

PACS numbers: 68.35.Dv, 68.55.Nq, 81.07.Bc, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 81.70.Jb, 82.80.Pv

## Вплив оксидів алюмінію та титану на формування поверхневого шару нанокompозитів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$

П. П. Горбик, В. М. Гунько, В. І. Зарко, О. О. Міщук, О. А. Співак

*Інститут хімії поверхні НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Методом електронної Оже-спектроскопії вивчено елементний склад поверхневого шару нанокompозитів  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ , одержаних методом пірогенної синтези. Встановлено закономірності залежності елементного складу й структури поверхневих шарів від концентрацій оксидів алюмінію і титану.

Element composition of a surface layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$  nanocomposites prepared by pyrogenic method is studied using the Auger electron spectroscopy method. Regularities in the dependence of element composition and structure of the surface layers on the content of alumina and titania are revealed.

Методом електронной Оже-спектроскопии изучен элементный состав поверхностного пласта нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ , полученных методом пирогенного синтеза. Установлены закономерности зависимости элементного состава и структуры поверхностных слоёв от концентрации оксидов алюминия и титана.

**Ключові слова:** нанокompозитна система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ , Оже-спектроскопія, оксид алюмінію, діоксид титану, структура поверхневого шару.

*(Отримано 25 листопада 2006 р.; після доопрацювання — 15 грудня 2007 р.)*

### 1. ВСТУП

Високодисперсні оксиди  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$  складаються з первинних наночастинок, які утворюють агрегати (< 1 мкм) і агломерати (> 1 мкм). Їх фізико-хімічні властивості суттєво залежать від хімічного складу та структури поверхневого шару. В роботах [1, 2] виявлено нелінійні залежності між поверхневими концентраціями атомів металів, адсорбці-

єю катіонів металів та загальним складом високодисперсних оксидів  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SA) та  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (ST). Показано наявність кореляції між кислотними властивостями поверхні наноконкомпозитів SA та концентраціями адсорбованих на поверхні SA катіонів металів [3, 4]. Разом з тим, результати досліджень двокомпонентних систем свідчать про наявність певного «антагонізму» між різними фазами оксидів під час формування поверхневого шару наночастинок, відмінностей в структурі поверхні і об'єму цих частинок [2]. Поверхнева структура трьохкомпонентних наноконкомпозитних систем раніше не вивчалася, що й обумовило актуальність цієї роботи.

Метою роботи є дослідження методом електронної Оже-спектроскопії елементного складу поверхневих шарів та вплив на їх структуру змін концентрації оксидів алюмінію та титану в пірогенних наноконкомпозитах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

## 2. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки наноконкомпозитів  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (AST) одержували методом пірогенної синтези із суміші хлоридів  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  та  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$  полум'ї (Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України). Характеристики зразків наведено в табл. 1.

Зразки досліджували методом електронної Оже-спектроскопії за допомогою Оже-мікрозонду JEOL JAMP-10S з обробкою диференціальних спектрів [5, 6]. Зважаючи на низьку електропровідність оксидів, наноконкомпозити попередньо препарували в матрицю індію, що дозволило досліджувати тонкі шари наноконкомпозитів на поверхні металу та використовувати досить високі енергії первинного пучка електронів [1, 2, 7]. Диференціальні Оже-спектри  $EdN(E) / dE$  реєстрували за наступних умов: енергія первинного електронного променя 5 кеВ, струм  $5 \cdot 10^{-7}$  А, діаметр променя 1 мкм,  $\Delta E / E = 0,7\%$ , амплітуда модуляції 4 еВ, крок 1 еВ. Концентрації елементів розра-

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики зразків наноконкомпозитів  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Номер зразка	Загальний вміст $\text{SiO}_2$ , мас. %	Загальний вміст $\text{TiO}_2$ , мас. %	Загальний вміст $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. %	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$
1	100	0	0	312
2	28	50	22	38
3	8	71	21	74
4	6	82	12	39
5	4	87	9	42
6	8	88	4	39
7	0	100	0	50
8	0	0	100	140

