

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.015;544.015.4;544.7

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
ОКСИСИЛАНАМИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО
СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ
ПРИ ОТЖИГЕ ДО 1200°C

© 2023 г. А. Н. Ходан^{1, 2, *}, А. В. Быков³, М. Р. Киселев¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 199071 Россия

²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Интернациональная ул., 33, Тамбов, 390000 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anatole.khodan@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 04.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Методами термического анализа исследованы изменения состава и физико-химических свойств пористых монолитных 3D наноструктур оксигидроксидов алюминия (ПМОА) химически модифицированных в парах метилтриметоксисилана. Определены условия формирования и состав кремнийорганических соединений на поверхности ПМОА, подтверждена высокая степень гидролиза (91%) алкокси-групп модификатора при хемоадсорбции. Исследована зависимость состава пористой нанокompозитной структуры $Al_2O_3-SiO_2$ от условий химической и термической обработки. Описано общее изменение химического состава нанокompозита при использовании разного времени отжига в диапазоне от 100 до 1200°C.

Ключевые слова: наноматериал, 3D наноструктура, оксигидроксиды алюминия, химическая модификация поверхности, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044185623700195, **EDN:** SYSYRH

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры, физических и химических свойств пористых сред и 3D нанокompозитов является важной задачей развития современного материаловедения. Свойства нанокompозитных сред могут значительно отличаться, как от объемных материалов, так и свойств отдельных наночастиц, формирующих нанокompозитный материал, что открывает новые возможности для создания материалов с диэлектрическими, магнитными и оптическими характеристиками, зависящими от степени упорядоченности, размера, формы, химического и фазового состава наночастиц [1]. Особо следует отметить, что развитие технологии новых наноматериалов и нанокompозитов на основе пористых структур открывает дополнительные возможности для создания оптических сред с контролируруемыми свойствами для диапазона ТГц.

В работе исследовались 3D наноматериалы, полученные с помощью оригинальной лабора-

торной технологии [2–4], обеспечивающей синтез монолитных высокопористых структур, представляющих собой пространственную 3D сетку из нанофибрилл оксигидроксида алюминия диаметром 6 ± 2 нм и средней длиной 100–300 нм. Высокопористые монолитные блоки материала на основе наноструктурированных оксигидроксидов алюминия (ПМОА), синтезируемые в настоящее время, имеют объем до 1 дм³, постоянную площадь поперечного сечения, которая определяется размерами и формой пластины металлического Al, а высота зависит от времени синтеза: при комнатной температуре скорость роста ПМОА составляет ≈ 1 см/ч. По физико-химическим свойствам материалы ПМОА очень близки к аэрогелям, однако принципиально отличаются способом получения: одностадийный процесс окисления поверхности жидкометаллического сплава, содержащего алюминий, при комнатной температуре во влажной воздушной атмосфере. Материалы ПМОА сохраняют монолитность при отжиге вплоть до 1700°C и выше, но

линейные размеры образцов изотропно уменьшаются и их физические свойства существенно изменяются: плотность от ≈ 0.02 до ≤ 3 г/см³, открытая пористость от 99.3 до 25%, удельная площадь поверхности от 300 до 1 м²/г, и фазовый состав от аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до γ -, θ - и α - Al_2O_3 [2–6].

Особо следует отметить, что перспективы использования материалов на основе ПМОА для оптики ТГц связываются, прежде всего, с возможностью оптимизации такого важного параметра как комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Контроль параметров 3D структуры и изменение химического состава ПМОА позволяет изменять диэлектрические, магнитные и оптические свойства. Высокая и полностью открытая пористость материалов ПМОА дает возможность химически модифицировать, как поверхность наноприлл, так и заполнять наночастицами свободное пространство в 3D наноструктуре, используя жидкие и газообразные среды [7–12]. Обработка поверхности наноприлл кремнийорганическими соединениями: тетраэтоксисиланом (ТЭОС), триметилэтоксисиланом (ТМЭС) и метилтриметоксисиланом (МТМС) с последующим отжигом до 450°C является простым и эффективным способом осаждения тонкого слоя SiO_2 на поверхности наноприлл [9–12]. Наличие даже мономолекулярного слоя SiO_2 оказывает заметное влияние на диффузионный массоперенос в поверхностном слое наноприлл композита ПМОА- SiO_2 , что при отжиге до температур $\leq 800^\circ\text{C}$ приводит к существенному различию в свойствах исходного и модифицированного наноматериала, а именно: параметры 3D структуры и объемная плотность, морфология наноприлл и кинетика фазового перехода аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в γ - фазу Al_2O_3 [11, 12].

