

Я.В. Зауличний¹, В.Я. Ільків¹, Ю.В. Яворський¹, О.І. Дудка¹,
В.І. Зарко², М.В. Карпець³

Вплив механоактивації сумішей нанопорошків SiO₂/Al₂O₃ на їх морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, born1987@ukr.net.

²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net.

³Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, вул. Крижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, mkarpets@ukr.net

Проведено аналіз морфологічних характеристик структури нанорозмірних сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ ($x = 0,2; 0,3; 0,75; y = 0,8; 0,7; 0,25$) до і після механоактивації. При дослідженні точкового хімічного складу виявили, що в наслідок механоактивації у структурі композитів утворюються агломерати, де одночасно присутні наночастинки оксидів кремнію та алюмінію. Зміни морфології структури підтверджуються перерозподілом валентних Op -, $Sisd$ - та $Alsd$ - електронів сумішей в результаті механоактивації.

Ключові слова: Al₂O₃, SiO₂, скануюча електронна мікроскопія, механоактивація, точковий хімічний аналіз, електронні стани.

Стаття постуила до редакції 11.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Нанооксиди кремнію та алюмінію володіють цілим комплексом унікальних сорбційних, фото-каталітичних, фото-деструктивних, електрохімічних, пігментних та інших властивостей [1-7]. Дослідження залежності енергетичних розподілів валентних електронів [8-9] показали, що відбувається звуження розподілу $O2p$ - незв'язуючих електронів внаслідок диспергування цих матеріалів до нанорозмірів. Порівняльний аналіз OKa -, $SiLa$ - та $AlLa$ - спектрів емісії сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ до і після механоактивації [10] виявив, що в механоактивованих сумішах зростає заселеність Op -станів кисню за рахунок переносу електронів від катіонів кремнію та алюмінію. При цьому в композитах з $0,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{SiO}_2$ заселеність зростає за рахунок заповнення Op -станів, тоді як, при збільшенні вмісту оксиду алюмінію в $0,3\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SiO}_2$, заселеність зростає ще й за рахунок заповнення високоенергетичних Op - незв'язуючих станів. В зв'язку з цим важливо з'ясувати морфологічний аспект взаємодії між наночастинками. Для цього необхідно порівняти результати електронно-мікроскопічних досліджень морфології наночастинок звичайних і

механоактивованих сумішей з різним співвідношеннями компонент.

I. Матеріали та методи дослідження

Для аналізу морфологічних характеристик використовувалися ті ж самі зразки, які були отримані для вивчення електронної структури представлених в роботі [10].

Дослідження морфології та структури наноконструкцій проводилися на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах, а також отримали інформацію про хімічний склад по поверхні та в вибраних точках. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елемента в діапазоні від ^{12}Mg до ^{92}U у складі масивних зразків, становить не більше:

± 4 % для елементів з діапазоном масової частки більше 10%;

± 20 % для елементів с діапазоном масової частки більше 1 % до 10 %;