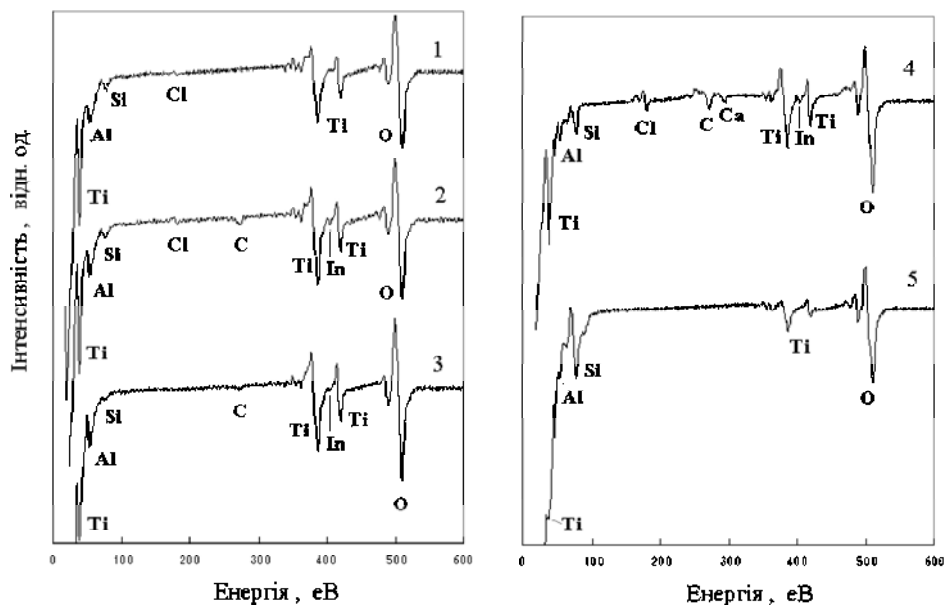
ховували, нормуючи амплітуди диференціальних спектральних ліній елементів за факторами їх відносної чутливості [6]. З метою зменшення впливу форми спектральної лінії кисню, зважаючи на її різну симетрію для різних наноконкомпозитів [1, 2, 7], під час розрахунку концентрацій елементів використовували негативну частину диференціальної лінії кисню  $I_-$  та, відповідно, відкоригований фактор відносної чутливості. З метою дослідження ближньої структури аніонної підґратниці приповерхневого шару наноконкомпозитів аналізували симетрію спектральної лінії кисню, розраховуючи критерій симетрії її форми  $s$ :

$$s = I_+ / I_- ,$$

де  $I_+$  та  $I_-$  — амплітуди позитивної і негативної частин диференціальної лінії кисню відповідно.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характерні Оже-спектри препаратів в матрицю індію зразків наноконкомпозитів наведено на рис. 1. Як правило, на спектрах реєструються лінії елементів: кремнію, алюмінію, титану, кисню, хлору,



**Рис. 1.** Диференціальні Оже-спектри препаратів наноконкомпозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ . Спектри пронумеровано в напрямку зростання об'ємної концентрації  $Al_2O_3$  для зразків згідно таблиці 1: 1 — 6; 2 — 5; 3 — 4; 4 — 3; 5 — 2.

ТАБЛИЦЯ 2. Елементний склад поверхневих шарів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ .

Номер зразка	Загальний вміст $TiO_2$ , мас. %	Загальний вміст $TiO_2+Al_2O_3$ , мас. %	Поверхнева концентрація елементів, ат. %					
			Si (Si-O)	Al	Ti	O	Cl	Ca
1	0	0	30,2	0	0	65,8	4,0	0
2	50	72	32,1	0,7	11,1	55,1	1,0	0
3	71	92	10,2	2,7	24,9	57,6	3,8	0,9
4	82	94	0,3	5,8	31,9	62,0	0	0
5	87	96	3,8	5,4	30,8	58,4	1,6	0
6	88	92	5,3	4,8	27,7	61,5	0,7	0
7	100	100	0	0	31,5	68,5	0	0
8	0	100	0	39,0	0	57,2	3,8	0

