

УДК 544.723

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ NiO/SiO₂

В.М. Богатырев¹, Л.И. Борисенко¹, Е.И. Оранская¹, В.М. Гунько¹,
Р. Лебода², Я. Скубишевска-Зиемба²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

²Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Poland

Исследовано влияние способа получения наноконпозитов NiO/SiO₂ (прекурсор – ацетат никеля) на их структурные и текстурные характеристики в зависимости от содержания NiO и источника SiO₂. Установлено образование кристаллической и рентгеноаморфной форм NiO в зависимости от условий синтеза. Показано, что структурные характеристики NiO/SiO₂ в большей степени зависят от метода получения, чем содержания NiO. Наноконпозиты на основе пирогенного кремнезема в основном мезопористые, а образцы на основе ТЭОС – микропористые.

Введение

Двойные оксидные системы, основным компонентом которых является SiO₂, представлены широкой гаммой природных минералов и синтетических материалов, занимающих важное место в многочисленных производственных применениях. Химическое модифицирование поверхности кремнезема, развитое акад. НАН Украины А.А Чуйко с соавт., и совместный высокотемпературный гидролиз паров SiCl₄ и TiCl₄, были использованы для создания высокодисперсных двойных оксидных систем TiO₂/SiO₂ [1–4]. На базе Калушского опытного завода под научным руководством А.А Чуйко было организовано опытно-промышленное производство титансодержащих кремнезёмов методом пирогенного синтеза (марка ТАС-7, ТУ 88 УССР 231-01-84). Это неоспоримое доказательство, что еще три десятилетия назад были созданы сложные наноксиды, широкомасштабные исследования и синтез которых рассматриваются как одно из приоритетных нанотехнологических направлений в мире.

Научные интересы А.А. Чуйко распространялись на химическое модифицирование поверхности кремнезема и исследование свойств двойных оксидных систем с соединениями хрома [5, 6], фосфора [7, 8], вольфрама [9, 10], бора [11, 12] и молибдена [13, 14]. Данная работа, связанная с изучением наноконпозита NiO/SiO₂, является развитием общего научного направления по синтезу и исследованию высокодисперсных двойных оксидных систем на основе кремнезема.

Системы NiO/SiO₂ ввиду своей эффективности и дешевизны привлекают внимание для каталитического окисления органических загрязнителей окружающей среды [15], как самостоятельный катализатор и как предшественник катализатора Ni/SiO₂ с металлическим никелем для парциального окисления метана в СО и Н₂ [16, 17] и в реакции дегидрогенизации метанола [18]. На каталитическую активность нанесенного на SiO₂ катализатора влияет количество NiO, природа прекурсора NiO, условия подготовки и методы приготовления оксидной композиции [19]. Важными

практическими приложениями дисперсных материалов и пленок состава NiO/SiO₂ могут быть функционализированные адсорбенты и сенсоры. Нанокompозитные тонкие пленки NiO/SiO₂ могут работать как оптические детекторы для некоторых газов благодаря сохранению пористости при отжиге пленок до 800 °C [20]. Возможно получение цветных золь-гель стекол и пленок с частицами NiO [21, 22].

Цель данной работы состояла в изучении влияния условий синтеза на структурные характеристики двойной оксидной системы NiO/SiO₂ при использовании ацетата никеля (АцН) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O в качестве источника формирования NiO. При изготовлении образцов нанокompозитов варьировали содержание NiO, источник SiO₂ и метод синтеза.

Экспериментальная часть

Основными компонентами рецептуры для синтеза образцов были использованы пирогенный кремнезем марки Аэросил А-380 (Degussa), тетраэтоксисилан (ТЭОС) Si(OC₂H₅)₄ марки «осч» ТУ 6-09-5230-85 и ацетат никеля тетрагидрат Ni(CH₃COO)₂·4H₂O «ч» ТУ 6-09-3848-87. Вспомогательные компоненты: тетраэтиленпентамин (ТЭПА) «tech. grade» «Dow Chemical Corp.», этилендиамин (ЭДА) CAS # 000107-15-3 «Dow Chemical Corp.», касторовое масло «фарм.» («Галичина», Украина) и поливинилпирролидон (ПВП) медицинский («Синтвита», Россия) со средней молекулярной массой 10700. Для приготовления дисперсий использовали дистиллированную воду и изопропиловый спирт (ИПС) «хч» ТУ 6-09-402-87.

В работе синтезировали три серии образцов NiO/SiO₂. Первая серия получена путем приготовления водной дисперсии АцН и пирогенного кремнезема А-380 с различным соотношением компонентов. Содержание АцН составило 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 ммоль на 1 г SiO₂. Обозначение образцов этой серии соответствует содержанию никеля – 02Ni, 05Ni, 1Ni, 2Ni и 3Ni. Синтез образцов проводили в несколько стадий. На первой стадии готовили гомогенную дисперсию кремнезема в водном растворе АцН с использованием пропеллерной мешалки «EUROSTAR power-b» при 500 об/мин. Вторая стадия включала высушивание дисперсии в слое толщиной 4–7 мм при температуре 130 °C в течение 5 ч. Далее ксерогель измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с ячейкой 0,5 мм. На последней, третьей стадии синтеза порошки прокаливали 2 ч при 600 °C на воздухе. Исходный кремнезем А-380, использованный для контрольных измерений (SiO₂-к), предварительно подвергали обработке по всем стадиям получения нанокompозита в отсутствие АцН (гомогенизация водной дисперсии, сушка, измельчение, просеивание и прокаливание).