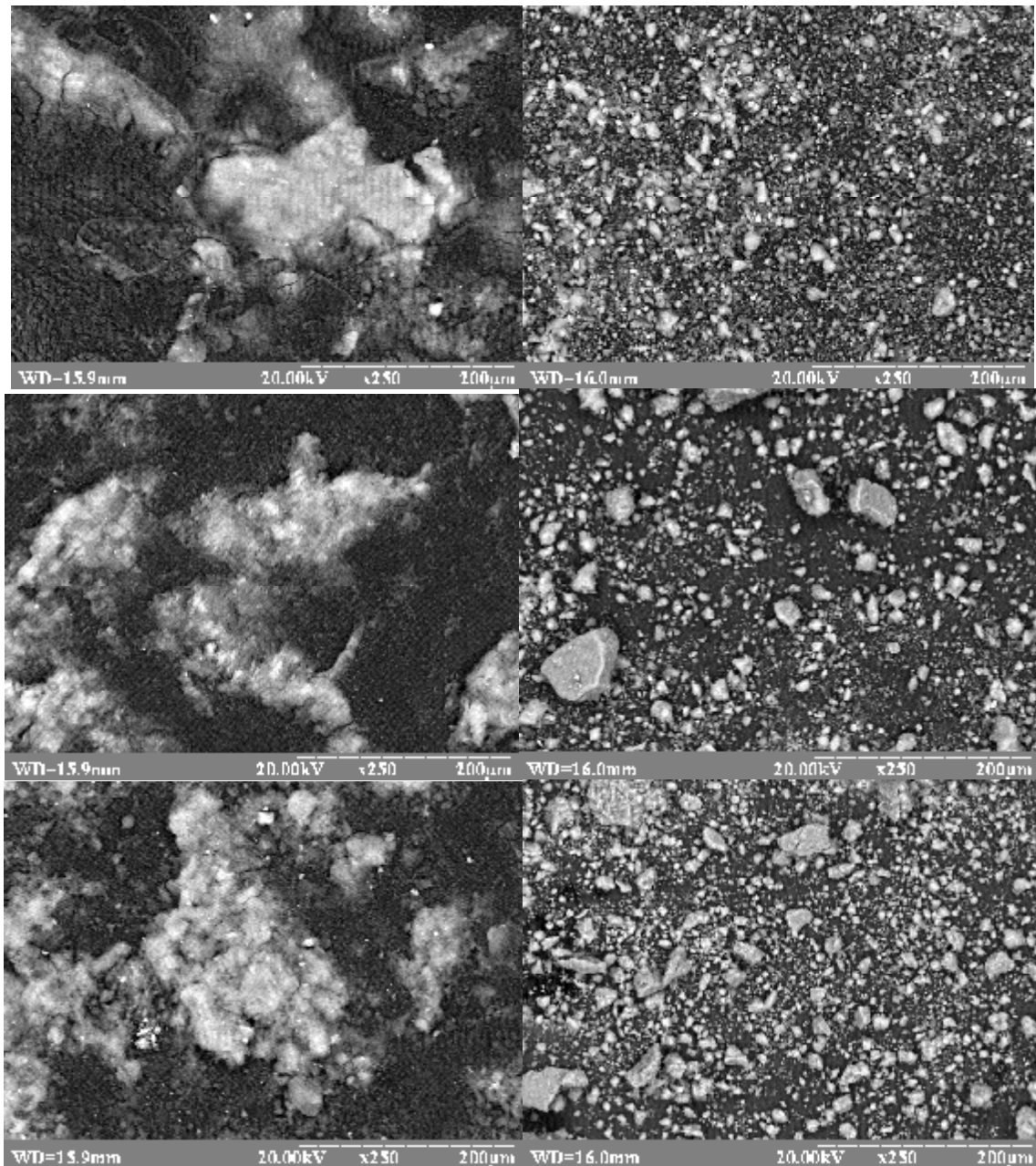


Рис. 1. СЕМ зображення нанокompозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до та після механоактивації, при збільшенні в $\times 250$ разів: (а)- $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,8 \text{ SiO}_2$; (г)- $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,8 \text{ SiO}_2 \text{ MXA}$; (б)- $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ SiO}_2$; (д)- $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ SiO}_2 \text{ MXA}$; (в)- $0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ SiO}_2$; (е)- $0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ SiO}_2 \text{ MXA}$;

$\pm 50\%$ для елементів з діапазоном масової частки від $0,1\%$ до 1% .

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$ та $\times 2500$.

II. Результати досліджень

При дослідженні зображень отриманих з допомогою скануючої електронної мікроскопії при збільшенні в 250 разів (рис. 1) видно, що звичайні суміші практично не відрізняються, окрім збільшення кількості світлих часточок оксиду алюмінію, згідно з проведеним точковим хімічним аналізом, який було проведено для всіх зразків і приведено результати для сумішей $0,2\text{Al}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$