Материалы ПМОА сохраняют монолитность при отжиге вплоть до 1700°C и выше, но линейные размеры образцов изотропно уменьшаются и существенно изменяются их физические свойства: плотность от ≈ 0.02 до ≤ 3 г/см³, открытая пористость от 99.3 до 25%, удельная площадь поверхности от 300 до 1 м²/г, структурно-фазовое состояние от аморфного оксигидроксида $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 3.4$ –4.6, до кристаллических оксидов γ -, θ - и α - Al_2O_3 [2–6].

Данная работа посвящена исследованию влияния времени обработки в парах МТМС на химический состав и эволюцию параметров структуры нанокompозитов ПМОА- SiO_2 (далее ПМОА-М) при термической обработке до 1200°C. Особое внимание уделялось содержанию воды в наноматериалах, как основного фактора, обуславливающего потери в ТГц диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные образцы ПМОА выращивались на поверхности тонкого слоя ртути, порядка нескольких мкм, нанесенной на поверхности пластины Al толщиной 0.5 мм. Образцы выращивались в климатической камере с контролируемой воздушной атмосферой при постоянной температуре 25°C и влажности 70%. В этих условиях формирование и рост монолитной 3D наноструктуры происходит строго нормально к поверхности Al пластины и скорость роста ПМОА составляет ~ 1 см/ч [2–4].

Химическая модификация поверхности образцов ПМОА проводилась при комнатной температуре в насыщающих парах МТМС, время обработки составляло 2, 3, 4 и 7 ч. Как исходные образцы ПМОА, так и образцы ПМОА-М с временем обработки 4ч в парах МТМС, отжигались в муфельной печи при фиксированных температурах в диапазоне от 100 до 1200°C течение 4 ч. После каждого этапа обработки образцы ПМОА и ПМОА-М взвешивались, измерялись их линейные размеры и оценивалось изменение массы и объемная плотность.

Исследования образцов ПМОА и ПМОА-М проводились методами термического анализа (ТА) в динамическом и модуляционном режимах в среде аргона на приборах DSC-Q100 и TGA-Q500 (TA Instruments, США), а также в атмосфере азота на приборе TGA-Q50 (TA Instruments, США), оборудованного ИК-Фурье спектрометром Nicolet iS 10 (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая обработка образцов ПМОА и ПМОА-М приводит к изотропному уменьшению их линейных размеров, увеличивается объемная плотность, и структурно-фазовое состояние материала фибрилл изменяется от аморфного до кристаллического. С увеличением плотности возрастает и их механическая прочность.

Термограмма не обработанного ПМОА приведена на рис. 1. Кривая потери массы имеет два характерных участка: низкотемпературный, от ~ 20 до 250°C, на котором потери составляют до $\sim 30\%$, и высокотемпературный, от 250 до 700°C, где максимальная потеря массы образца не превышает 15%. В ранее опубликованных работах [4, 6], общий состав ПМОА оценивался как $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.6$ –4.2. Для образца ПМОА, выращенного при 25°C и влажности 70%, нами была получена величина параметра $n = 3.59 \pm 0.3$.

На рис. 1 также представлены термограммы образцов ПМОА-М(X) прошедших химическую обработку в парах МТМС, где X – продолжительность обработки в часах. Из сравнения кривых потерь массы следует, что основное различие

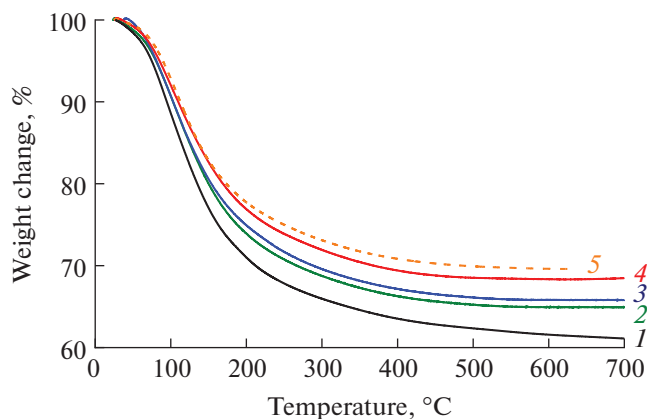


Рис. 1. Результаты ТГА исследований образцов: 1 – ПМОА; 2 – ПМОА-М(2); 3 – ПМОА-М(3); 4 – ПМОА-М(4); 5 – ПМОА-М(7).