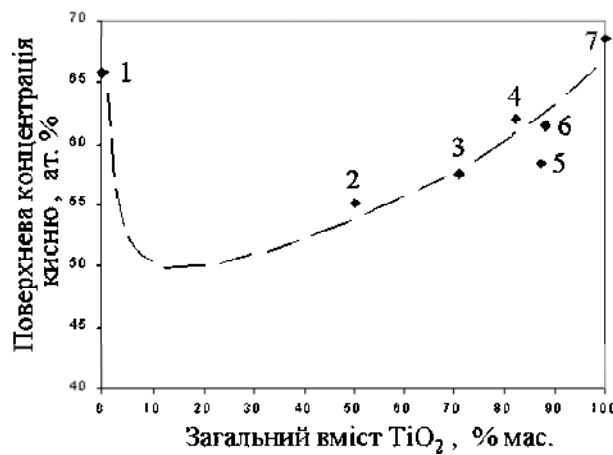
кальцію, індію та вуглецю. Потрібно відзначити, що для наноконкомпозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  одержано спектри з мінімальними інтенсивностями ліній, які відповідають елементам поверхні матриці In (лінії індію та вуглецю). Це стало можливим внаслідок відсутності заряду на досліджених зразках, який звичайно з'являється під впливом первинного пучка електронів, що, ймовірно, пояснюється електропровідністю діоксиду титану, які входять до складу систем AST. Це дозволило досліджувати зразки товщини, достатньої для ефективного екранування Оже-електронів поверхні металевої матриці.

Аналіз енергетичного положення  $L_{VV}$ -лінії кремнію свідчить, що в поверхневих шарах AST атоми кремнію знаходяться тільки в оксидних фазах. Тобто на всіх спектрах відсутня  $L_{VV}$ -лінія неокисненого кремнію (92 eV), що спостерігалась при малих концентраціях оксиду алюмінію в наноконкомпозитах  $SiO_2-Al_2O_3$  [1].

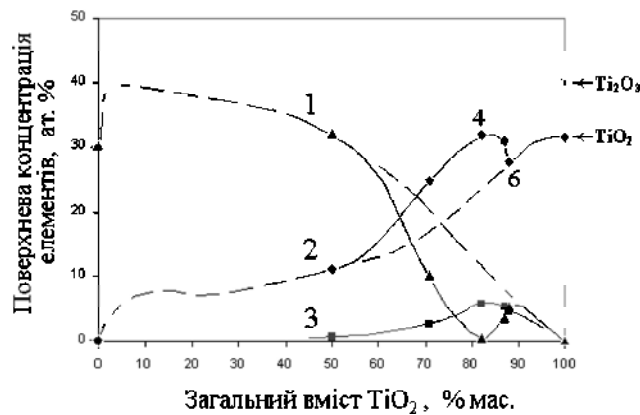
Спектри на рис. 1 свідчать про нелінійний розподіл компонентів поверхневого шару наноконкомпозитів внаслідок зміни вмісту оксиду алюмінію і титану. Розраховані з метою кількісного аналізу значення концентрацій елементів у поверхневих шарах досліджених зразків наведено в табл. 2.

Наведені табличні дані в порівнянні з результатами робіт [1, 2] дозволяють зробити висновок: взаємозв'язок між структурою поверхневого шару та об'єму наноконкомпозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  найкраще ілюструється залежностями концентрацій елементів від загального вмісту  $TiO_2$ .

Розглянемо закономірності формування аніонної підґратки поверхневого шару досліджених наноконкомпозитів (рис. 2). Загалом, на поверхні AST реєструється суттєво менша концентрація кисню, порівняно з пірогенним кремнеземом (зразок 1), або пірогенним діоксидом титану (зразок 7). Залежність концентрації кисню від концентрації діоксиду титану в структурі наноконкомпозиту AST подібна



**Рис. 2.** Залежність концентрації кисню в приповерхневих шарах нанокompозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  від загального вмісту діоксиду титану. Цифрами позначено номери зразків, яким відповідають точки залежності. Пунктиром наведено залежність, одержану в [2] для нанокompозитів  $SiO_2-TiO_2$ .