Вторую серию образцов готовили с использованием ТЭОС в качестве источника SiO₂. Содержание АцН составляло 0,2, 1,0 и 3,0 ммоль в расчете на 1 г SiO₂. Обозначение образцов второй серии также соответствует содержанию никеля – SG-02Ni, SG-1Ni и SG-3Ni. На первой стадии синтеза расчетное количество АцН растворяли в смеси 20 мл ИПС, 2 мл H₂O и 2 мл ТЭПА. Для образца SG-3Ni использовали 4 мл ТЭПА. Полученные прозрачные растворы имели фиолетовый цвет различной интенсивности в соответствии с содержанием никеля. На второй стадии к раствору никеля при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 8 мл ТЭОС. В течение нескольких минут начинала образовываться непрозрачная дисперсия, которая через 0,5–2 ч формировалась в нетекущую массу. На третьей стадии образцы сушили 6 ч при 110 °C и растирали в порошок. Далее, на четвертой стадии происходило образование оксидной системы NiO/SiO₂ в процессе прокаливания при 700 °C в течение 1 ч в муфельном шкафу. Контрольный образец во второй серии (SG-SiO₂) получен по указанным стадиям, но без АцН.

Третью серию образцов получали из ТЭОС с равным содержанием никеля в количестве 1 ммоль/г SiO_2 . Образцы SG-1Ni-e и SG-1Ni-p были получены по схеме образца SG-1Ni. Однако, при синтезе SG-1Ni-e в начальный раствор АцН дополнительно было введено 1,9 г касторового масла. Образец SG-1Ni-p получали, используя для приготовления начального раствора ацетата никеля 20 мл 0,1 М раствора ПВП в ИПС и 3 мл 10 %-ного водного раствора ДЭА. Образцы сушили 4 ч при 140 °С.

Термоокислительную деструкцию образцов, отобранных в процессе синтеза на промежуточных стадиях после высушивания при 110–140 °С, исследовали методом термогравиметрии с использованием дериватографа марки «Q-1500D» («МОМ», Венгрия) с системой компьютерной регистрации данных.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 (ПО «Буревестник», Россия) в излучении CuK_α линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу–Брентано. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [23].

Структурно-адсорбционные характеристики определяли по результатам измерений низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2405N (Micromeritics, США).

Результаты и их обсуждение

При синтезе NiO/SiO_2 использованы органические компоненты, которые разрушались в процессе термоокислительной деструкции при температурах 600–700 °С на воздухе. Оптимальные параметры проведения термической обработки определены по результатам термогравиметрических измерений. Для исследования отобраны пробы на промежуточных стадиях синтеза после высушивания образцов при 110–140 °С. На рис. 1 представлены результаты исследования образцов первой серии.

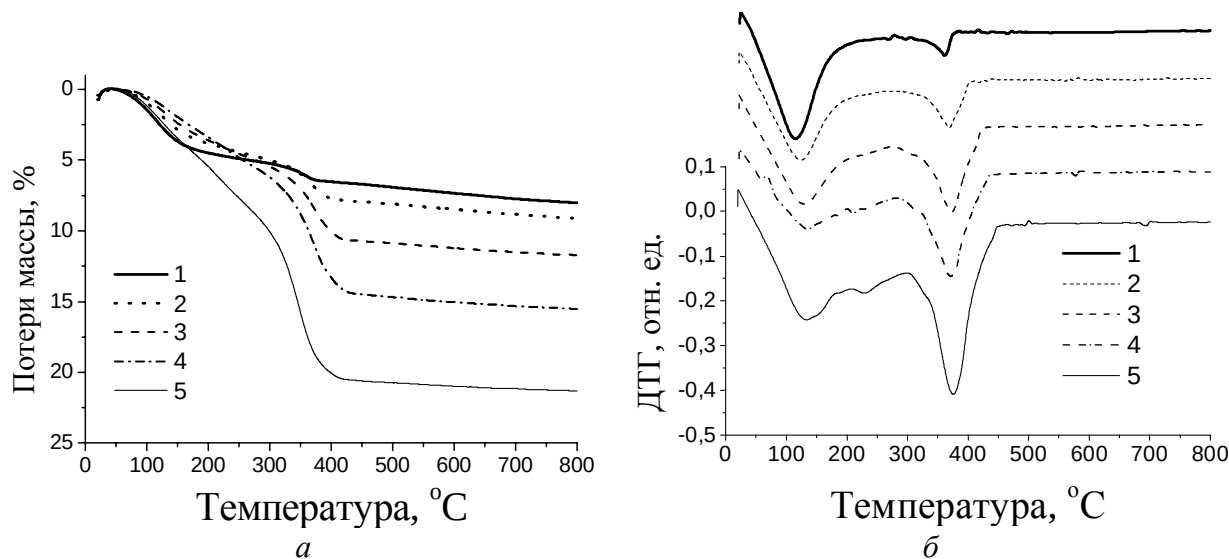


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) образцов кремнезема А-380 с адсорбированным ацетатом никеля: 02Ni (1), 05Ni (2), 1Ni (3), 2Ni (4) и 3Ni (5).

Потери массы в образцах возрастают при переходе от 02Ni до 3Ni согласовано с увеличением содержания АцН за счет удаления ацетатных групп. На кривых ДТГ пик в области 100–120 °С относится к удалению адсорбированной воды, а потери массы в области 215–600 °С ($T_{\text{макс}} = 380$ °С) связаны с разложением и удалением ацетатных групп [24]. Интересно, что наблюдается антибатность в потерях массы для физически сорбированной воды и ацетатных групп для образцов 02Ni – 2Ni. Это согласуется с

результатами исследований адсорбционных комплексов ацетатов металлов на поверхности пирогенного кремнезема методом Фурье-ИКС, указывающими на затруднение физсорбции воды с возрастанием содержания адсорбированных ацетатов металлов [24].