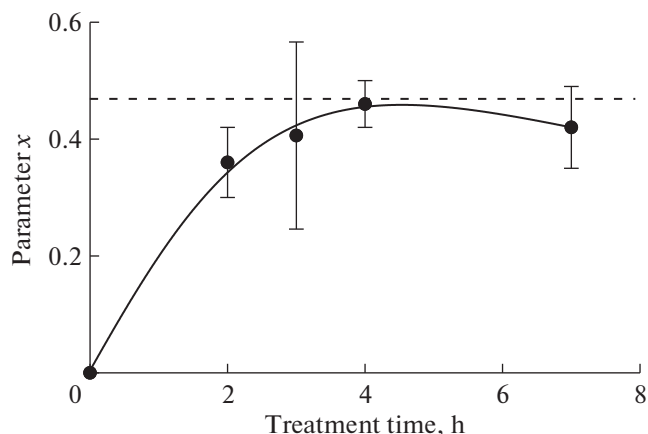
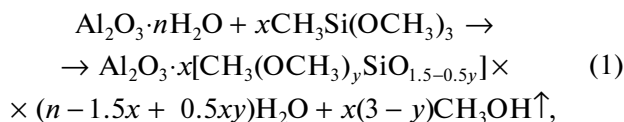


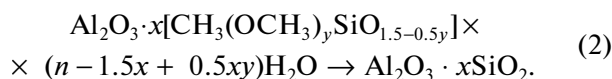
Рис. 2. Зависимость параметра x , определяющего содержание Si в образцах НОАМ, от времени обработки парами МТМС.

между образцами ПМОА и ПМОА-М(X) наблюдается для относительной суммарной потери массы: чем дольше время выдержки в парах МТМС, тем меньше потери массы при отжиге, табл. 1. Из результатов, приведенных в табл. 1 и рис. 2, можно заключить: (1) обработка в парах МТМС при комнатной температуре приводит к увеличению массы образцов ПМОА, причем максимальное насыщение поверхности продуктами гидролиза достигается за 4 ч, и (2) процесс гидролиза МТМС идет за счет взаимодействия с гидроксильными группами и с адсорбированной водой на поверхности ПМОА – этот процесс уменьшает содержание воды в образцах, тем не менее, общая масса образцов ПМОА-М(X) возрастает за счет осаждения продуктов гидролиза, что можно описать уравнением реакции:



где: x – число молей МТМС, адсорбированных на поверхности, отнесенные к 1 молю Al_2O_3 ; y – средняя доля не гидролизованных метокси-групп в молекулах МТМС.

В процессе ТГА образцы ПМОА-М(X) подвергались нагреву до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$, что приводит к полному разложению продуктов гидролиза с образованием тонкого слоя SiO_2 на поверхности нанокompозитной структуры состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$:



Из ТГА данных и измерений относительных изменений массы при отжиге образцов ПМОА и ПМОА-М(X), были сделаны оценки параметров x и y в уравнении (1), табл. 1, что позволило сделать заключение о практически полном $\sim 91\%$ гидролизе метоксигрупп на поверхности, при этом мольное содержание Si в материале составляет от 15 до 25% на моль Al, рис. 2. Для сравнения, в работе [12] химическая модификация ПМОА проводилась с использованием ТЭОС, и были получены мольные соотношения Si/Al от 5 до 25%, в зависимости от времени обработки. Полученные одинаковые максимальные значения содержания Si свидетельствуют о корректности модели, описывающей насыщение поверхности ПМОА продуктами гидролиза.