до і після механоактивації (рис. 2 а, б, табл. 2). Це також узгоджується із загальним хімічним аналізом (табл. 1.), збільшується кількість алюмінію по відношенню до кремнію, які практично співпадають із розрахунковими при виготовленні звичайних сумішей. Оскільки оксиди алюмінію і кремнію мають велику питому поверхню, тому в звичайній суміші видно їх об'єднання в «хмари» (рис. 1 а, б, в). Тоді як, у механоактивованих композитів видно, що наночастинки об'єдналися в агломерати, з певною формою і розмірами (рис. 1, г, д, е). Також слід зазначити, що із збільшенням кількості Al_2O_3 в композитах, видно, що утворюються великі структуровані агломерати з чіткими краями, в яких одночасно присутні кремній і алюміній (рис. 2 б, табл. 2). Тому цікаво дослідити їх при великих збільшеннях, а також порівняти із зміною

Склад, метод отримання та загальний хімічний аналіз композитів

Об'єкти дослідження	Склад зразків, %	Метод синтезу	Хімічний аналіз			
			Al	Відносна похибка, %	Si	Відносна похибка, %
sa20z	20% Al ₂ O ₃ +80%SiO ₂	Звичайне змішування	17,3	5,6	78,7	4,4
sa20m	20% Al ₂ O ₃ +80%SiO ₂	Механо-активація	21,9	6,2	78,1	3,5
sa30z	30% Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	Звичайне змішування	27,8	6,8	72,2	4,8
sa30m	30% Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	Механо-активація	28,2	6,3	71,8	3,9
sa75z	75% Al ₂ O ₃ +25%SiO ₂	Звичайне змішування	74,1	4,8	25,9	9,8
sa75m	75% Al ₂ O ₃ +25%SiO ₂	Механо-активація	76,8	4,4	23,2	13,6
Відносна похибка	5%					