На рис. 2 и рис. 3 приведены потери массы в полупродуктах образцов, полученных на основе ТЭОС. Полученные данные показывают, что во второй серии количество ацетата никеля в начальном растворе не влияет на потери массы при термодеструкции образцов-предшественников нанокмпозитов NiO/SiO_2 . Это существенно отличается от термоокислительной деструкции ацетатов никеля, адсорбированных на пирогенном кремнеземе. На рис. 2 наблюдается практически полное совпадение кривых ТГ для контрольного образца SG-SiO_2 и образца с наименьшим содержанием никеля SG-02Ni . Вне зависимости от начального содержания АцН в дисперсии конечные потери массы для всех образцов весьма близки. В этом случае основным фактором, влияющим на потери массы, может быть содержание ТЭОС и ТЭПА. Такое различие в характере потери массы для первой и второй серии образцов можно объяснить разрушением ацетата никеля при образовании аминокмпозитов Ni с ТЭПА и удалением ацетатных групп в процессе сушки при 110°C .

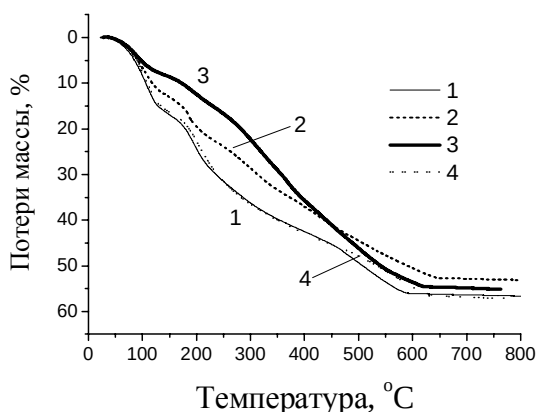


Рис. 2. Кривые ТГ образцов, полученных с использованием ТЭОС: SG-Ni02 (1), SG-Ni1 (2), SG-Ni3 (3) и SG-SiO_2 (4).

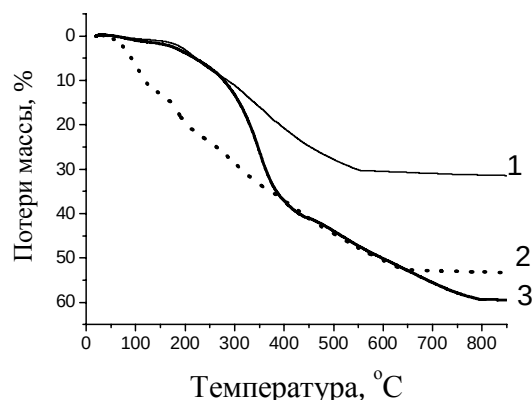


Рис. 3. Кривые ТГ образцов с равным содержанием ацетата никеля, полученных с использованием ТЭОС и дополнительных компонентов: SG-Ni1-p (1), SG-Ni1 (2), SG-Ni1-e (3).

Введение дополнительных компонентов в раствор ацетата никеля при использовании ТЭОС также вносит изменения в потери массы, соответственно использованным добавкам (рис. 3).

Термогравиметрические данные показывают полную деструкцию органических компонентов соединений-предшественников оксидных нанокмпозитов при температурах $600\text{--}700^\circ\text{C}$. В результате полного разрушения органической части в условиях окислительной атмосферы воздуха формируется оксидная система NiO/SiO_2 , состоящая из нанокристаллических частиц NiO и аморфного SiO_2 . Структурные характеристики нанокмпозитов в части определения фазового состава оценивали методом РФА. Дифрактограммы всех образцов NiO/SiO_2 приведены на рис. 4–6.

Для всех образцов нанокмпозитов характерно сохранение кремнеземной компоненты в аморфном состоянии, тогда как для оксида никеля наблюдаются

изменения размеров нанокристаллитов NiO и степени кристалличности в зависимости от метода получения образцов и температуры термообработки.

Все образцы, синтезированные на основе пирогенного кремнезема А-380, сохраняют одинаковые размеры нанокристаллитов вне зависимости от содержания никеля в образце. В нанокompозитах на основе ТЭОС наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов, согласованное с увеличением содержания никеля (табл. 1). Существенное влияние на формирование кристаллитов NiO оказывает начальное состояние соединений никеля в составе соединений-предшественников оксидных нанокompозитов. Дополнительное введение в состав начальной композиции ПВП способствует, по нашему мнению, образованию комплексных соединений Ni с полимером. Можно представить, что продукты термоокислительной деструкции полимерной матрицы затрудняют миграцию атомов никеля и формирование кристаллитов. Для образца SG-1Ni-p, синтезированного с ПВП, наблюдается настолько незначительный пик NiO, что невозможно корректно определить размер кристаллитов (рис. 6, табл. 2).