Таблица 1. Результаты ТГА исследований образцов ПМОА-М(X) в температурном диапазоне 20–700°C, где: m/m_0 – относительное изменение массы образцов в результате обработки парами МТМС; Δm – относительное увеличение массы образцов, обработанных в парах МТМС; $\Delta \omega$ – относительная общая величина потерь массы при нагреве до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$

Образец	m/m_0	$\Delta m, \%$	$\Delta \omega, \%$	x	y
ПМОА	–	–	40.52	–	–
ПМОА-М(2)	1.0982	9.8208	35.08	0.36 ± 0.06	0.23 ± 0.14
ПМОА-М(3)	1.0990	9.8947	34.10	0.41 ± 0.16	0.25 ± 0.08
ПМОА-М(4)	1.1363	13.6313	31.64	0.46 ± 0.04	0.27 ± 0.09
ПМОА-М(7)	1.0888	8.8797	30.38	0.41 ± 0.07	0.16 ± 0.07

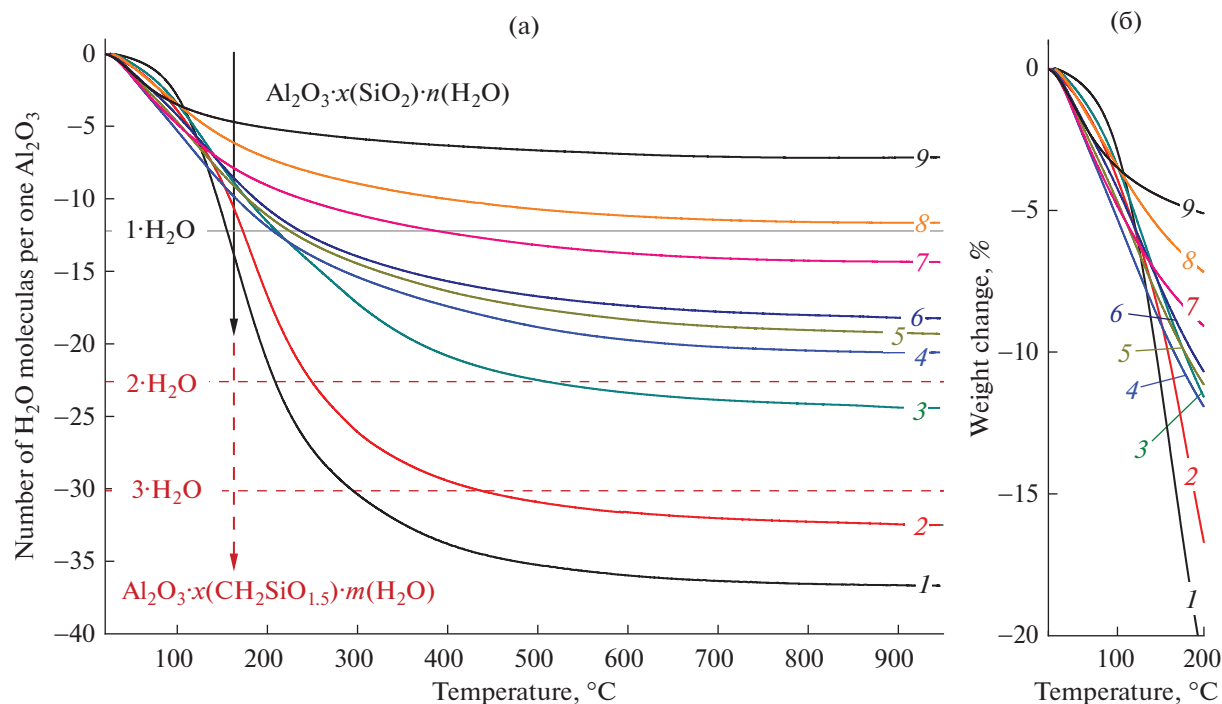


Рис. 3. Исследование влияния предварительного отжига на состав образцов ПМОА-М(4). (а) Изменение относительного содержания H₂O на молекулу Al₂O₃ после предварительного отжига при температуре T_h , приведен состав образцов после предварительного отжига, и m – количество молей H₂O на 1 моль Al₂O₃ после отжига до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$: 1 – ПМОА-М(4), без отжига, Al₂O₃·0.46[CH₃(CH₃O)_{0.27}SiO_{1.365}]·3.84H₂O; 2 – $T_h = 100^\circ\text{C}$, Al₂O₃·0.46[CH₃(CH₃O)_{0.17}SiO_{1.415}]·3.19H₂O; 3 – $T_h = 200^\circ\text{C}$, $m = 2.32$; 4 – $T_h = 380^\circ\text{C}$, $m = 1.87$; 5 – $T_h = 520^\circ\text{C}$, $m = 1.73$; 6 – $T_h = 650^\circ\text{C}$, $m = 1.66$; 7 – $T_h = 900^\circ\text{C}$, $m = 1.21$; 8 – $T_h = 1000^\circ\text{C}$, $m = 0.94$; 9 – $T_h = 1200^\circ\text{C}$, $m = 0.554$. (б) Термограммы в области низких температур 20–200°C; для образцов прошедших предварительный отжиг при $T_h \geq 380^\circ\text{C}$ хорошо заметно отличие хода кривых разложения осажденных продуктов до $T \sim 150^\circ\text{C}$.