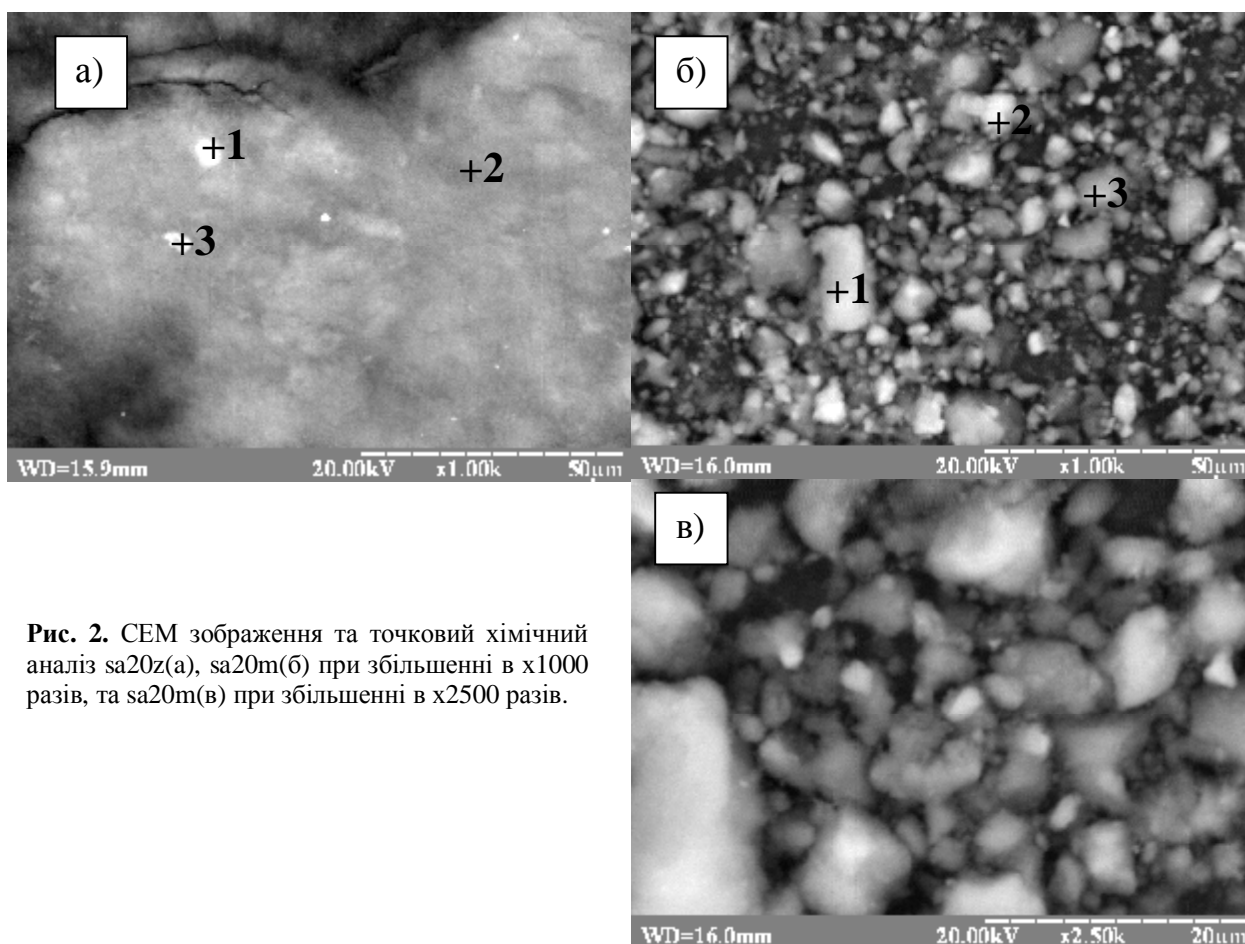


Рис. 2. СЕМ зображення та точковий хімічний аналіз sa20z(а), sa20m(б) при збільшенні в x1000 разів, та sa20m(в) при збільшенні в x2500 разів.

енергетичного розподілу валентних електронів.

При порівнянні зображень отриманих при збільшенні в 1000 раз звичайної суміші sa20z та після її механоактивації sa20m (рис.2, а, б) видно утворення суцільних агломератів з деякою різницею форми та розмірів. Із аналізу зображення механоактивованого sa30m (рис. 3, а) видно агломерати, розмір яких досягає 50 мкм. Також потрібно зауважити, що в sa30m агломерат є нашарованим із дрібних частинок оксидів алюмінію та кремнію, між якими є видимі границі поділу, це добре видно при збільшенні 2500 раз(рис. 3, б), тоді як в sa20m (рис. 2 в) їх не має. Таку різницю в

структурі можна пояснити різною заселеністю електронами валентних станів кисню.

Як видно із порівняння ОКa-смуг емісії (рис. 4), що в механоактивованого sa30m зростає заселеність електронів на Орл- слабозв'язуючих та незв'язуючих станах, про що свідчить розширення піка «b» в обидві сторони, по відношенню до звичайного композиту sa30z. Також, зменшення заселеності електронів на ковалентнозв'язуючих станах кисню в області енергій 520 – 524 eV, та зменшення заселеності електронів на незв'язуючих станах кремнію та алюмінію[10] призводить до збільшення іонності зв'язку в композиті. Однак більша

заселеність незв'язуючих станів в sa30m, при однаковій заселеності Орл- слабозв'язуючих станів, призводить в ньому до більшого заряду кисню ніж в

sa20m, що спричиняє посилення іонності зв'язку при збільшенні вмісту оксиду алюмінію. Очевидно, що це приводить до утворення нашарованих агломератів в

Таблиця 2

Точковий хімічний склад суміші $0,2Al_2O_3+0,8SiO_2$ до і після механоактивації (рис. 2 а, б)

Об'єкт дослідження	Точка	Si, %	Відносна похибка, %	Al, %	Відносна похибка, %
sa20z	1	31,2	24,2	68,8	4,4
	2	91,3	6,3	8,7	11,8
	3	25,7	4,9	74,3	5,8
sa20m	1	75,2	5,9	24,8	6,3
	2	83,2	5,2	16,8	7,8
	3	90,9	4,8	9,1	10,6