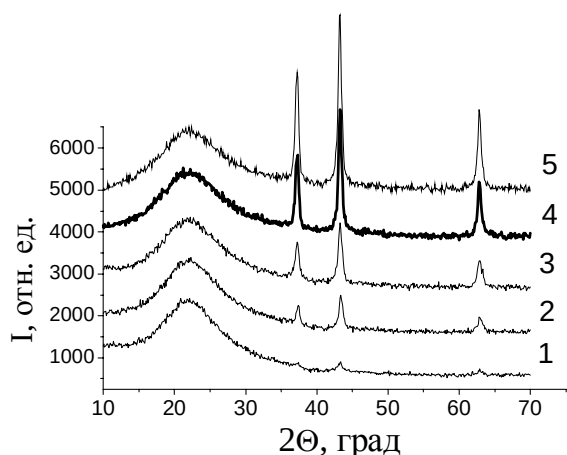


Рис. 4. Дифрактограммы образцов первой серии NiO/SiO₂ с различным содержанием никеля, полученных термолизом ацетата Ni, адсорбированного на кремнеземе А-380: 02Ni (1), 05Ni (2), 1Ni (3), 2Ni (4) и 3Ni (5).

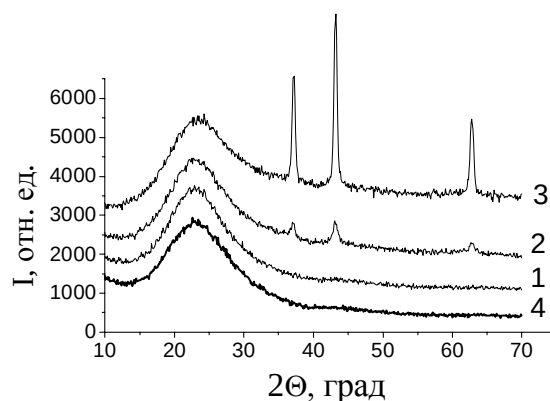


Рис. 5. Дифрактограммы образцов второй серии NiO/SiO₂, полученных из ТЭОС с различным содержанием никеля: SG-02Ni (1), SG-1Ni (2), SG-3Ni (3) и SG-SiO₂ (4).

Таблица 1. Средний размер кристаллитов и степень кристалличности NiO в нанокompозитах на основе А-380

Образец	Средний размер кристаллитов NiO, нм	Степень кристалличности NiO, W, %
02Ni	14	27
05Ni	14	63
1Ni	14	64
2Ni	14	73
3Ni	14	78
SG-02Ni	-	0
SG-1Ni	15	31
SG-3Ni	21	69

В формировании нанокристаллитов NiO принимает участие не весь оксид никеля, распределенный в кремнеземной матрице, т.е. часть NiO находится в рентгеноаморфном

состоянии. Результаты определения степени кристалличности NiO приведены в табл. 1 и 2.

Степень кристалличности определяли по отношению интегральных интенсивностей основного пика NiO (200) при $2\theta = 43,2^\circ$ на дифрактограммах исследуемого образца и соответствующей механической смеси пирогенного кремнезема и кристаллического NiO, полученного прокаливанием АцН при 800°C в течение 2 ч на воздухе.

Для нанокомпозитов на основе А-380 степень кристалличности NiO существенно изменяется от 27 до 64 % только при малых степенях заполнения кремнеземной матрицы оксидом никеля от 0,2 до 0,5 ммоль/г SiO_2 . Для нанокомпозитов второй серии на основе ТЭОС наблюдаются существенное различие, как в степени кристалличности, так и в размерах нанокристаллитов NiO с увеличением содержания никеля в образцах. Текстурная пористость пирогенного кремнезема (т.е. пустоты между первичными непористыми частицами SiO_2 в агрегатах) и количество центров кристаллизации определяет размер кристаллитов NiO. При формировании частиц SiO_2 из ТЭОС в присутствии соединений никеля взаимовлияние компонентов носит более сложный характер, что и отражается в более значительных изменениях размеров кристаллитов и степени кристалличности NiO.

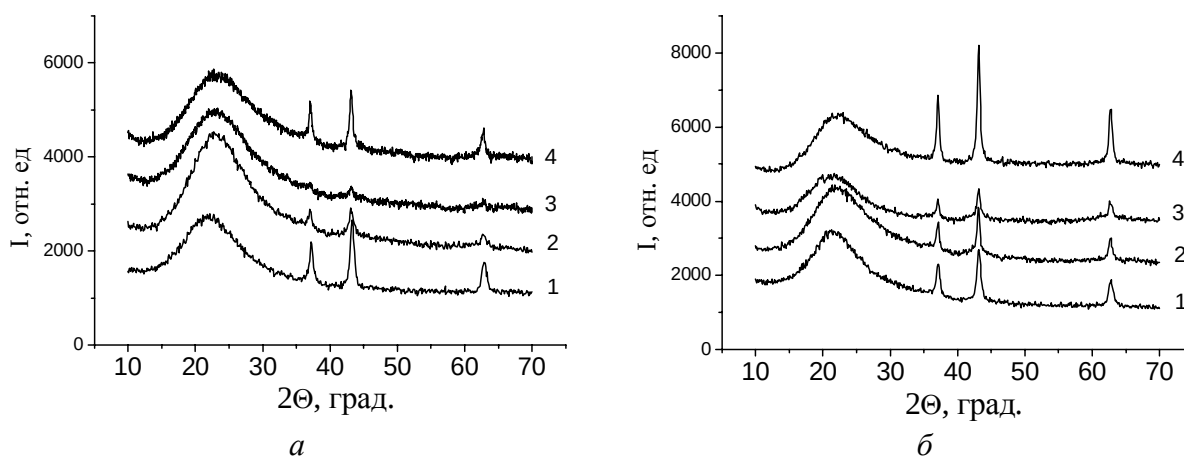


Рис. 6. Дифрактограммы нанокомпозитов NiO/ SiO_2 , полученных термоокислительной деструкцией при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ (а) и после дериватографических измерений (б): 1Ni (1), SG-1Ni (2), SG-1Ni-p (3) и SG-1Ni-e (4).