Была сделана оценка доли поверхности, занимаемой адсорбатом в условиях близких к насыщению. Если исходить из предположения, что часть адсорбированных на поверхности молекул МТМС остаются не гидролизованными, а оставшая поверхность покрыта CH₃Si(O–)₃ – продуктом полного гидролиза МТМС, то оценка доли адсорбированных молекул МТМС не превышает 9%, а остатки полного гидролиза составляют 91%.

Для оценки площади, занимаемой одной молекулой МТМС, мы исходили из величины мольного объема молекулы 109.172 см³/моль, вычисленного с использованием программы Gaussian 09 и квантово-химического расчета оптимальной структуры и объема молекул. Площадь, которую занимает на поверхности адсорбированная молекула, оценивалась исходя из предположения о сферической формы молекулы. Такое допущение вполне оправдано, если учесть, что центральный атом Si в CH₃Si(O–)₃ находится в тетраэдрическом окружении. По занимаемой площади остаток CH₃Si(O–)₃ примерно соответствует размеру молекулы SiO₂ [13], которая в результате отжига остается на поверхности. Количественная оценка

слоя SiO₂ на поверхности 3D нанокompозита Al₂O₃–SiO₂ составила 0.97 ± 0.07 , то есть ≈ 1 монослой.

Необходимо заметить, что обработка ПМОА при температурах $T \geq 30^\circ\text{C}$ и высоких давлениях насыщающих паров МТМС может привести к образованию внутри монолита полостей размером до 1 мм, разрушающих однородность 3D структуры. Мы связываем это с образованием конденсата МТМС в объеме 3D структуры и на поверхности нанofибрилл, с последующим разрушением капиллярными силами.

Влияние предварительной термической обработки на изменения общего химического состава изучалось на образцах ПМОА-М(4), результаты представлены на рис. 3. Увеличение температуры предварительного отжига T_h приводит к снижению общей величины потерь массы образцов при $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$. Для описания эволюции химического состава образцов следует выделить два температурных диапазона предварительного отжига. Первый – низкотемпературный $T_h \leq 380^\circ\text{C}$. В этих условиях протекает полный гидролиз метоксигрупп, происходит частичное удаление свя-

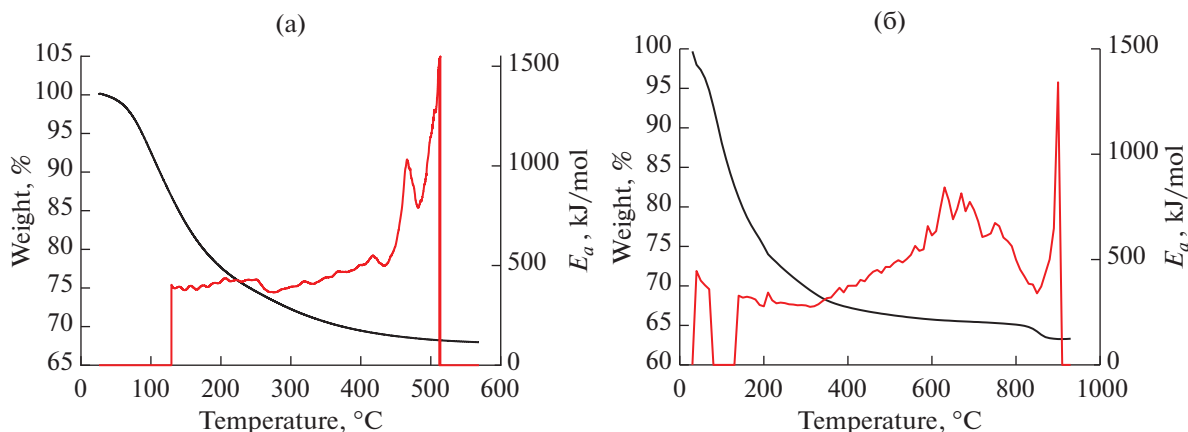
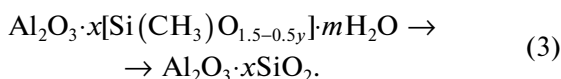


Рис. 4. ТГ и ДТГ – кривые, полученные в модуляционном режиме для образцов (а) НОАМ-4h, (б) НОА.