**Рис. 3.** Залежність концентрацій кремнію (1), титану (2) та алюмінію (3) в приповерхневих шарах нанокompозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  від загального вмісту діоксиду титану в структурі. Цифрами 4 і 6 позначено номери зразків, яким відповідають точки залежності. Пунктиром наведено залежності, одержані в [2] для нанокompозитів системи  $SiO_2-TiO_2$ .

відповідній нелінійній залежності для випадку двокомпонентної системи  $SiO_2-TiO_2$  [2].

Разом з тим, аналіз симетрії спектральної лінії кисню, значення критерію якої наведено в табл. 3, свідчить про зміну характеристик розсіяння Оже-електронів кисню в поверхневих шарах зразків 4-6. Для нанокompозитів  $SiO_2-TiO_2$ , в діапазоні об'ємних концентрацій

**ТАБЛИЦЯ 3.** Властивості аніонної підґратниці поверхневих шарів  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Номер зразка	Загальний вміст $\text{TiO}_2$ , мас. %	Відношення* концентрацій кисню та катіонів, $\text{O}/(\text{Ti} + \text{Al} + \text{Si})$	Симетричність диференціальної лінії кисню, $s = I_+/I_-$
1	0	2,18	0,39
2	50	1,25	0,62
3	71	1,53	0,63
4	82	1,63	0,74
5	87	1,46	0,77
6	88	1,62	0,78
7	100	2,17	0,65
8	0	1,47	0,81

\*Розраховано за даними табл. 2.

**ТАБЛИЦЯ 4.** Розрахунок мольних концентрацій в структурній суміші оксидів на поверхні наноконкомпозитів  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

№ зразка	Загальний вміст $\text{TiO}_2$ , мас. %	$k$ (для оксидів Si)	$m$ (для оксидів Ti)	$n$ (для оксидів Al)
$k\text{SiO} + m\text{TiO}_2 + n\text{Al}_2\text{O}_3$				
2	50	0,647	0,335	0,018
$k\text{SiO}_2 + m\text{Ti}_2\text{O}_3 + n\text{Al}_2\text{O}_3$				
3	71	0,307	0,625	0,068
4	82	0,010	0,838	0,152
5	87	0,112	0,756	0,132
6	88	0,164	0,713	0,123

$\text{TiO}_2$  від 65 до 95 мас. %, критерій симетрії лінії кисню  $s$  не перебільшував значення 0,6. З іншого боку, в поверхневих шарах зразків 2–6  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  максимальне значення критерію  $s$  знаходиться в межах 0,74–0,78 і корелює із максимальною концентрацією атомів алюмінію (табл. 2 і 3) внаслідок іншого співвідношення  $\text{O}/\text{Al}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ніж  $\text{O}/\text{M}$  в  $\text{TiO}_2$  чи  $\text{SiO}_2$ .

Значно сильніше вплив оксиду алюмінію виявляється на формуванні катіонної підсистеми поверхневого шару наноконкомпозитів AST. Залежність концентрацій катіонів у поверхневих шарах наноконкомпозитів від загального вмісту діоксиду титану в структурі наведено на рис. 3.

Можна зробити висновок, що порівняно з наноконкомпозитами  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  поява алюмінію в високодисперсних системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  призводить до суттєвого зменшення концентрації атомів кремнію на поверхні системи AST та відповідного збільшення кон-

центрації атомів титану. З врахуванням цієї закономірності та зміни значення критерію  $s$  (табл. 3) незалежність концентрації кисню від присутності катіону алюмінію, що проявилася на рис. 2, вимагає окремого дослідження.