Таблица 2. Средний размер кристаллитов и степень кристалличности NiO в образцах с равным содержанием никеля в зависимости от температуры обработки

Образец	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Средний размер кристаллитов, нм	Степень кристалличности NiO, W, %
1Ni	600	15	64
	1000	15	67
SG-1Ni	600	15	31
	1000	20	46
SG-1Ni-p	700	-	11
	850	15	37
SG-1Ni-e	700	18	53
	850	18	95

На рис. 6 и в табл. 2 на примере образцов нанокомпозитов с равным содержанием никеля показано влияние температуры отжига оксидных систем NiO/ SiO_2 , полученных в разных условиях. Следует отметить, что температурная обработка образцов проходила в

различных временных условиях. Термоокислительную деструкцию при 600–700 °С проводили в течение 1–2 ч. Температурную обработку до 850–1000 °С проводили в режиме программированного нагрева образцов со скоростью 10 град/мин при проведении дериватографических исследований.

Приведенные данные подтверждают предположение, что именно структура кремнеземной матрицы оказывает значительное влияние на размер частиц и степень кристалличности оксида никеля. Для кремнезема А-380, который уже прошел высокотемпературную обработку в процессе синтеза, изменения в структуре кристаллитов NiO незначительны. Для образцов на основе ТЭОС термообработка оказывает существенное влияние на структурные характеристики SiO₂, что отражается и на более значительных изменениях в размере кристаллитов NiO и степени кристалличности. Большое количество аморфной составляющей оксида никеля в образцах на основе ТЭОС позволяет предположить, что аморфная компонента NiO стабилизируется в матрице аморфного SiO₂. Это согласуется с тем, что при малых количествах никеля в присутствии пирогенного кремнезема А-380 доля аморфного оксида никеля выше доли кристаллического (образец 02Ni).

Необходимо отметить, что при температурно-программированном восстановлении оксидной системы NiO/SiO₂, полученной золь-гель методом из ТЭОС, наблюдается два пика восстановления оксида никеля при $T_{\text{макс}}$ 443 °С и 672 °С [25, 26]. Подобные результаты, но при иных температурах – 307 °С и 459 °С, получены в [17]. Авторы отнесли эти пики к двум формам NiO в оксидной системе. Низкотемпературный пик приписан восстановлению оксида Ni в состоянии индивидуального соединения, а второй пик – оксиду никеля, находящемуся в близком контакте с поверхностью SiO₂. Это полностью согласуется с нашими результатами о присутствии нанокристаллической и аморфной формы NiO, которая находится вблизи поверхности аморфного кремнезема.

Структурно-адсорбционные характеристики оксидных нанокомпозитов рассчитывали по низкотемпературным изотермам адсорбции–десорбции азота. Общий объем пор оценивали по объему азота, адсорбированного при $p/p_0 \approx 0,98...0,99$. Распределение пор по размерам (РПР) рассчитывали по данным десорбции азота. Для наглядного представления РПР функцию $f(R)$ пересчитывали в инкрементальное РПР (ИРПР) [27].

На рис. 7 и 8 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов трех серий. Структурно-адсорбционные характеристики образцов (табл. 3), синтезированных на основе пирогенного кремнезема, демонстрируют закономерное уменьшение удельной поверхности с ростом содержания оксида Ni. Основные изменения $V_{\text{пор}}$ этой серии наблюдаются только в области мезопор. Разброс значений $V_{\text{мезо}}$ может означать, что формирование частиц NiO происходит не только внутри агрегатов первичных частиц SiO₂, уменьшая размеры мезопор, но и на внешней поверхности агрегатов, создавая новые мезопоры в результате уплотнения агломератов агрегатов. Наименьшее значение $V_{\text{пор}}$ в синтезированных образцах первой серии наблюдается у образца 1Ni, а наибольшее – у 05Ni (табл. 3).

Иная картина наблюдается для образцов полученных из ТЭОС. Изотермы адсорбции–десорбции азота показывают преимущественно микропористый характер образцов (рис. 8). Изменение удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ носит нелинейный характер с максимальным значением для образца SG-1Ni 544 м²/г (табл. 3). Объем мезопор на порядок меньше, а объем микропор на три порядка больше, чем в нанокомпозитах на основе А-380. Макропористость практически отсутствует.

Введение добавок при синтезе третьей серии образцов использовали для изменения морфологии при одинаковом содержании ацетата никеля в исходных растворах. Известно, что на самоорганизацию смесей неорганических и органических

фаз в условиях золь-гель синтеза оказывают влияние катионоактивные и неионогенные ПАВ, двойные и тройные блоксополимеры, имеющие амфифильный характер, а также органические соединения других классов, не относящиеся к указанным ПАВ [28]. В нашей работе использовано два типа органических соединений. В одном случае это ПВП, имеющий карбонильные группы $C=O$ и способный образовывать многочисленные водородные связи с силанольными группами продуктов гидролиза ТЭОС и комплексы с солями металлов [29–31]. В другом случае – касторовое масло, представляющее собой смесь глицеридов органических кислот (80–90 % рицинолевой кислоты) [32]. Этот компонент выбран как темплат для образования пор по ориентировочной величине молекулярной массы касторового масла и по его растворимости в компонентах использованной рецептуры. В расчете на 100 % рицинолевой кислоты $M=984,5$.