занной воды из наночастиц, но при этом на поверхности сохраняются метильные группы (CH_3-) и общий состав поверхностного слоя можно описать как: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1.5-0.5y}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m – количество молей H_2O на 1 моль Al_2O_3 . Количественные оценки параметра m для термограмм полученных при ТГА с $T_{\text{max}} = 700^\circ\text{C}$ приведены в подписи к рис. 3.

Высокотемпературный отжиг при температурах $T > 400^\circ\text{C}$ и выше удаляет всю адсорбированную воду, метильные группы окисляются и на поверхности формируется слой SiO_2 [14]. Нагрев до 800°C и выше снижает содержание структурной воды в наночастицах до $m < 0.1$ и начинается кристаллизация фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температурах выше 1200°C вся структурная вода полностью удаляется и формируется фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]:



Для установления последовательности стадий разложения осажденных продуктов были проведены измерения в модуляционном режиме. Оценивалась энергия активации (E_a) для различных стадий разложения [15]. Энергия активации для НОАМ-4h (рис. 4а) имеет плато на участке $100\text{--}440^\circ\text{C}$, соответствующее стадии разложения – удалению воды. Кроме того, в области $\sim 450^\circ\text{C}$ наблюдается пик, который свидетельствует о начале еще одной стадии, протекающей одновременно с предыдущей. Для образца НОАМ (рис. 4б) значимое отклонение от постоянного значения E_a начинается при $\sim 300^\circ\text{C}$. Далее зависимость имеет сложную форму, интерпретация которой затруднена. Но на кривой потери массы при $T \approx 850^\circ\text{C}$ присутствует ступень, соответствующая потере $\sim 1.5\%$ H_2O при фазовом переходе оксигидроксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]. Поскольку полученные результаты не позволяют полностью разделить

стадии фазовых переходов, то полученные численные значения энергии активации следует считать оценочными величинами.

При отжиге образцов НОА, НОАМ-2, НОАМ-3 и НОАМ-4 методами ИК-Фурье спектроскопии остатков органических продуктов разложения обнаружено не было. Это можно объяснить их небольшим содержанием, а также достаточно продолжительной стадией отжига в воздушной атмосфере. ИК-спектры исследованных образцов практически не отличаются, но на всех наблюдаются полосы, связанные с поглощением воды. Изменение интенсивностей полос по времени соответствует графику дифференциальных ТГ-кривых, свидетельствующих о выделении воды на протяжении всего процесса разложения (рис. 5).

Кривые ДСК при охлаждении до $T = -85^\circ\text{C}$ и обратном нагреве не показали переходов кристаллизации и плавления (рис. 6). При $T = -27^\circ\text{C}$ наблюдается изгиб кривой аналогичный переходу стеклования. Данный факт свидетельствует о связанном состоянии молекул воды в НОА и препятствующим кристаллизации (рис. 6).

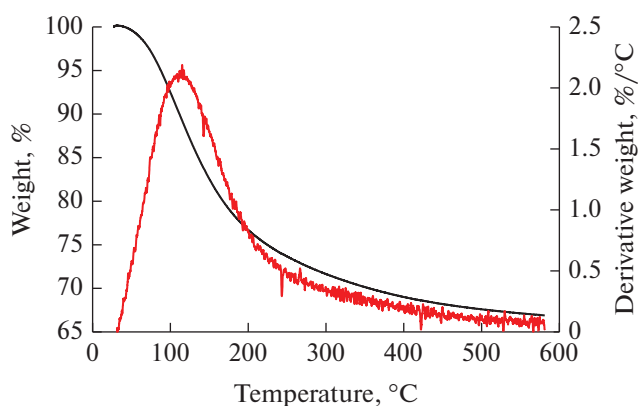


Рис. 5. Кривая ДТГ образца НОАМ-2h.

