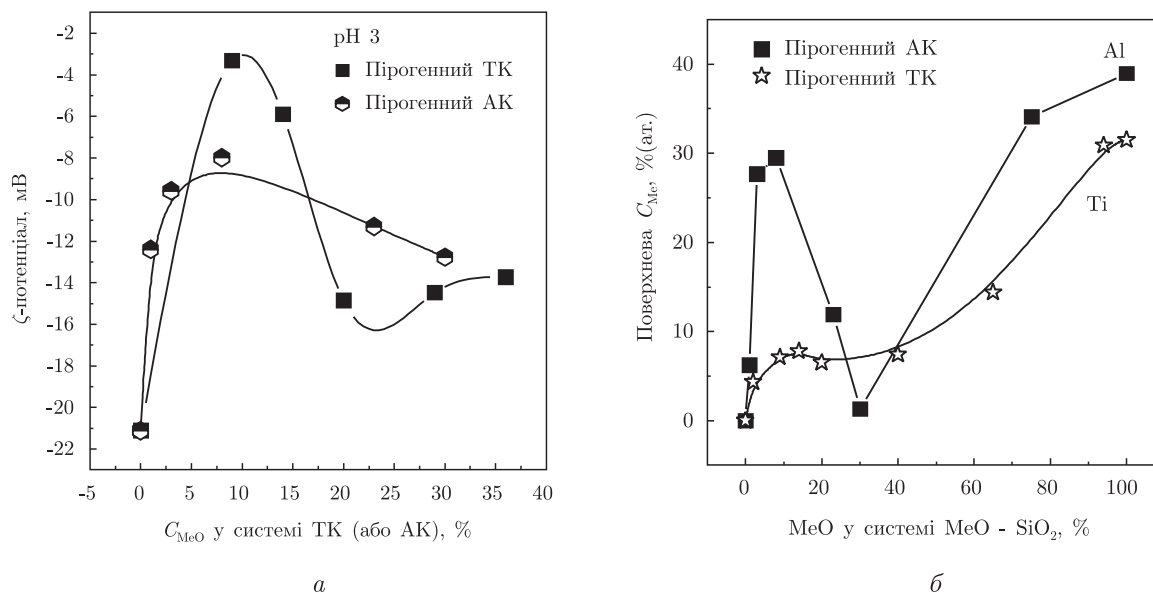


Рис. 3. Залежності потенціала у водних суспензіях ($C_{\text{TK(АК)}} = 0,2\%$, pH 3 (а) та концентрації атомів Ті (або Al) (б) на поверхні пірогенних систем ТК і АК від загального вмісту фази MeO

титано(алюмо)силоксанові містки, які за своєю природою є кислими активними центрами і в присутності молекул води проявляють бренстедівську кислотність: Si-O(H)-Ti , Si-O(H)-Al [10].

Дійсно, порівняння кривих зміни величини ζ -потенціала при pH 3 для пірогенних систем ТК й АК (див. рис. 3, а) і поверхневої концентрації атомів Ті (або Al) (див. рис. 3, б) показують, що збільшення поверхневої концентрації другої оксидної фази в ТК (або АК) призводить до збільшення ζ -потенціала, причому кожна пара кривих є симбатними, а їх максимуми збігаються. Це вказує на визначальну роль поверхневих атомів титану й алюмінію як у процесах адсорбції іонів важких металів [6], так і при утворенні заряджених центрів поверхні, що формують приповерхневий подвійний електричний шар наноконструктивів пірогенних систем ТК й АК.

Роботу виконано в рамках завдань комплексної програми фундаментальних досліджень “Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології”.

1. Снитко О. В., Саченко А. В., Примаченко В. Е. Проблемы физики поверхности полупроводников / Под общ. ред. О. В. Снитко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 332 с.
2. Гуткин М. Ю., Овидько И. А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. – Москва: Изд-во Янус, 2000. – 178 с.
3. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. – Москва: Мир, 1980. – 488 с.
4. Васильев М. А. Структура и динамика поверхности переходных металлов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
5. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – Москва: Мир, 1987. – 600 с.
6. Горбик П. П., Гунько В. М., Зарко В. И. и др. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ // Доп. НАН України. – 2004. – № 11. – С. 150–154.
7. Иванов В. Ш., Брытов И. А., Кораблев В. В. Атлас Оже-спектров химических элементов и их соединений. – Москва, 1986. – В86. – 112 с. – Деп. в ЦИОНТ ПИК ВИНТИ 25.06.86, № 6359.

8. Terry H. A new approach to the use of Auger-lineshape effects as a routine technique for characterization of chemical bounding // Appl. Surf. Sci. – 1985. – **24**. No 2. – P. 283–286.
9. Wirth. Th. Quantitative Auger electron spectroscopy of silicides by extended matrix correction using $dN(E)/dE$ spectra // Surf. Interf. Anal. – 1992. – **18**, No 1. – P. 3–11.
10. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Chibowski E., Leboda R. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Adv. Coll. and Surf. – 2001. – **91**. – P. 1–112.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.02.2005

УДК 546.185

© 2007

І. В. Огородник, І. В. Затовський, член-кореспондент НАН України
М. С. Слободяник

Кристалізація складних фосфатів у розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$

The crystallization fields and conditions of the formation of complex phosphates have been studied for the flux system $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$. $KTi_2(PO_4)_3$, $KTiOPO_4$, $K_2Zn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$, $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 1$) and $KZnPO_4$ are synthesized. The cell parameters of the obtained compounds are calculated by the powder XRD. $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ reduction processes are observed during the crystallization of langbeinite-like phosphates. The presence of titanium(III) in the obtained compounds is discovered using EPR- and electron spectroscopy.

Каркасні фосфати р- та d-металів є перспективними кристалічними матрицями для створення нових люмінесцентних та скінтіляційних матеріалів [1, 2]. У цьому аспекті значний інтерес представляють складні фосфати на основі магнію, мангану, цинку, кадмію, стронцію, титану та ін. [3]. Одним з підходів до одержання таких сполук є метод високотемпературного розчинного-розплавного синтезу, що широко застосовується не лише для синтезу, а й для вирощування монокристалів фосфатів. Дослідження процесів фазоутворення в сольових розплавах головним чином спрямовані на оптимізацію умов одержання відомих та нових сполук з необхідними характеристиками для створення функціональних матеріалів.

У цій роботі було досліджено процеси фазоутворення для розчинів-розплавів системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$ в умовах спонтанної кристалізації. Кристалізацію проводили для ізоконцентраційних розрізів для значень $Ti/P = 0,125, 0,150$ й $0,175$. При цьому співвідношення K/P та Zn/Ti варіювали в межах від 0,8 до 1,4 та від 0,5 до 2,5 відповідно.

За вихідні реагенти використовували фосфати та оксиди таких кваліфікацій чистоти: KPO_3 (“ч”), $K_4P_2O_7$ (“ч”), H_3PO_4 (“ч. д. а.”), TiO_2 (“о. с. ч.”), ZnO (“о. с. ч.”). Перетерті у агатовій ступі вихідні шихти поміщали у платинові тиглі та нагрівали до 1000–1150 °С. Для одержання розчинів-розплавів з співвідношеннями $K/P < 1$ до шихт додавали розраховану кількість ортофосфорної кислоти. У таких випадках нагрівання проводили із ступінчастою витримкою протягом 2 год при 200 та 400 °С. Для досягнення гомогенності розплавів, останні витримувались 2–6 год при 1000 °С (співвідношення $K/P = 1,0-1,5$) або 4–8 год при 1150 °С (співвідношення $K/P < 1$). Повноту розчинення оксидів контролювали шляхом