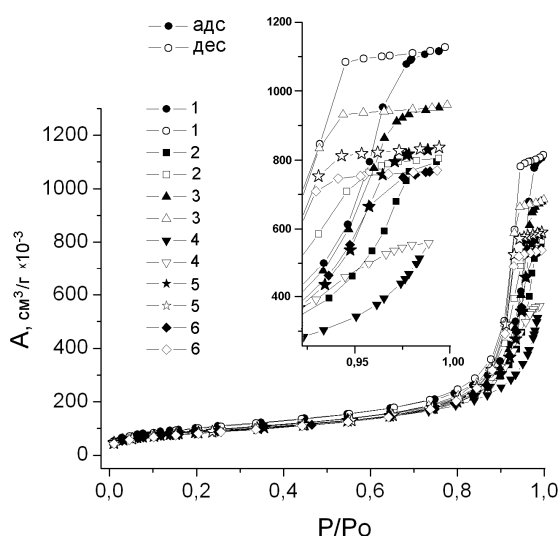


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами NiO/SiO_2 на основе пирогенного кремнезема А-380: SiO_2-k (1), 02Ni (2), 05Ni (3), 1Ni (4), 2Ni (5) и 3Ni (6).

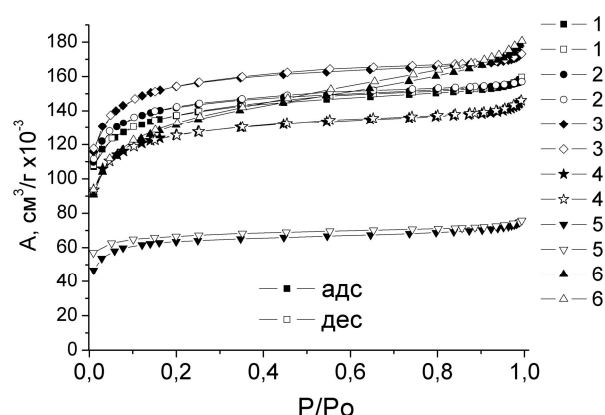


Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами NiO/SiO_2 на основе ТЭОС: SG- SiO_2 (1); SG-02Ni (2); SG-1Ni (3); SG-3Ni (4); SG-1Ni-p (5) и SG-1Ni-e (6).

Таблица 3. Структурно-адсорбционные характеристики синтезированных оксидных нанокмпозитов NiO/SiO_2

Образцы	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$S_{микро}$, $м^2/г$	$S_{мезо}$, $м^2/г$	$S_{макро}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микро}$, $см^3/г$	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$V_{макро}$, $см^3/г$
SiO_2-k	367	1	366	0	1,743	0,001	1,742	0,000
02Ni	329	2	327	0	1,294	0,001	1,293	0,000
05Ni	330	2	327	0	1,485	0,001	1,484	0,000
1Ni	314	8	306	0	0,865	0,004	0,860	0,001
2Ni	307	2	305	0	1,294	0,001	1,293	0,000
3Ni	296	1	295	0	1,191	0,000	1,191	0,000
SG- SiO_2	483	356	127	0	0,247	0,135	0,102	0,010
SG-02Ni	500	369	131	0	0,242	0,132	0,100	0,010
SG-1Ni	544	401	143	0	0,268	0,146	0,111	0,011
SG-3Ni	443	327	116	0	0,225	0,123	0,093	0,009
SG-1Ni-p	224	185	39	0	0,111	0,077	0,035	0,005
SG-1Ni-e	466	285	180	1	0,280	0,103	0,161	0,016

Наибольшее влияние на структурно-адсорбционные свойства NiO/SiO₂ в третьей серии оказывает ПВП (образец SG-1Ni-p). Удельная поверхность образца уменьшается вдвое, по сравнению с SG-1Ni, за счет уменьшения объема микропор и мезопор. Для образца SG-1Ni-e происходит перераспределение пористости при сохранении общего объема пор $V_{\text{пор}}$. Уменьшение $V_{\text{микро}}$ сопровождается увеличением $V_{\text{мезо}}$ и $V_{\text{макро}}$ в $\sim 1,5$ раза (табл. 3), что приводит к снижению удельной поверхности до 466 м²/г, в сравнении с образцом SG-1Ni без добавок.

Наноккомпозиты на основе пирогенного кремнезема А-380 характеризуются распределением пор по размерам в области 8–33 нм с максимумами при 10–20 нм (рис. 9). Для образцов второй и третьей серии на основе ТЭОС диаметр пор для всех наноккомпозитов находится в интервале 0,7–5,0 нм с максимумами в области ~ 2 нм (рис. 10).

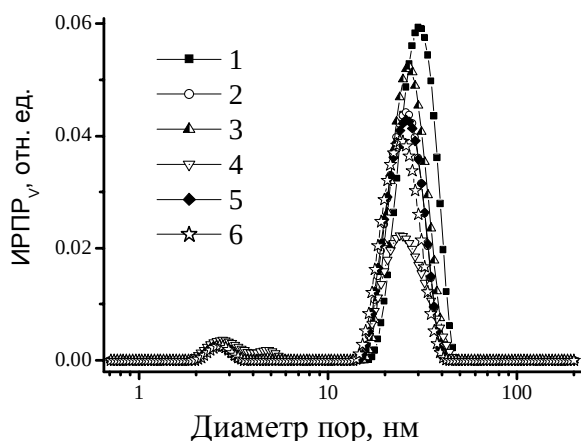


Рис. 9. Распределение пор по размерам в образцах NiO/SiO₂, полученных термоокислительной деструкцией ацетата никеля, адсорбированного на пирогенном кремнеземе А-380: SiO₂-k (1), 02Ni (2), 05Ni (3), 1Ni (4), 2Ni (5) и 3Ni (6).