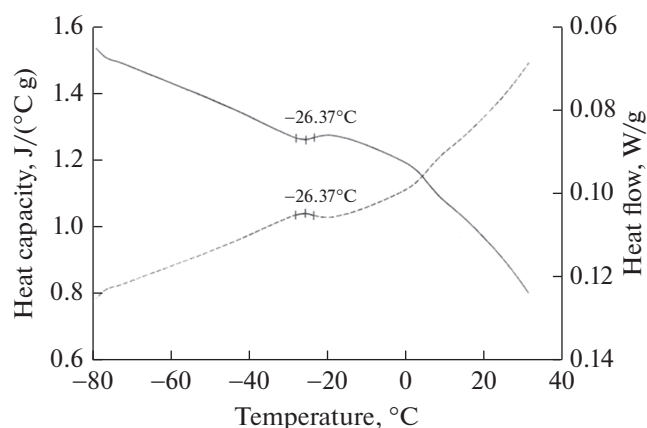


Рис. 6. Кривые ДТА охлаждения образца НОА и обратного нагревания; 1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения.

ВЫВОДЫ

В результате исследования нами установлена взаимосвязь в изменении состава и структурно-фазовых свойств наноструктурированного оксигидроксида алюминия при его модификации метилтриметоксисилана и термической обработке. Подтвержден общий состав образцов НОА – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.6$. Методом модуляционного ТГА обнаружена высокотемпературная стадия разложения материала, соответствующая фазовому переходу оксигидроксида алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установлена зависимость химического состава нанокompозитов НОА с продуктами обработки МТМС от времени выдерживания образцов НОА в парах. Для полного насыщения поверхности достаточно 4 ч, при этом происходит образование мономолекулярного слоя хемособрата. В результате взаимодействия с поверхностью гидролиз метокси-групп, характеризующийся степенью превращения равной 91%. Изучен состав образцов НОАМ после высоко- и низкотемпературного отжига при разных температурах.

Часть этой работы была выполнена в рамках проекта РФФ 22-23-01011 “Новые композитные материалы и защитные покрытия на основе 3D пористых структур корунда, заполненных вольфрамом или карбидами вольфрама, обладающие повышенной устойчивостью в газовых и плазменных потоках с высокой энергией”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. // *Physics Uspekhi*. 2007. V. 50. № 6. P. 595–612.
2. di Costanzo T., Fomkin A.A., Frappart C., Khodan A.N., Kuznetsov D.G., Mazerolles L., Michel D., Minaev A.A., Sinitsin V.A., Vignes J.-L. // *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453–454. P. 315–322.
3. Vignes J.-L., Frappart C., di Costanzo T., Rouchaud J.-C., Mazerolles L., Michel D. // *J. Mater. Sci*. 2008. V. 43. P. 1234–1240.
4. Khodan A., Nguyen T.H.N., Esaulkov M., Kiselev M. R., Amamra M., Vignes J.-L. and Kanaev A. // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. P. 194–204.
5. Karlash A. Yu., Skryshevsky V.A., Khodan A.N., Kanaev A.V., Gayvoronsky V.Ya. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 365108.
6. Khodan A.N., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Feoktystov A., Pipich V. // *J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. № 2. P. 296–305.
7. Martynov A.G., Bykov A.V., Gorbunova Yu.G., Khodan A.N., Tsvadze A.Yu // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. P. 185–191.
8. Yorov Kh.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E., Utochnikova V.V., Simonenko N.P., Beltiukov A.N., Petukhov D.I., Kanaev A., Ivanov V.K. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 293. P. 109804.
9. Bouslama M., Amamra M.C., Jia Z., Ben Amar M., Chhor K., Brinza O., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1884–1892.
10. Bouslama M., Amamra M.C., Brinza O., Tieng S., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2011. V. 402. № 1–2. P. 156–161.
11. Mukhin V.I., Khodan A.N., Nazarov M.M., Shkurinov A.P. // *Radiophysics and Quantum Electronics* 2012 V. 54. № 8–9. P. 591–599.
12. Khatim O., Nguyen T.H.N., Amamra M., Museur L., Khodan A.N., Kanaev A. // *Acta Mater.* 2014. V. 71. P. 108–116.
13. Katsuki F., Saguchi A., Takahashi W., Watanabe J. // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* 2002. V. 41. P. 4919–4923.
14. Inoue Y., Takai O. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1996. V. 5. P. 339–343.
15. Blaine B.L., Hahn B.K. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1998. V. 54. P. 695–704.