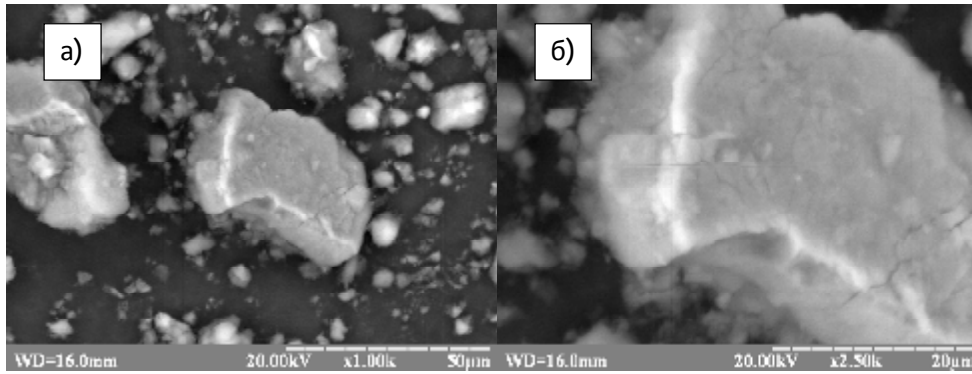


Рис. 3. СЕМ зображення механоактивованого sa30m, а- збільшення в x1000 раз, б- збільшення в x2500 разів.

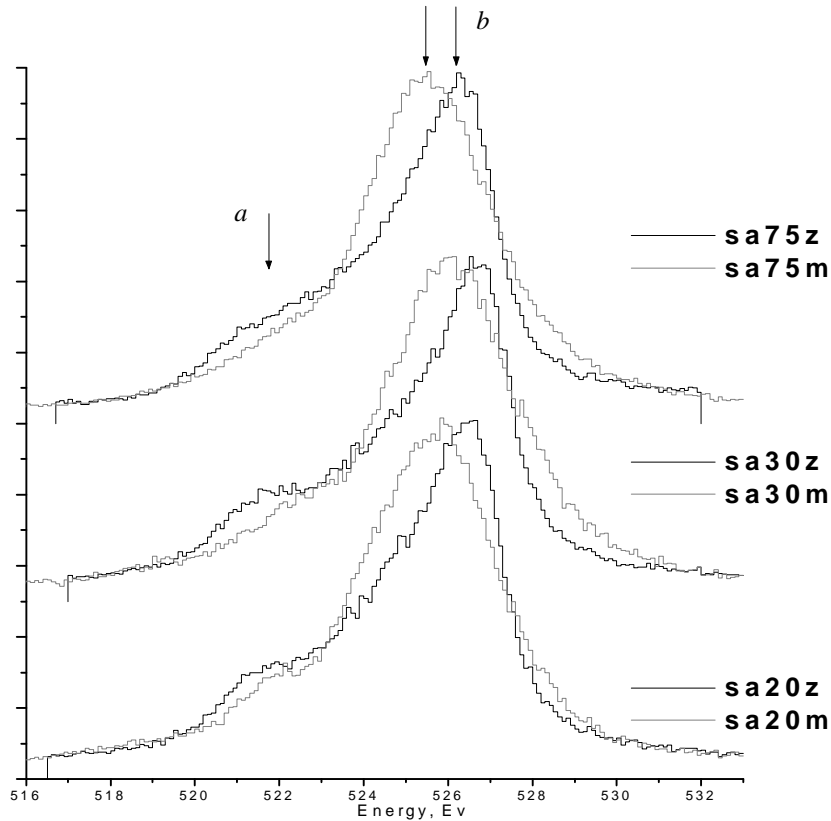


Рис. 4. Порівняння ОКа-смуг емісії співставлених до однакової пікової інтенсивності отриманих від звичайних та механоактивованих композитів з різним співвідношенням компонент.

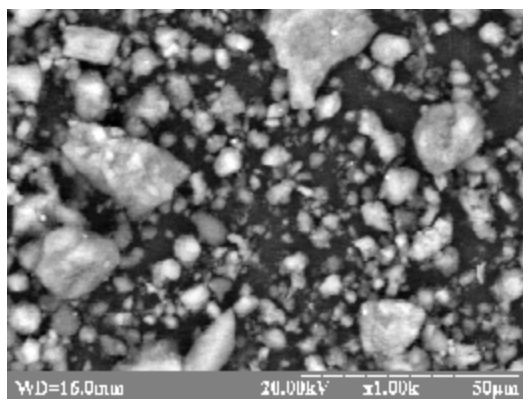


Рис. 5. СЕМ зображення механоактивованого композиту sa75m при збільшенні x1000 разів.