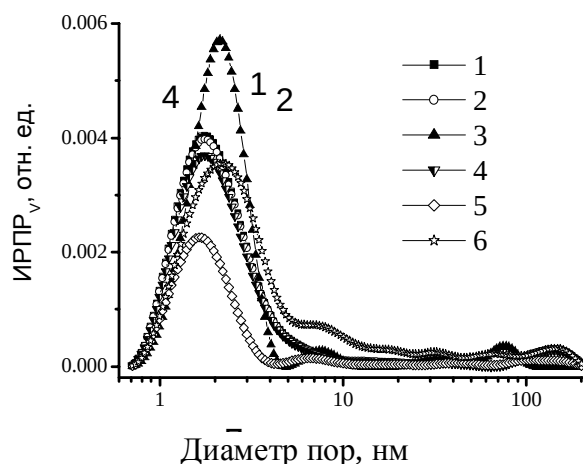


Рис. 10. Распределение пор по размерам в образцах NiO/SiO₂ на основе ТЭОС: SG-SiO₂ (1), SG-02Ni (2), SG-1Ni (3), SG-3Ni (4), SG-1Ni-p (5) и SG-1Ni-e (6).

Результаты рентгенофазовых и адсорбционных исследований хорошо согласуются в оценке существования двух форм NiO в составе наноккомпозита – нанокристаллической и рентгеноаморфной. С одной стороны, высокая удельная поверхность образцов из ТЭОС обеспечивает большую область контакта NiO с поверхностью SiO₂, что способствует увеличению доли аморфной составляющей. С другой стороны, присутствие соединений никеля в растворе при формировании кремнезоля также будет способствовать непосредственному взаимодействию соединений Ni и Si. Особенно это выражено в образце SG-1Ni-p с использованием ПВП, где степень кристалличности наиболее низкая и достигает 37 % даже при термообработке при 850 °С (табл. 2). Можно предположить, что часть NiO находится в толстых стенках этого образца с наименьшим объемом пор.

Для образца SG-1Ni-e, в котором возрос объем мезо- и макропор, при нагревании степень кристалличности составила 95 %. В этом случае частицы оксида никеля могут формироваться в мезо- и макропорах с наименьшим контактом с поверхностью SiO₂.

Выводы

Синтез NiO из AcH в системе NiO/SiO₂ сопровождается образованием двух форм оксида никеля – кристаллической и рентгеноаморфной. На изменение структурных характеристик NiO/SiO₂ большее влияние оказывает метод получения, чем содержание NiO.

Образование кристаллитов NiO на поверхности пирогенного кремнезема А-380 приводит к уменьшению удельной поверхности и нелинейному изменению пористости с увеличением количества оксида никеля.

В случае образцов NiO/SiO₂ на основе ТЭОС изменения структурных характеристик носят нелинейный характер. Введение органических добавок при синтезе оказывает существенное влияние на структурные характеристики нанокompозита как на пористость и величину удельной поверхности, так и на соотношение кристаллической и аморфной форм NiO.

Авторы благодарят УНТЦ (проект 4481), Евросоюз (Седьмая рамочная программа ЕС, FP7/2007-2013 и Международный обмен учеными грант № 230790) за финансовую поддержку.

Литература

1. Исследование процессов хемосорбции четырёххлористого титана поверхностью кремнезёма / А.А. Чуйко, В.А. Тертых, К.П. Казаков и др. // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 6. – С. 39–42.
2. Сушко Р.В., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Исследование высокодисперсных смешанных оксидов SiO₂–TiO₂ // Журн. физ. химии. – 1979. – Т.53, №9. – С. 2395–2396.
3. Структурные и электрофизические характеристики титаносодержащих диоксида кремния / В.И. Зарко, А.В. Гетте, Г.М. Козуб, А.А. Чуйко / Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1983. – Т.19, №2. – С. 239–241.
4. Изучение структурных превращений в титаносодержащих кремнезёмах / Р. В. Сушко, А.В. Гетте, И.Ф. Миронюк, А.А. Чуйко // Журн. прикл. химии. – 1983. – 56, № 6. – С. 1230–1234.
5. Плюто Ю.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Изучение хемосорбции оксихлорида хрома на поверхности пирогенного кремнезема методом ИК-спектроскопии // Теорет. и эксперим. химия. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 494–497.
6. Изучение методами ЭПР и масс-спектрометрии термовосстановления групп ≡SiOCrO₂Cl на поверхности дисперсного кремнезема / Ю.В. Плюто, Ю.И. Горлов, В.А. Назаренко, А.А. Чуйко // Докл. АН УССР. Сер. В. – 1983. – № 12. – С. 37–39.
7. Деякі перетворення сполук фосфору у поверхневому шарі дисперсних кремнеземів / В.В. Павлов, В.А. Тьортих, О.О. Чуйко, В.М. Богатирьов // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1979. – № 8. – С. 639–641.
8. Богатырев В. М., Чуйко А. А. Взаимодействие треххлористого фосфора с дегидратированным аэросилом на его поверхности // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 8. – С. 831–835.
9. Бабич И.В., Плюто Ю.В., Чуйко А.А. Особенности хемосорбции WOCl₄ на поверхности дисперсного кремнезема // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1987. – № 4. – С. 39–41.
10. Стан іонів вольфраму на поверхні дисперсного пірогенного кремнезему / І. В. Бабіч, А.А. Гоменюк, Ю.В. Плюто, О.О. Чуйко // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1988. – № 1. – С. 35–38.