Розрахунок стехіометрії оксидів за даними табл. 2 для випадку, наприклад, зразка 4, для якого зареєстрована мінімальна поверхнева концентрація атомів кремнію, дозволяє зробити висновок, що компонентний склад його приповерхневого шару неможливо охарактеризувати сумішшю оксидів  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$  навіть з врахуванням похибки експерименту. Для цього концентрація атомів кисню має бути на 20% вищою від значення, вказаного в табл. 2. Водночас, стехіометрія поверхневого шару зразка 4 добре відповідає структурі:  $0,84Ti_2O_3 + 0,16Al_2O_3$ . Розрахунки підтверджують, що врахування стехіометрії сесквіоксиду титану  $Ti_2O_3$  на відміну від стехіометрії  $TiO_2$  дозволяє задовільно охарактеризувати також компонентний склад поверхневого шару інших зразків наноккомпозитів системи  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ . Значення структурних коефіцієнтів для досліджених зразків наноккомпозитів  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  наведені в табл. 4.

Про можливість формування в поверхневих шарах трикомпонентних наноккомпозитів структурної суміші оксидів  $kSiO_2 + mTi_2O_3 + nAl_2O_3$  свідчить і сильно завищена концентрація атомів титану порівняно з її значенням для випадку наноккомпозитів ST. Це, зокрема, дозволяє екстраполювати криву залежності поверхневої концентрації атомів титану на рис. 3 до значення 40 ат.%, що відповідає концентрації атомів титану в структурі сесквіоксиду  $Ti_2O_3$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

Виявлено нелінійний розподіл елементного складу поверхневих шарів наноккомпозитів системи  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , одержаних методом пірогенної синтези, під впливом оксиду алюмінію в їх структурі. Встановлена кореляція між елементним складом на поверхні та в об'ємі для цієї системи наноккомпозитів є подібною для випадку наноккомпозитів  $SiO_2-TiO_2$ . Відмінності поверхневої структури трьохкомпонентних наноккомпозитів порівняно з двокомпонентними пов'язані з суттєвим впливом поверхневої концентрації атомів алюмінію на елементний склад та структуру поверхневого шару  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ .

Показано, що:

- в діапазоні загального вмісту оксиду алюмінію в наноккомпозитах системи  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  від 0 до 22 мас.% концентрація його атомів на поверхні наноккомпозитів проходить через максимум;
- збільшення поверхневої концентрації атомів алюмінію корелює зі збільшенням поверхневої концентрації титану та зменшенням відносної концентрації кремнію;
- збільшення поверхневої концентрації атомів алюмінію до 6

ат. % сприяє майже повному витісненню атомів кремнію з поверхні нанокompозиту, а також сприяє суттєвому збільшенню (на 35–40% в максимумі порівняно з нанокompозитами системи  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ) поверхневої концентрації атомів титану;

— для концентрації атомів алюмінію на поверхні, що перевищують 2 ат. %, виявлено формування, в порівнянні з нанокompозитами  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , нової поверхневої структурної суміші, що вміщує сесквіоксид титану:  $k\text{SiO}_2 + m\text{Ti}_2\text{O}_3 + n\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. П. П. Горбик, В. М. Гунько, В. І. Зарко и др., *Доповіді НАН України*, № 11: 150 (2004).
2. П. П. Горбик, В. М. Гунько, В. І. Зарко та ін., *Доповіді НАН України*, № 1: 143 (2007).
3. V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, V. V. Turov et al., *Langmuir*, **15**, No. 18: 5694 (1999).
4. В. І. Зарко, *Химия поверхности кремнезема* (Ред. А. А. Чуйко) (Київ: ИПФ УкрИНТЭИ: 2001), т. 1, ч. 1, с. 664.
5. О. А. Mishchuk, *Book of Abstracts of EMAS 2003 8<sup>th</sup> European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis (Chiclana de la Frontera (Cadiz), Spain, May 18–22, 2003)* (Cadiz: 2003), p. 318.
6. Th. Wirth. *Surface and Interface Analysis*, **18**, No. 1: 3 (1992).
7. В. Ш. Иванов, И. А. Брытов, В. В. Кораблев и др. *Атлас оже-спектров химических элементов и их соединений: Деп. рукоп. № 6359-B86* (Москва: ЦИОНТ ПИК ВИНТИ: 1986).