тому числі і великих розмірів.

Така ж ситуація спостерігається і в sa75m (рис. 5), що великі агломерати є нашаровані із більш дрібних частинок. Слід зауважити, що розмір утворених частин є дещо менший, як sa30m. Це пов'язано з тим, що в sa75m після механоактивації заселеність електронів на ковалентнозв'язуючих станах, в області енергій 520 – 524 еВ (рис. 4), зменшується дещо менше ніж sa30m в порівнянні із звичайними сумішами, а також менший зростання

заселеності на незв'язуючих Ор-рівнях в області енергій 527 - 531 еВ. Що свідчить про зменшення іонності зв'язку між частинками в даному композиті.

Висновки

Таким чином з описаного вище видно, що міжатомна взаємодія між наночастинками в наслідок механоактивації істотно залежить від співвідношення компонент в суміші. Це відображається як на зміні енергетичного розподілу валентних електронів, так і на морфології агломератів утворених в наслідок механообробки.

Ільків В.Я. - м.н.с., асистент кафедри матеріалознавства та термічної обробки;
Зауличний Я.В. - д.ф.м.н., проф., завідувач кафедри матеріалознавства та термічної обробки;
Яворський Ю.В. - м.н.с., аспірант кафедри матеріалознавства та термічної обробки;
Зарко В.І. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Карпець М.В. - д.ф.м.н., професор, провідний науковий співробітник;
Дудка О.І. - к.т.н., заступник декана Інженерно-фізичного факультету з виховної роботи.

- [1] Mohammad Arshadi, Mehran Ghiaci, and Antonio Gil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(24), 13628, (2011).
- [2] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E., *Mater. Lett.*, 10, 175, (1990).
- [3] Y. Matsumoto, K. Mita, K. hashimoto, T. Tokoroyama, *Appl. Catal. A-general*, 131, L1, (1995).
- [4] F. Garcia-Ochoa, A. Santos, *AICHE J.*, 41, 286,(1995).
- [5] Jack M Miller, L. Jhansi Lakshmi, *Applied Catalysis A: General*, 190, 1–2, 197, (2000).
- [6] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta, *Catalysis Today*, 130, 2–4, 345, (2008).
- [7] Lifeng Zhang, Wei Li, Jie Liu, Cuili Guo, Yiping Wang, Jinli Zhang *Fuel*, 88, 3, 511, (2009).
- [8] O.O. Foja, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Mironjuk, T.V. Gergel', V.L. Cheljadin, *Fizika i himija tverdogo tila*, 9, 767, (2008).
- [9] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, *Chem. Phys. Technol. Surf.* 5, 136 (2014).
- [10] V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy ,V.I.Zarko ,E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 403, 30 (2014).

Ya.V. Zaulychnyy¹, V.Ya. Ilkiv¹, Y.V. Yavorskyi¹, O.I. Dudka¹,
 V.I. Zarko², M.V. Karpetz³

Morphology and Energy Distribution of the Valence Electrons After Mechanochemical Activation SiO₂/Al₂O₃

¹*Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, born1987@ukr.net.*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, vzarko@ukr.net.*

³*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhynivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine.*

The analysis of morphological characteristics of nanoscale structures x-Al₂O₃ + y-SiO₂ (x = 0,2; 0,3; 0,75; y = 0,8; 0,7; 0,25) before and after mechanical activation is hold. During the investigation of spot chemical composition is was revealed that as the consequence of mechanical activation in the structure of composites agglomerates are formed where nanoparticles of silicon and aluminum oxides are present simultaneously. The changes of the structure of morphology are confirmed by the redistribution of valence Op-, Sis- та Alsd electrons mixtures as a result of mechanical activation.

Keywords: Al₂O₃, SiO₂, scanning electron microscopy, mechanical activation, pinpoint chemical analysis, electronic states.