11. Особенности образования алкилборатных групп на поверхности пирогенного кремнезема / В.А. Касперский, В.В. Павлов, В.Н. Плахотник, А.А. Чуйко // Докл. АН УССР. – 1983. – № 8. – С. 33–35.
12. Касперский В.А., Брей В.В., Чуйко А.А. ИК спектроскопическое исследование гидролиза борсодержащих групп на поверхности кремнезема // Журн. прикл. спектроскопии. – 1988. – Т. 49, № 3. – С. 460–464.
13. Химические превращения в процессе взаимодействия MoOCl_4 с поверхностью дисперсного кремнезема / А.А. Гоменюк, И.В. Бабич, Ю.В. Плюто, А.А. Чуйко // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 6. – С. 1662–1664.
14. Термическая устойчивость молибден-хлоридных групп на поверхности пирогенного кремнезема / А.А. Гоменюк, И.В. Бабич, Ю.В. Плюто, А.А. Чуйко // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 11. – С. 2903–2906.
15. Heterogeneous catalytic activity of NiO–silica composites designated with cubic Pm3n cage nanostructures / Sh.A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami // Appl. Catal. B. – 2008. – V. 82. – P. 169–179.
16. Partial oxidation of methane to CO and H_2 over nickel and/or cobalt containing ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , TiO_2 and SiO_2 catalysts / V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, A.S. Mamman // Fuel. – 1998. – V. 77, N. 15. – P. 1803–1807.
17. Diskin A.M., Cunningham R.H., Ormerod R.M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts // Catal. Today. – 1998. – V. 46. – P. 147–154.
18. Takezawa N., Iwasa N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals // Catal. Today. – 1997. – V. 36. – P. 45–56.
19. Deraz N.M., Selim M.M., Ramadan M. Processing and properties of nanocrystalline Ni and NiO catalysts // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 113. – P. 269–275.
20. Hernández-Torres J., Mendoza-Galván A. Formation of NiO– SiO_2 nanocomposite thin films by the sol–gel method // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – V. 351. – P. 2029–2035.
21. Silica gels containing transition metal oxides / G. Encheva, B. Samuneva, P. Djambaski, E. Kashchieva, D. Paneva, I. Mitov // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 345–346. – P. 615–619.
22. Łaczka M., Cholewa K. Chromium, cobalt, nickel and copper as pigments of sol–gel glasses // J. Alloys Compd. – 1995. – V. 218. – P. 77–85.
23. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаб. – 1994. – Т. 60, № 1. – 28 с.
24. Наноккомпозиты $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ на основе ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg / В.М. Богатырев, Л.И. Борисенко, Е.И. Оранская, М.В. Галабурда // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.
25. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol–gel method / G. Goncalves, M.K. Lenzi, O.A.A. Santos, L.M.M. Jorge // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 3697–3704.
26. Cobalt, nickel and ruthenium–silica based materials synthesized by the sol–gel method / G.G. Lenzi, M.K. Lenzi, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.M.M. Jorge, O.A.A. Santos // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – V. 354. – P. 4811–4815.
27. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наук. думка. 2009. – 695 с.
28. К вопросу о самоорганизации смесей неорганической и органической фаз в условиях золь–гель синтеза / Б.Б. Троицкий, А.А. Бабин, М.А. Лопатин и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 12. – С. 2406–2409.

29. Structure of poly(vinylpyrrolidone)–silica hybrid / M. Toki, T.Y. Chow, T. Ohnaka et al. // Polym. Bull. – 1992. – V. 29, Iss. 6. – P. 653–660.
30. Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Покровский В.А. Термическая деструкция поливинилпирролидона на поверхности пирогенного кремнезема // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, Вып. 5. – С. 814–819.
31. Осипова Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры // Журн. СОЖ. – 1999. – № 8. – С. 40–47.
32. Химическая энциклопедия. – М: Большая Рос. энциклопедия. – 1995. – Т. 4. – С. 192–195.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ NiO/SiO₂

**В.М. Богатирьов¹, Л.І. Борисенко¹, О.І. Оранська¹, В.М. Гунько¹,
Р. Лебода², Я. Скубішевська-Зіємба²**

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

²*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Poland*

Досліджено вплив способу одержання наноконкомпозитів NiO/SiO₂ (прекурсор - ацетат нікелю) на їхні структурні та текстурні характеристики залежно від вмісту NiO та джерела SiO₂. Встановлено утворення кристалічної і рентгеноаморфної форм NiO в залежності від умов синтезу. Показано, що структурні характеристики NiO/SiO₂ більшою мірою залежать від методу виготовлення, ніж вмісту NiO. Наноконкомпозити на основі пірогенного кремнезему в основному мезопористі, а зразки на основі TEOS-мікропористі.

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NiO/SiO₂ OXIDE NANOCOMPOSITES

**V.M. Bogatyrov¹, L.I. Borysenko¹, O.I. Oranska¹, V.M. Gun'ko¹,
R. Leboda², J. Skubiszewska-Zięba²**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, 20031, Poland*

The effect of method of producing NiO/SiO₂ nanocomposites (precursor - nickel acetate) on their structural and textural characteristics depending on the content of NiO and the source of SiO₂. The formation of crystalline and X-ray amorphous NiO form depending on synthesis conditions. It is shown that the structural characteristics of NiO/SiO₂ mostly depend on the method of production rather than on the NiO content. Nanocomposites based on pyrogenic silica are mainly mesoporous whereas the samples based on TEOS are microporous.